
Montage et Techniques Expérimentales

L'étude expérimentale d'un produit présentant une agglomération multi-échelle durant sa cristallisation permettra d'obtenir les résultats nécessaires à la validation d'un modèle d'agglomération multi-échelle. De ce fait les produits présentant ce type d'agglomération ont été recensés. Le choix a été basé sur les critères suivants :

1. avoir une cristallisation rapide (<1 jour , >1 heure),
2. présenter une structure multiple avec au minimum deux niveaux d'agglomération,
3. ne conduire qu'à une seule structure cristalline,
4. permettre l'observation des différents agglomérats au microscope électronique à balayage,
5. avoir une toxicité minimale,
6. être facilement détectable en solution,
7. présenter une relation entre la structure de l'agglomérat (porosité, taille, degré d'agglomération) et les propriétés du produit final (activité de surface, écoulement).

Le produit choisi a été le molybdate de strontium (SrMoO_4) car il possède le maximum de critères. Il répond aux six premiers.

Dans la section suivante, ce produit est décrit succinctement du point de vue de ses propriétés physiques et chimiques ainsi que les conditions nécessaires pour sa précipitation. Nous traiterons ensuite des moyens d'analyse disponibles pour les réactifs et produits sous forme liquide ou solide. Enfin, nous montrerons les résultats de quelques essais préliminaires, en particulier sur de possibles effets de mélange des réactifs.

3.1. Étude de la chimie du SrMoO_4

3.1.1. Propriétés des cristaux

Industriellement les oxydes de molybdène sont surtout utilisés comme catalyseurs, en métallurgie fine et comme précurseur pour préparer d'autres composés du molybdène, en particulier les molybdates [38].

Il y a essentiellement deux oxydes de molybdène correspondant aux degrés d'oxydation IV et VI : MoO_2 et MoO_3 . Cette prépondérance des degrés élevés est en rapport avec le remplissage des orbitales d, caractéristiques des premiers éléments de transition, qui entraîne une ionisation facile.

La coordinance de Mo est fonction de la formulation du molybdate considéré et pour une formule donnée, par exemple du type AMoO_4 , de la taille et de l'électronégativité du cation A [38]. Les métaux bivalents donnent seulement AMoO_4 et seuls les plus électropositifs forment aussi des polymolybdates. Ces composés ont des structures qui dépendent d'abord de la taille du cation.

Les composés du molybdate, avec des métaux alcalino-terreux, comme le SrMoO_4 ont une structure quadratique du type scheelite (CaWO_4) comme le montre la Figure 3.1 où les cations Sr^{2+} sont dans des polyèdres à 8 sommets formant des chaînes en zig-zag. Des tétraèdres MoO_4^{2-} non raccordés entre eux sont situés entre chaque paire de polyèdres.

Le groupe d'espace du SrMoO_4 est $I4_1/a$ avec les paramètres suivants: $a=5,394 \text{ \AA}$ et $c=12,017 \text{ \AA}$.

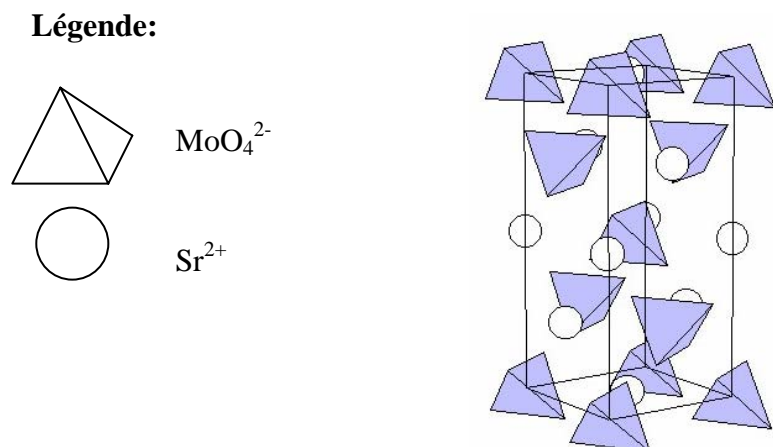


Figure 3.1-Représentation schématique de la structure cristalline du SrMoO_4 [39].

Sa masse volumique est égale à 4690 kg.m^{-3} [38].

Le molybdate de strontium excité par une lumière UV est luminescent avec une couleur bleu-violet [38].

La solubilité dans l'eau du molybdate de strontium à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est faible. Elle varie entre $0,12 \text{ mol.m}^{-3}$ et $0,87 \text{ mol.m}^{-3}$ suivant les auteurs [38]. Ce molybdate est très peu réactif du fait de la grande stabilité de son réseau cristallin : il s'avère peu soluble et peu thermolysable ; leurs propriétés chimiques ont été très peu étudiées [38].

La bonne stabilité des molybdates de strontium du point de vue chimique et thermique, leurs qualités mécaniques et optiques sous forme de monocristaux, en font une matrice de choix pour les lasers. Cette utilisation est cependant limitée par la forte bande d'absorption située dans la région $3000\text{-}4000 \text{ nm}$. Il peut aussi servir de pigment blanc pour des revêtements anticorrosion.

3.1.2. Synthèse du SrMoO_4

La synthèse du SrMoO_4 (selon Söhnel et Mullin) a été réalisée à partir du mélange dans une cuve agitée de 250 ml de deux solutions équimolaires de Na_2MoO_4 et de SrCl_2 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ selon la réaction suivante [40]:



Les concentrations initiales des réactifs SrMoO_4 utilisées varient entre 15 mol.m^{-3} et 70 mol.m^{-3} et les vitesses d'agitation entre 200 et 750 min^{-1} . Le temps total de synthèse est d'environ de 2 heures.

Le SrMoO_4 précipite sous forme de cristaux bien définis et compacts sans formation de complexes en solution [40]. Selon Söhnel et Mullin [40] la variation de la concentration initiale dans le domaine du rapport de sursaturation (C/C_{eq}) entre 10 et 38 n'a pas d'influence sur la morphologie des cristaux obtenus et il semble qu'aucun précurseur ne soit formé en solution [40].

Le temps d'induction a été déterminé visuellement en fonction de la sursaturation. Il varie entre 2 et 400 s [40]. Il cristallise dans une seule structure cristalline sans formation de phase amorphe. Les cristaux une fois formés s'agglomèrent rapidement.

À la fin du temps d'induction, les cristaux ont la forme de sphères (Figure 3.2 (a)), après 1 min la forme d'un ellipsoïde (Figure 3.2 (b)) et après 30 min les particules de forme ellipsoïdale sont agglomérées (Figure 3.2 (c)) [40].

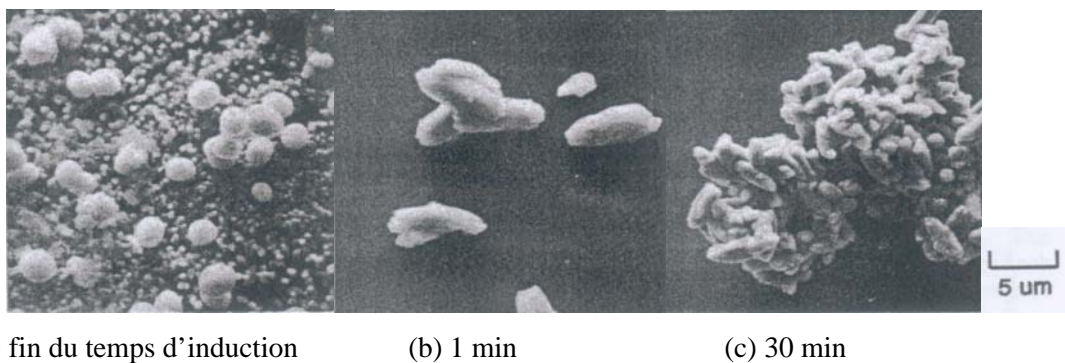


Figure 3.2 – Photos MEB du SrMoO_4 obtenues par Söhnel [40].

Les principales conclusions du travail de Söhnel et Mullin sont que l'augmentation de la concentration initiale conduit à une augmentation de la taille moyenne finale des agglomérats obtenus. L'augmentation de la vitesse d'agitation, par contre, diminue la taille moyenne finale des agglomérats. Le temps d'induction diminue aussi avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Les cristaux primaires de forme sphérique semblent continuer à croître même après agglomération [40].

La distribution granulométrique finale présente des particules avec des tailles comprises entre 10 et $100 \mu\text{m}$ [40].

3.2. Montage Expérimental

La mise au point du montage expérimental a été basée sur la précipitation réalisée par Söhnel et Mullin [40]. Le cristalliseur est en verre avec une capacité de 2 L et est équipé d'une double enveloppe et de quatre contre pales écartées de 90° . L'agitation de la suspension a été réalisée par un agitateur mécanique de

diamètre 50 mm (une turbine Rushton ou une hélice mixel TT) en acier inoxydable placé à partir du fond à 1/3 de la hauteur de la cuve , mises en rotation à l'aide d'un moteur Bioblock Scientific Digital 2000. L'énergie dissipée calculée pour l'hélice Mixel TT et la turbine Rushton varie entre 9×10^{-4} et $1,5 \text{ W.kg}^{-1}$ pour des vitesses d'agitation comprises entre 60 et 700 min^{-1} . Le nombre de Reynolds correspondant appartient à l'intervalle $[10^3 ; 10^6]$.

La vitesse minimale de mise en suspension N_{ms} a été calculée à partir de l'expression de Zwietering, Eq.3.2, avec une constante N_p égale à 6 pour la turbine Rushton et 0,7 pour l'hélice Mixel TT, avec un diamètre de particule d_p et une fraction volumique en solide ϕ_{vs} . g est l'accélération de la pesanteur, $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre le solide et le liquide, ν est la viscosité cinématique de la solution [41].

$$N_{ms} = N_p \frac{\nu^{0,1} d_p^{0,2}}{D_a^{0,85}} \left(\frac{g \Delta \rho}{\rho_l} \right)^{0,45} \left(100 \frac{\rho_s \phi_{vs}}{\rho_l (1 - \phi_{vs})} \right)^{0,13} \quad (3.2)$$

La vitesse minimale de mise en suspension dépend de la taille des particules et de la concentration particulaire. Au début de cette étude, la vitesse minimale de mise en suspension avait été fixée à 350 min^{-1} . Les résultats de l'étude paramétrique, montrés dans le chapitre 4, ont permis de déterminer les tailles des particules moyennes et maximales en fonction des concentrations initiales en réactifs. La Figure 3.3 montre l'évolution de la vitesse minimale de mise en suspension en fonction des tailles moyennes et maximales.

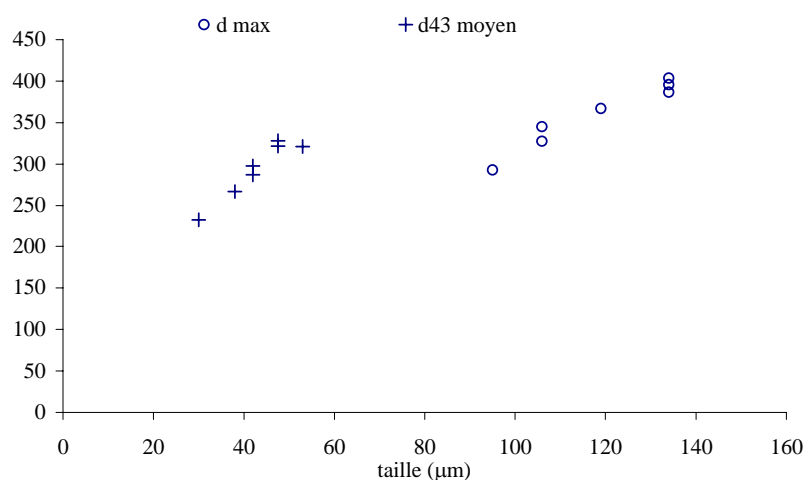


Figure 3.3 – Variation de la vitesse minimale de mise en suspension en fonction de la taille des particules pour le diamètre maximal et moyen des distributions PSD.

La Figure 3.3 montre que la vitesse minimale de mise en suspension pour le diamètre moyen obtenu maximal est égale à 350 min^{-1} , ce qui conforte le choix initial. Pour le diamètre maximal, la vitesse minimale de mise en suspension est égale à 400 min^{-1} . Les particules de diamètre maximal n'ont pas été observées sur les photos MEB car peu nombreuses.

Les grandeurs mesurées au cours du temps sont la conductivité, le pH et la température. Le schéma du dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure 3.4.

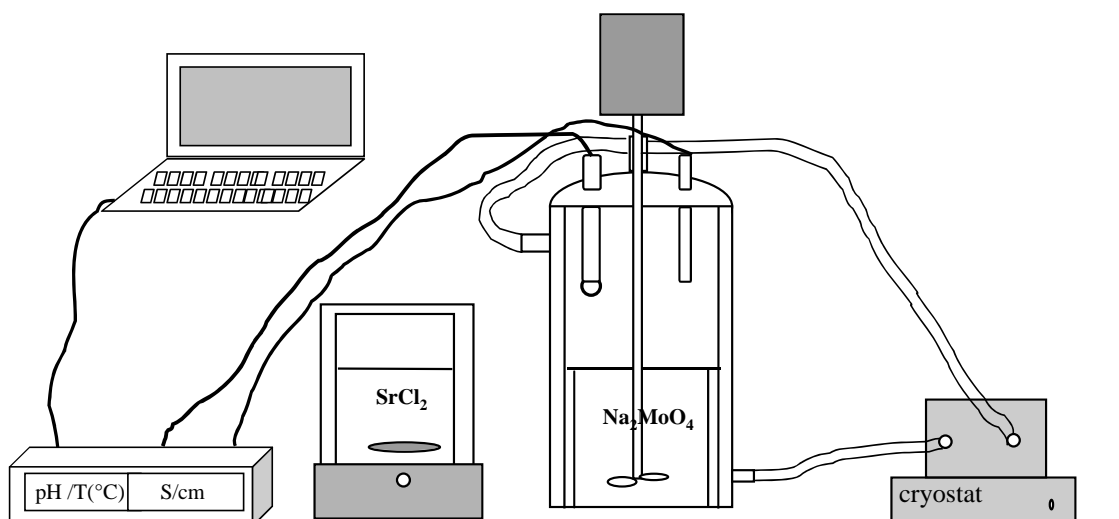


Figure 3.4-Schéma du dispositif expérimental.

En fin d'expérience, la suspension est filtrée et le solide récupéré est lavé à l'eau et ensuite séché à l'étuve à 40 °C (sous et sans vide).

3.2.1. Analyse de la solution au cours du temps

Les mesures de conductivité au cours du temps ont été réalisées par une sonde conductimétrique reliée à un conductimètre Consort 831 de Bioblock.

Il a été vérifié par mesures de conductivité, avec et sans solide que la poudre en suspension dans le cristallisoir n'interfère pas avec les mesures de conductivité ; le pourcentage maximal de solide dans la cuve est égal à 0,2 % en volume.

La conductivité en solution est une fonction des concentrations des ions en solution et de leur mobilité. À partir des mesures effectuées, il est possible de calculer les concentrations ioniques et d'en déduire la sursaturation et la fraction volumique en SrMoO_4 au cours du temps. Ce calcul sera décrit dans le paragraphe suivant.

3.2.1.1. Calcul des concentrations ioniques à partir de la conductivité

La loi empirique de Kohlrausch Eq.3.3 exprime la dépendance de la conductivité molaire d'un électrolyte en fonction de sa concentration dans des solutions diluées ($c < 0,1 \text{ M}$).

$$\Lambda = \Lambda^\circ - K\sqrt{c} \quad (3.3)$$

Cette loi peut être justifiée par une modélisation microscopique du transport en solution et par une approche thermodynamique.

La loi de Kohlrausch est la traduction de l'Eq.3.4 [42] où Λ_0 est la conductivité équivalente à dilution infinie en $\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$, μ est la viscosité dynamique, Na est le nombre d'Avogadro et z_1 et z_2 les charges des ions. a est le rayon de l'ion et k est calculée par l'Eq.3.7 .

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{F^2}{6\pi\mu Na} \left(|z_1| + |z_2| \right) \frac{k}{1+ka} \quad (3.4)$$

La conductivité équivalente à dilution infinie pour chaque électrolyte est l'addition de la conductivité équivalente de chaque ion λ_1° et λ_2° ($\Omega^{-1}\text{.cm}^2\text{.mol}^{-1}$) [42].

$$\Lambda_0 = \lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ \quad (3.5)$$

La théorie de la relaxation d'Onsager-Falkenhagen permet de modéliser les phénomènes de relaxation de l'atmosphère ionique due au mouvement de l'ion central et de son atmosphère sous l'effet du champ électrique à l'origine de la rupture de la symétrie sphérique. Celle-ci introduit un facteur correctif qui tient compte de cette déformation, Eq.3.6.

$$\Lambda = \left[\Lambda_0 - \frac{F^2}{6\pi\mu Na} \left(|z_1| + |z_2| \right) \frac{k}{1+ka} \right] \left(1 + \frac{\Delta x}{x} \right) \quad (3.6)$$

Les valeurs de k (m^{-1}) en fonction de la force ionique I (mol.m^{-3}) sont calculés par l'Eq.3.7 où ε est la constante diélectrique, et ε_0 la permittivité du vide :

$$k = \sqrt{\frac{2e^2 Na I}{\varepsilon_0 \varepsilon_d k T}} \quad (3.7)$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (3.8)$$

soit $I = 0.5(c_{Na^+} + c_{Cl^-} + 4c_{Sr^{2+}} + 4c_{MoO_4^{2-}}) = 0.5(2c_{NaCl} + 8c_{SrMoO_4}) = c_{NaCl} + 4c_{SrMoO_4}$ en conditions stoechiométriques [42].

La loi d'Onsager prend en compte l'effet de relaxation, $\Delta x/x$, sur la conductivité d'une solution très diluée d'un seul électrolyte composé par les ions 1 et 2 calculée par l'Eq.3.9 [42].

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{z_1 z_2 e^2}{12\pi\varepsilon_0 \varepsilon_d k T} \frac{q}{\sqrt{q} + 1} \frac{k}{1+ka} \frac{1}{(1-\sqrt{q})ka} \left(e^{ka(1-\sqrt{q})} - 1 \right) \quad (3.9)$$

$$\text{avec } q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ}{|z_1| \lambda_1^\circ + |z_2| \lambda_2^\circ} \quad (3.10)$$

Les constantes utilisées sont données dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Valeurs numériques utilisées dans le calcul de la concentration en SrMoO_4 .

F	96500	C
Na	$6,02 \times 10^{23}$	-
k_B	$1,38 \times 10^{-23}$	J/K
μ (eau, 25°C)	0,00089	Pa.s
e	$1,6 \times 10^{-19}$	C
a	$3,5 \times 10^{-10}$	m
ε_d (T)	78	-
ε_0 (T)	$1/\varepsilon_0 = 36\pi 10^9$	-

La conductivité totale d'une solution Λ composée de plusieurs électrolytes est obtenue par l'addition des conductivités de chaque espèce ionique en solution pondérées par les concentrations respectives [42]. On la présentera sous la forme suivante, où apparaissent les concentrations des électrolytes NaCl et SrMoO₄.

$$\chi = 2c_{SrMoO_4} \Lambda_{SrMoO_4} + c_{NaCl} \Lambda_{NaCl} \quad (3.11)$$

Avec :

$$\Lambda_{SrMoO_4} = \left[\lambda_{0,Sr^{2+}} + \lambda_{0,MoO_4^{2-}} - \frac{F^2}{6\pi\mu Na} \left(|z_{Sr^{2+}}| + |z_{MoO_4^{2-}}| \right) \frac{k}{1+ka} \right] \left(1 + \frac{\Delta x}{x} \right) \quad (3.12) \text{ avec } z_1=2 \text{ et } z_2=-2$$

$$\Lambda_{NaCl} = \left[\lambda_{0,Na^+} + \lambda_{0,Cl^-} - \frac{F^2}{6\pi\mu Na} \left(|z_{Na^+}| + |z_{Cl^-}| \right) \frac{k}{1+ka} \right] \left(1 + \frac{\Delta x}{x} \right) \quad (3.13) \text{ avec } z_1=1 \text{ et } z_2=-1$$

La conductivité équivalente à dilution infinie du molybdate de strontium est calculée à 25°C sachant que les conductivités équivalentes ioniques sont données dans le Tableau 3.2 à 25°C [43]:

Tableau 3.2 – Conductivités équivalentes à dilution infinie des ions présents en solution à 25°C.

	S.cm ² mol ⁻¹		S.cm ² mol ⁻¹
$\lambda^\circ(Sr^{2+})$	59,8	$\lambda^\circ(Na^+)$	50,08
$\lambda^\circ(MoO_4^{2-})$	74,5	$\lambda^\circ(Cl^-)$	76,31

Les conductivités équivalentes ioniques à dilution infinie sont données dans la littérature pour une température égale à 25°C. Les températures expérimentales peuvent être variables ; donc il faudra calculer le coefficient de correction de la conductivité pour les conductivités à températures différentes de 25°C. Le calcul pour une solution de molybdate de strontium est montré dans l'Annexe 3.1.

3.2.1.2. Méthode de calcul de la concentration en SrMoO₄

Les mesures de conductivité sont affectées de plusieurs erreurs (mesure de conductivité, pesée, calibration du conductimètre, conductivité initiale de l'eau). Une étude de la conductivité des solutions de NaCl en fonction de la concentration a été effectuée et le résultat permet de vérifier (voir Annexe 3.2) que la conductivité initiale expérimentale est toujours inférieure d'environ 10% à la conductivité calculée à partir des masses pesées.

Le calcul de la concentration du SrMoO₄ en fonction de la conductivité expérimentale a été réalisé à partir des équations de la section 3.2.1.1..

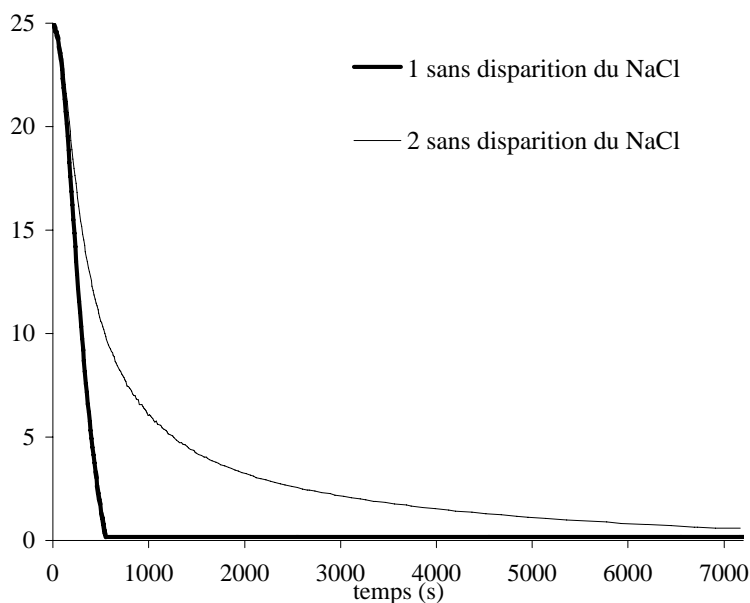


Figure 3.5 – Evolution de la concentration au cours du temps pour deux répétitions de la même précipitation (25 mol.m^{-3} , 350 min^{-1} , hélice Mixel TT, 25°C).

La Figure 3.5 montre le résultat du calcul de l'évolution de la concentration au cours du temps à partir des données de conductivité dans des conditions initiales identiques, en supposant que la quantité de NaCl en solution est conservée. Les courbes ne se superposent pas et la reproductibilité des expériences réalisées ne semble pas vérifiée.

Les mesures de conductivité expérimentale au point initial sont toujours inférieures à la conductivité calculée à partir des masses de réactifs introduits. Ceci peut être expliqué par un temps de délai entre le début de la précipitation (quelques secondes) et la première mesure de conductivité (environ 1 min après l'addition du deuxième réactif). Nous pouvons remarquer que les profils de concentration et les concentrations finales sont très différents entre les deux mesures.

Les concentrations d'équilibre ont été déterminées à partir de la littérature pour le SrMoO_4 sans présence de NaCl. Elles sont très variables pour une même température suivant les auteurs. De façon à bien définir la concentration d'équilibre du SrMoO_4 en fonction de la concentration en NaCl et de la température, nous avons réalisé une étude complémentaire sur la solubilité du SrMoO_4 .

3.2.1.3. Solubilité du SrMoO_4

La solubilité du SrMoO_4 a été mesurée expérimentalement à plusieurs températures de façon à établir la courbe de solubilité (Figure 3.6). La procédure utilisée a été la dissolution, en cuve thermostatée de 2 L, d'une solution de SrMoO_4 suivie par mesure de la conductivité au cours du temps jusqu'à l'obtention d'une valeur de conductivité constante.

La transformation de la courbe de conductivité en concentration a été réalisée par la méthode utilisant les équations de Kohlrausch, d'Onsager et Falkenhagen pour le molybdate de strontium. Le calcul de la concentration à 25°C a été validé par ICP (voir Annexe 3.3).

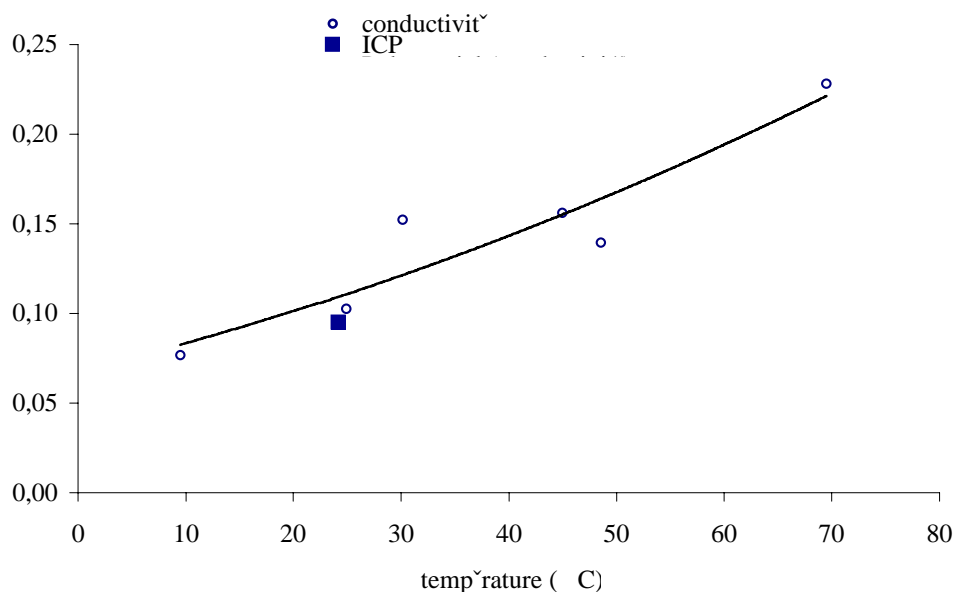


Figure 3.6 – Solubilité du SrMoO₄ en fonction de la température.

Le point mesuré par ICP permet de valider le modèle de transformation de la conductivité utilisée pour tracer le graphe de la Figure 3.6.

Les valeurs de solubilité du SrMoO₄ trouvées dans la littérature à 25°C (0,12 mol.m⁻³) sont cohérentes avec les valeurs trouvées expérimentalement [38].

Les points expérimentaux de solubilité sont représentés par l'équation $c_{SrMoO_4} = 10^{-5}T^2 + 0,0015T + 0,0676$ en fonction de la température avec un coefficient de régression égal à 0,88.

Les photos MEB de la poudre en excès après dissolution sont présentées dans la Figure 3.7.

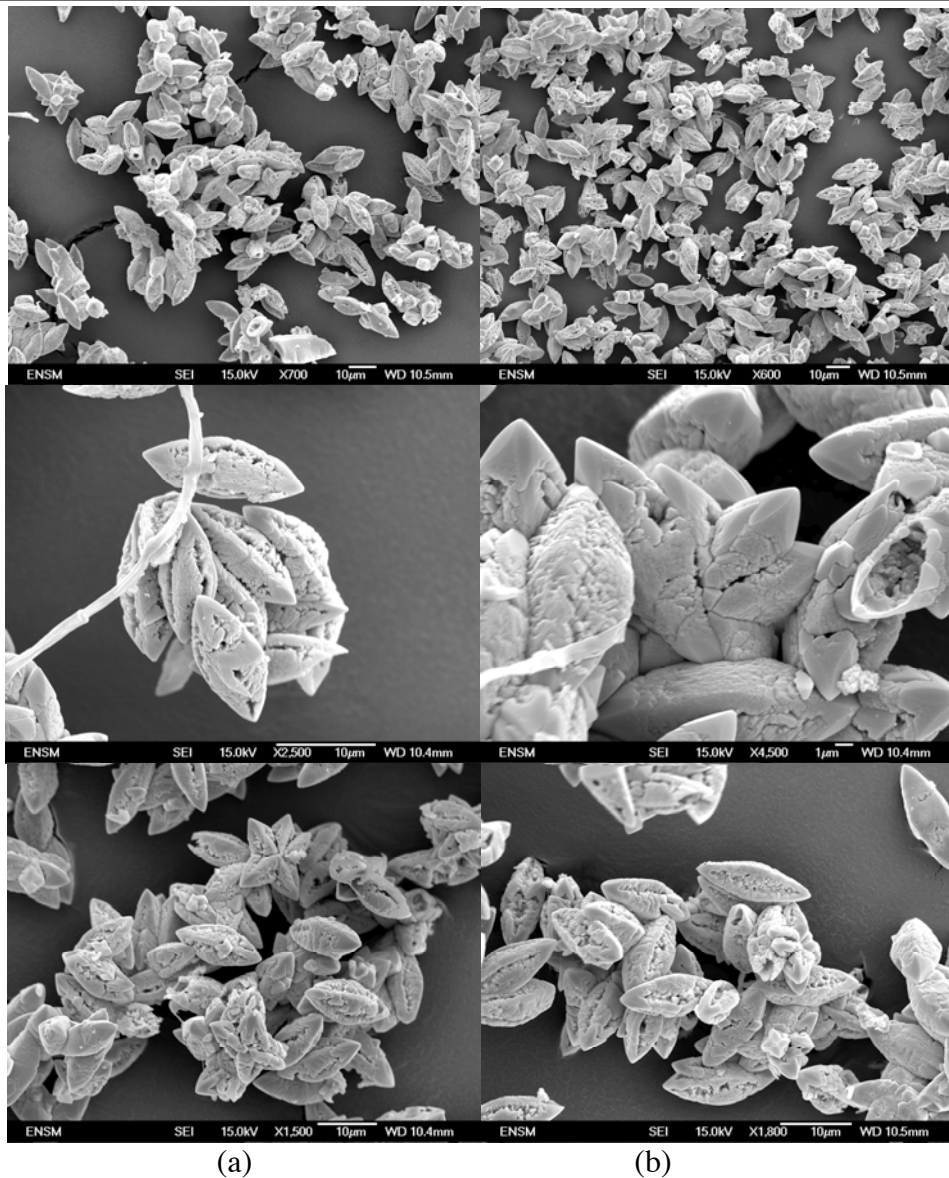


Figure 3.7 – Photos MEB de la poudre en excès dans la solution après dissolution à 30°C (a) et 70°C (b) pendant 24 h.

Les fuseaux après 24h de dissolution présentent une porosité ouverte très importante. Il semblerait que cette porosité est créée par l'arrachement des unités d'agglomération ou cristallites.

La Figure 3.8 représente l'évolution de la concentration en SrMoO_4 calculée à partir de la mesure de conductivité durant la dissolution à 25°C d'agglomérats dans une solution d'eau contenant $0,75 \text{ mol.m}^{-3}$ de NaCl . Cette courbe présente une croissance de la concentration jusqu'à l'obtention du palier au-delà de 30000 s qui représente la concentration d'équilibre.

La solubilité du SrMoO_4 en solution avec NaCl ($0,91 \text{ mol.m}^{-3}$) a été mesurée par ICP à 25°C. La Figure 3.9 représente la solubilité en fonction de la force ionique. Le point obtenu par conductivité à faible force ionique est reporté sur cette figure. Les deux techniques de mesure donnent des concentrations comparables.

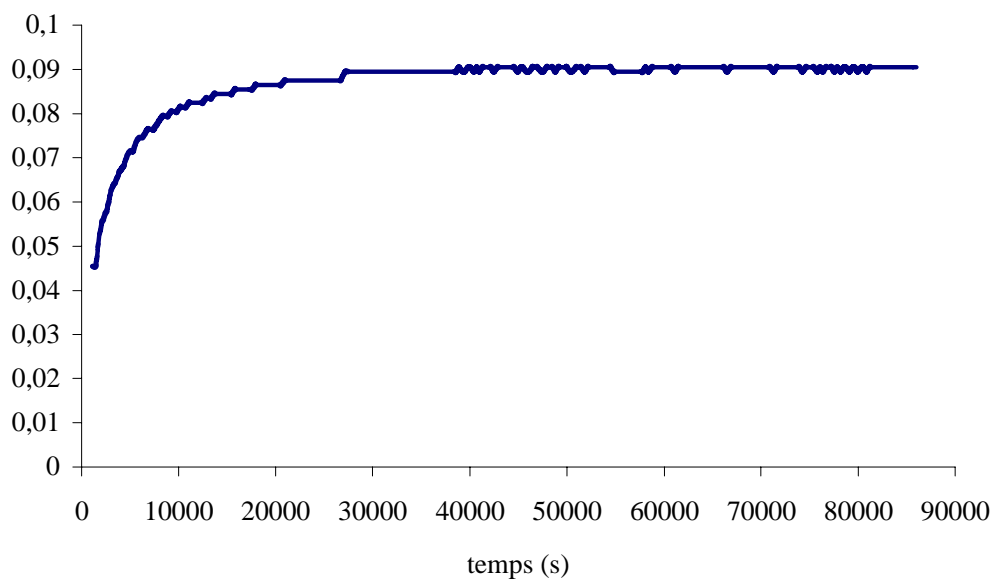


Figure 3.8 – Courbe de dissolution de SrMoO₄ à 25°C dans une solution de NaCl à 0,91 mol.m⁻³.

Cette courbe présente une croissance de la concentration jusqu'à l'obtention du palier au delà de 30000 s qui représente la concentration d'équilibre.

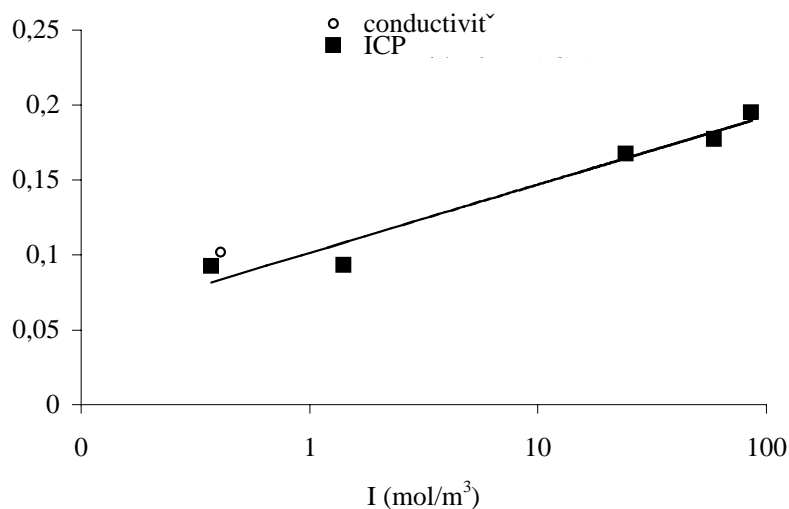


Figure 3.9 – Concentration expérimentale d'équilibre de SrMoO₄ en fonction de la force ionique à 25°C.

La Figure 3.9 montre que la concentration d'équilibre du SrMoO₄ varie significativement avec la force ionique due à la présence en solution de NaCl. La courbe de solubilité du SrMoO₄ en fonction de la force ionique suit l'équation suivante $c_{SrMoO_4} = 0,0198 \ln I + 0,1013$ avec un coefficient de régression égal à 0,94.

3.2.1.4. Correction du calcul de la concentration en SrMoO₄

Comme nous l'avons déjà évoqué, les mesures de conductivité expérimentale sont toujours inférieures aux valeurs calculées par la théorie au point initial. Nous avons aussi constaté que les calculs de la

concentration à partir de la conductivité pour les mêmes conditions de précipitation ne conduisent pas à des évolutions de concentration identiques.

De plus le dernier point de concentration, s'il est calculé supposant une concentration en NaCl égale à la concentration résultant des conditions initiales et une concentration en SrMoO₄ égale à la concentration d'équilibre (fonction de T et de I), conduit à une conductivité théorique toujours supérieure à la conductivité expérimentale. Seule une « disparition » partielle du NaCl en solution permettrait d'obtenir une valeur finale de concentration en SrMoO₄ identique. Mais cela supposerait que le NaCl disparaisse de la solution au fur et à mesure de la cristallisation de SrMoO₄.

De façon à introduire une correction des conductivités mesurées dans le calcul de la concentration, nous avons établi un modèle basé sur les hypothèses suivantes :

- le premier point de la courbe de conductivité (t=0) correspond à une concentration en NaCl double de celle du SrMoO₄ en raison des conditions initiales,
- le dernier point est calculé en supposant que l'équilibre de solubilité à la température et force ionique considérées est atteint. Ceci permet de calculer les concentrations en SrMoO₄ et de NaCl à partir de la conductivité mesurée et de l'équation d'équilibre L-S. Le système de deux équations à deux inconnues à résoudre est le suivant :

$$-C_{eq}^{SrMoO_4} = f(I) = f(C_{eq}^{SrMoO_4}, C_{final}^{NaCl}) \quad - \Lambda_{exp,final} = f(C_{eq}^{SrMoO_4}, C_{final}^{NaCl})$$

- les points intermédiaires sont déterminés en supposant une disparition progressive du NaCl et proportionnelle à la variation de la concentration en SrMoO₄ solide, laquelle varie de la valeur 0 à t=0 au complément de la solubilité par rapport à la valeur initiale de molybdate en solution à t infini. Pour cela, à chaque instant on suppose que la variation de la concentration de NaCl en solution est égale à un facteur f constant près à la variation de concentration du SrMoO₄ en solution. Le facteur f est égal à $f = \frac{(C_{NaCl}^{initial} - C_{NaCl}^{final})}{(C_{SrMoO_4}^{initial} - C_{SrMoO_4}^{final})}$.

Les résultats obtenus avec ce modèle pour les deux essais de précipitation de la Figure 3.5 sont cohérents et les expériences deviennent alors reproductibles (Figure 3.10).

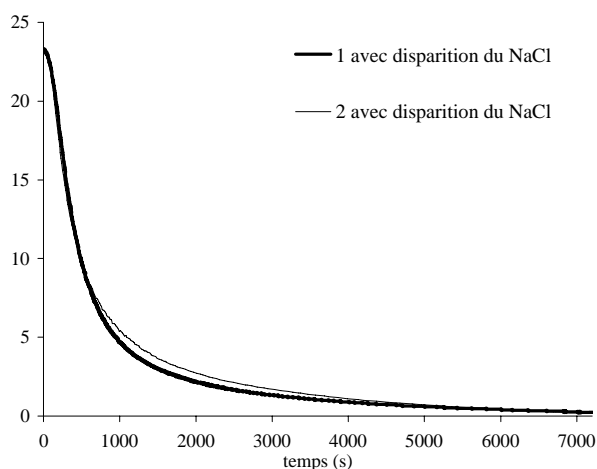


Figure 3.10 – Evolution de la concentration au cours du temps pour deux répétitions de la même précipitation (25mol.m⁻³, 350 min⁻¹, hélice Mixel TT, 25°C) en considérant la « disparition » d'une partie du NaCl.

La Figure 3.10 présente les évolutions de la concentration pour la même précipitation mais le calcul des concentrations a été réalisé en considérant l'hypothèse de « disparition » partielle du NaCl. On observe que les deux courbes sont superposées ce qui confirme la reproductibilité des expériences. La diminution de la concentration du NaCl en solution au cours de la précipitation pour l'expérience 1 est égale à 23 mol.m^{-3} et pour l'expérience 2 égal à $1,4 \text{ mol.m}^{-3}$ pour une même concentration initiale en NaCl de 50 mol.m^{-3} . La reproductibilité sera traitée en détail dans le sous-chapitre 3.3.1.

Cette différence observée expérimentalement pourrait être consécutive à l'encrassement aléatoire de la sonde et à la diminution de concentration du chlorure de sodium dans la solution, due à son adsorption sur le SrMoO_4 ainsi que sur les parois de la cuve et l'agitateur. L'encrassement de la sonde diminuerait la surface active des électrodes et la distance entre les électrodes et donc la conductivité [42].

3.2.2. Analyses de la phase solide

La phase solide obtenue après filtration de la suspension et séchage en étuve à 40°C (sous et sans vide) a été analysée par granulométrie laser (Malvern : Master Sizer 2000), par DRX, par BET, par porosimétrie mercure et observée au MEB (JEOL, JSM-6500F) et au MEBE (Phillips, FEG XL30).

Le potentiel zeta du SrMoO_4 a été déterminée expérimentalement égale à $10 \pm 6 \text{ mV}$ avec un appareil Malvern Zetasizer 3000HSA, pour des particules synthétisées à forte concentration initiale (200 mol.m^{-3}) après 2 min de précipitation. Celle-ci a été arrêtée par dilution. Il est à noter que le potentiel zeta des particules synthétisées à plus faible concentration initiale n'a pas pu être mesuré étant donné leur taille élevée (supérieure à $5 \mu\text{m}$).

L'influence du séchage en étuve a été évaluée par microscopie électronique et les résultats ont montré qu'il n'y a pas d'effet du séchage sur la structure des agglomérats (voir 2.2.2.5).

La poudre de SrMoO_4 a aussi été analysée par TEM, mais sans succès en raison de l'épaisseur trop importante des grains.

3.2.2.1. Granulométrie laser

L'appareil utilisé est un granulomètre laser de la marque Malvern modèle Master Sizer 2000.

La granulométrie laser est une méthode d'analyse des poudres en suspension ou en voie sèche qui donne le pourcentage en volume de particules ayant une certaine taille. Cette technique d'analyse peut être utilisée pour des particules avec une taille comprise entre $0,1 \mu\text{m}$ et 2 mm suivant les caractéristiques de l'appareil. Le résultat de cette analyse est un histogramme qui donne la fraction volumique de particules pour différentes classes de taille.

Cette méthode utilise comme source de lumière un laser avec deux faisceaux monochromatiques un à $\lambda = 600$ nm (lumière bleue) et un autre à $\lambda = 400$ nm (lumière rouge) et qui traverse l'échantillon. L'échantillon circule dans un circuit fermé par pompage. La vitesse de pompage utilisée a été fixée après plusieurs essais à 2800 min^{-1} . La lumière diffusée et dispersée par l'échantillon est interprétée grâce à la théorie de Mie, en représentant les particules par des sphères. Cette méthode nécessite l'indice de réfraction de la poudre et celui du milieu. SrMoO_4 a un indice de réfraction égal à 1,91 et la solution-mère, qui contient essentiellement du NaCl, un indice égal à 1,3335 (en fonction de la concentration en NaCl dans le liquide) proche de celui de l'eau à 25°C [43].

Les analyses de la poudre de SrMoO_4 ont été réalisées en suspension par prélèvement d'un échantillon de suspension avec une pipette directement de la cuve de cristallisation et dispersion dans l'échantillonneur de l'appareil. La comparaison des tailles obtenues à partir de la poudre séchée et remise en suspension et à partir de la suspension, nous conduit à travailler directement avec la suspension afin de ne pas modifier la structure (et donc la taille) des agglomérats formés.

Chaque échantillon a été mesuré trois fois avec un intervalle de temps de 10 s et un temps de mesure de 5 s. Un exemple de distribution granulométrique est indiqué sur la Figure 3.11. La reproductibilité de la mesure est excellente.

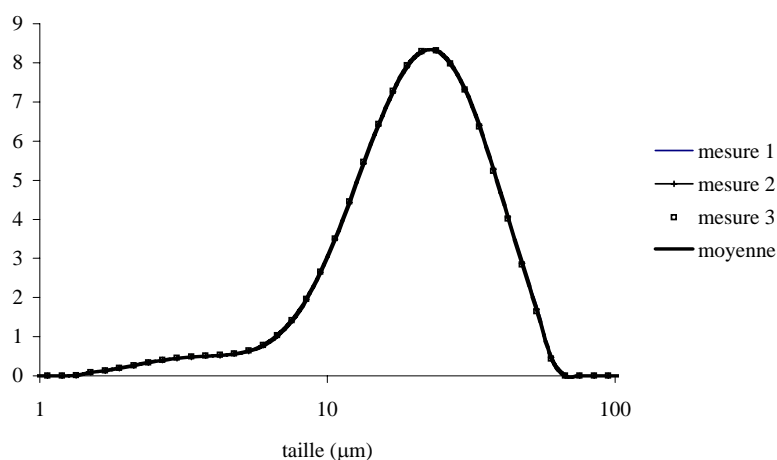


Figure 3.11 – Reproductibilité : exemple d'une distribution granulométrique avec les trois mesures effectuées et la moyenne des trois.

3.2.2.2. Diffraction de rayons X

L'analyse DRX de la poudre de SrMoO_4 a été réalisée avec un diffractomètre Siemens modèle Diffractometer D5000 Kristalloflex. Le domaine des angles analysés va de 15° à 60° avec un pas d'angle égale à $0,02^\circ$ et un pas de temps égale à 3 s.

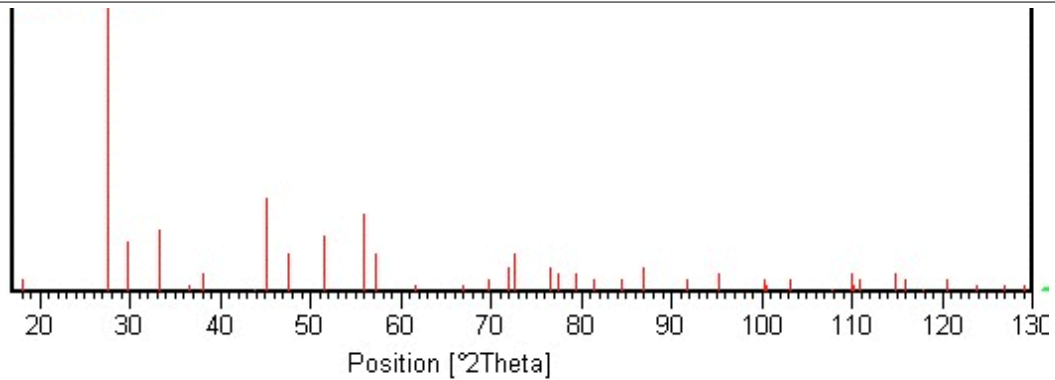


Figure 3.12 - Diagramme RX de référence du SrMoO₄.

La diffraction de rayons X permet de déterminer les paramètres de maille d'une structure cristalline en utilisant la loi de Bragg.

L'échantillon est balayé avec un faisceau de RX de longueur d'onde 1,54 Å. Les différentes directions de diffraction et la densité diffractée résultent dans un spectre dont les pics (position et forme) sont fonction de la structure cristalline, de la taille des cristallites et des déformations de la maille.

Le diagramme obtenu pour chaque échantillon nous a permis de vérifier que nous synthétisons toujours la même structure cristalline.

La loi de Scherrer (Eq.3.14) a permis le calcul de la taille D_c des cristallites (domaines cohérents) à partir de la largeur du pic le plus intense du spectre de RX obtenu ; K_F est le facteur de forme égal à 0,9, λ la longueur d'onde égale à 1,54Å, θ' est l'angle de diffraction et FWHM la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

$$D_c = \frac{K_F \lambda}{\cos \theta' . FWHM} \quad (3.14)$$

3.2.2.3. Analyse BET

La surface spécifique a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) avec un appareil Micromeritics modèle ASAP 2000. L'aire spécifique active du SrMoO₄ a été calculée à partir de la courbe d'adsorption du gaz krypton après dégazage du SrMoO₄ pendant 24 h à 30°C.

À titre d'exemple, la Figure 3.13 montre une courbe d'adsorption et désorption de gaz Krypton par la poudre de SrMoO₄.

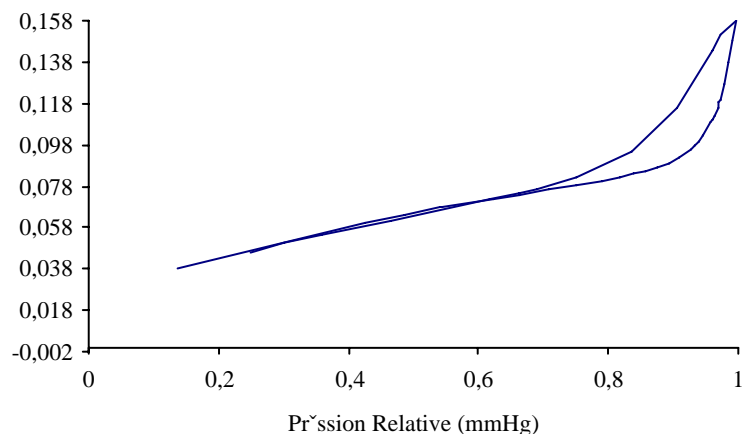


Figure 3.13 – Courbe d’adsorption et de désorption du gaz krypton sur le SrMoO₄.

L’analyse BET donne accès à la surface spécifique (m²/g).

3.2.2.4. Porosimétrie Mercure

La mesure de la porosité de la poudre a été effectuée à l’aide d’un porosimètre à mercure de la marque Micromeritics modèle AutoPore IV.

La Figure 3.14 montre un exemple de l’intrusion V (ml/g) et de l’intrusion différentielle dV/dL (ml/g/nm) du mercure dans l’échantillon de SrMoO₄ en fonction du diamètre des pores.

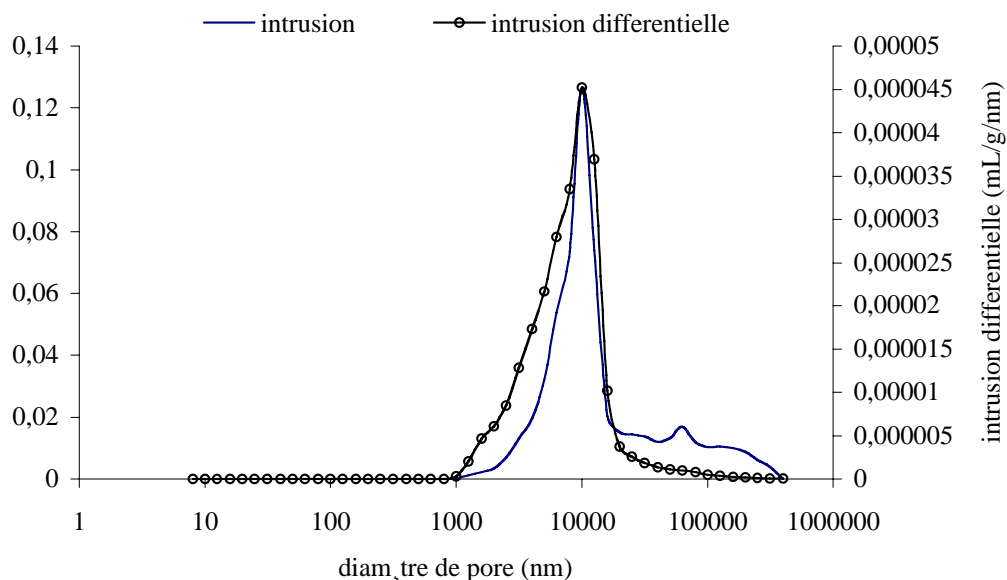


Figure 3.14 – Intrusion du mercure dans l’échantillon en fonction du diamètre de pore.

La courbe d’intrusion (Figure 3.14) présente deux pics, un vers 10 μm très intense et un autre plus petit vers 60 μm . Chaque pic correspond à une population de pores de diamètre 10 μm et 60 μm . La courbe d’intrusion différentielle présente seulement un pic plus intense correspondant à la population de pores de

diamètre 10 μm . Dans le cas de la poudre de SrMoO_4 , les pores de diamètre supérieur à 20 μm peuvent être considérés comme ceux du lit de poudre et ceux inférieures à 20 μm peuvent être attribués aux agglomérats.

L'analyse de l'intrusion du mercure permet aussi d'avoir les diamètres moyens de pore en volume et la porosité.

3.2.2.5. Microscopie Electronique à Balayage

La poudre de SrMoO_4 a été analysée par Microscope Electronique à Balayage (JEOL-JSM-6500F) de façon à identifier les agglomérats et les différents niveaux d'agglomération.

L'influence de la température de séchage de la poudre de SrMoO_4 sur la morphologie des agglomérats a été étudiée à partir des photos MEB du même échantillon de poudre séché à température ambiante et dans une étuve à 40°C.

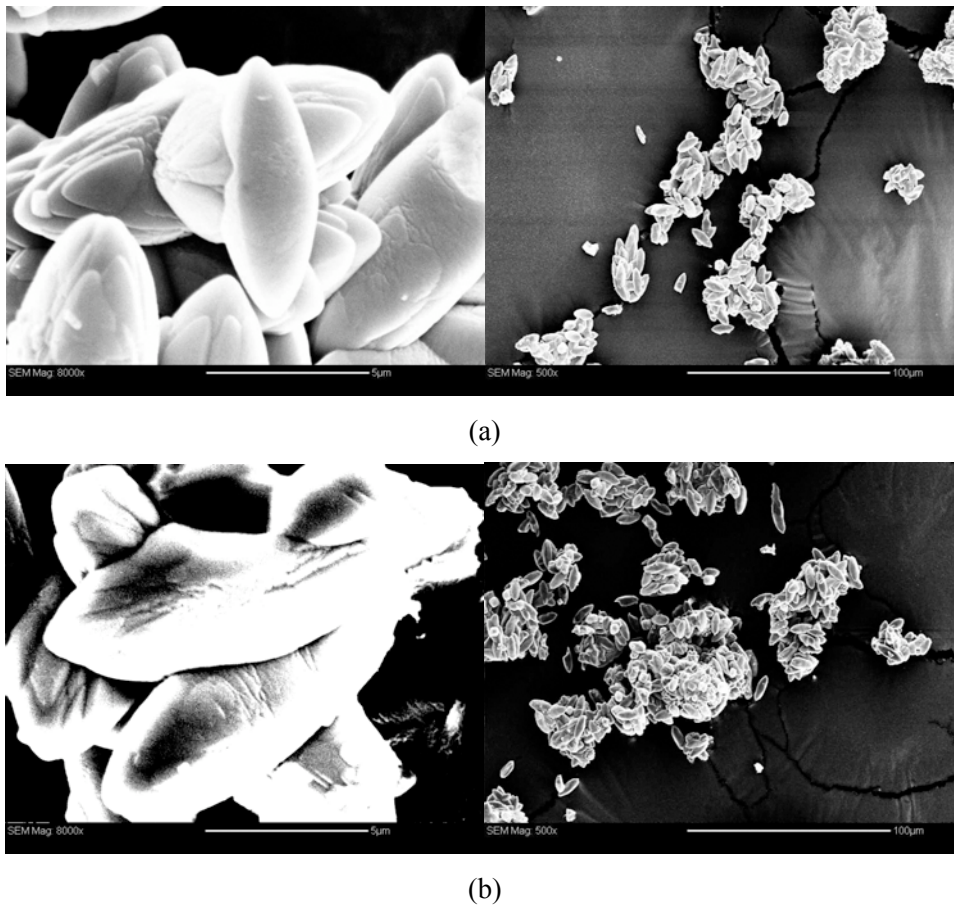


Figure 3.15 – Photos MEB de la poudre de SrMoO_4 d'un même échantillon séché à température ambiante (20°C) (a) et à 40°C (b).

Les photos MEB de la Figure 3.15 montrent que les structures des fuseaux et des agglomérats de fuseaux obtenus sont similaires pour les deux poudres séchées à différentes températures.

Les distributions de taille de particules de la poudre séchée à température ambiante et à 40°C et de la poudre en suspension dans le milieu de synthèse sont montrées dans la Figure 3.16.

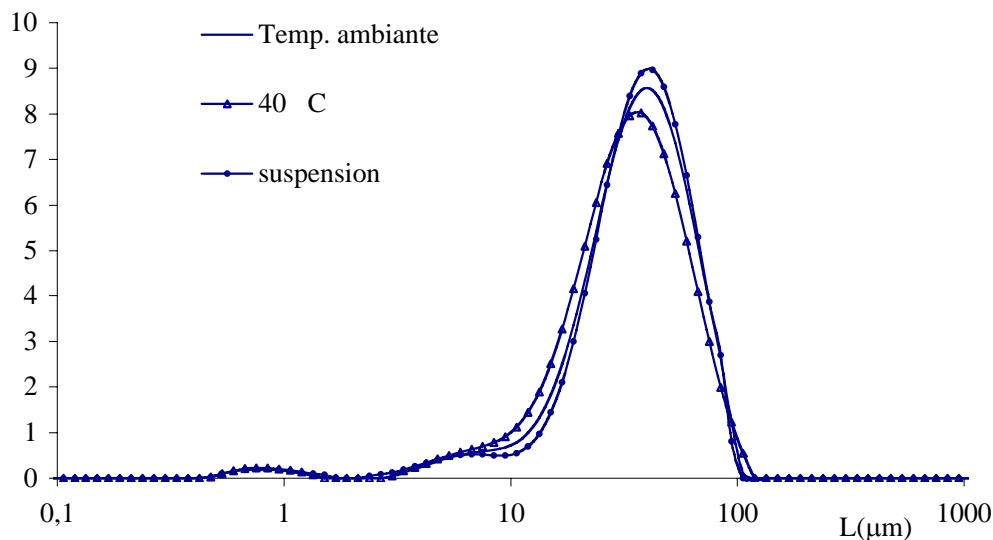


Figure 3.16 - Distributions granulométriques de la poudre de SrMoO_4 d'un même échantillon séché à température ambiante et à 40°C et de la poudre en suspension dans le milieu de synthèse.

La Figure 3.16 montre que les trois distributions sont équivalentes malgré les faibles différences des % volumiques observées entre 10 et 100 µm (<1% dans chaque classe).

Les résultats des photos MEB et des distributions granulométriques montrent qu'il n'existe pratiquement pas d'influence de la température de séchage de la poudre de SrMoO_4 sur la structure et taille des agglomérats obtenus.

Dans les précipitations réalisées lors de l'étude paramétrique du SrMoO_4 , la poudre a donc été séchée à 40°C avant observation au MEB.

3.3. Essais préliminaires

La mise au point du dispositif expérimental a été suivie d'un ensemble d'essais préliminaires réalisés de façon à déterminer la viabilité expérimentale de la précipitation du SrMoO_4 .

Cette étude préliminaire a inclus l'évaluation de la reproductibilité des expériences de précipitation et de l'influence des effets de micro-mélange sur la structure et la taille des agglomérats obtenus.

3.3.1. Reproductibilité

La reproductibilité des précipitations du molybdate de strontium a été évaluée en prenant un ensemble de paramètres opératoires constants (concentration, température, mobile d'agitation, vitesse d'agitation) et en réalisant trois fois la précipitation avec les mêmes paramètres opératoires. Les conditions de précipitation choisies sont : concentration initiale en SrMoO_4 après mélange égale à 25 mol.m^{-3} , hélice Mixel TT avec une vitesse d'agitation égale à 350 min^{-1} et une température de 25°C . Les résultats des analyses des phases liquide et solide, obtenus pour chacune des trois précipitations ont été comparés et sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.3.1.1. Analyse de la phase liquide

La conductivité a été enregistrée pendant la précipitation. L'évolution de la concentration a été calculée à partir de la conductivité (cf. 3.2.1.4). Les profils de concentration obtenus pour chacune des trois précipitations sont présentés dans la Figure 3.17 ainsi que la moyenne.

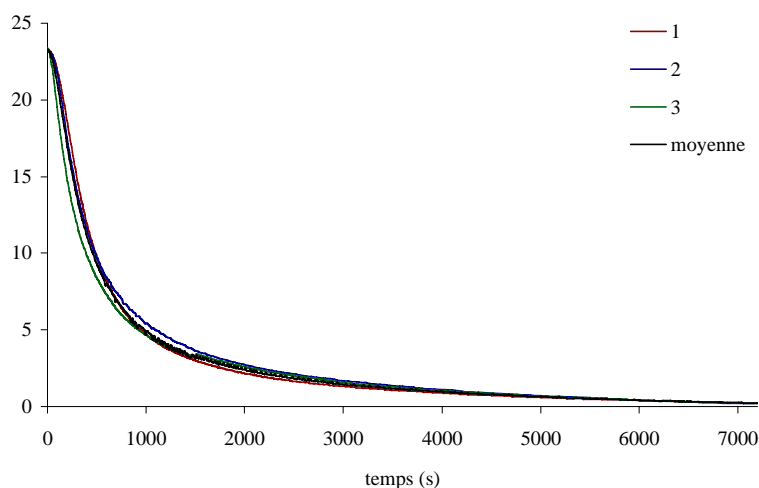


Figure 3.17 – Evolution de la concentration au cours du temps (25 mol.m^{-3} , 25°C , hélice Mixel TT, 350 min^{-1}) en considérant la « disparition » d'une partie du NaCl.

La comparaison des évolutions de la concentration au cours du temps pour le même ensemble de conditions de synthèse permet de conclure que la précipitation semble reproductible avec une erreur relative maximale de 15% observé en fin de précipitation.

Les précipitations réalisées pendant l'étude paramétrique ont été répétées au moins trois fois pour chaque ensemble de valeurs des paramètres. Les résultats de concentration présentés par la suite sont la moyenne de toutes les courbes d'évolution de concentration obtenue.

3.3.1.2. Analyse de la phase solide

Les résultats de distribution granulométrique obtenus pour chacune des précipitations 1, 2 et 3 sont montrées sur la Figure 3.18 ainsi que la moyenne des distributions et l'erreur.

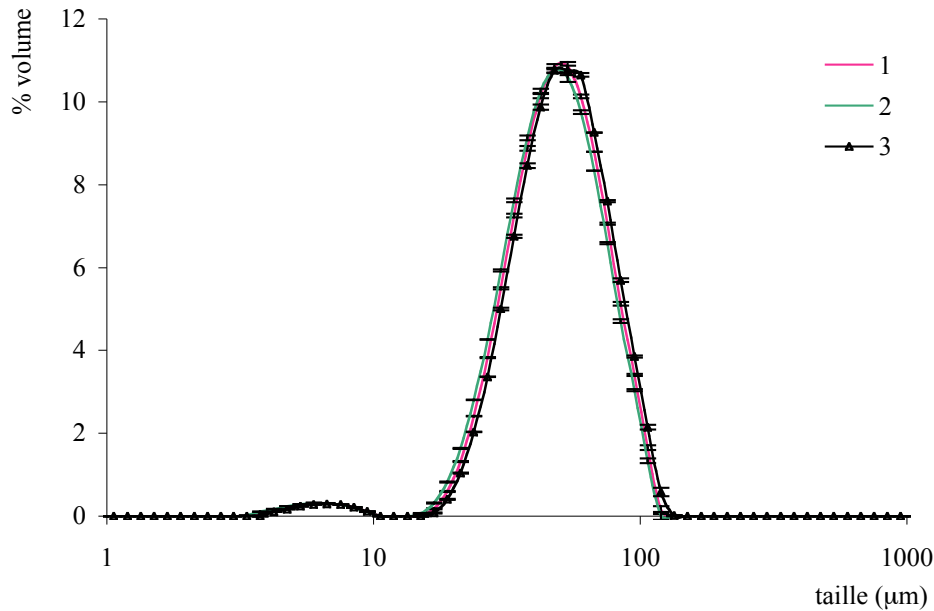


Figure 3.18 – Distributions granulométriques et leur moyenne et erreur (25 mol.m^{-3} , 25°C , hélice Mixel TT, 350 min^{-1}).

Les trois distributions sont semblables. L'erreur maximale observée pour les classes de taille les plus représentatives est égale à 1%.

La poudre obtenue après filtration et séchage a été observée au microscope électronique à balayage. La Figure 3.19 présente une photo pour chacune des précipitations.

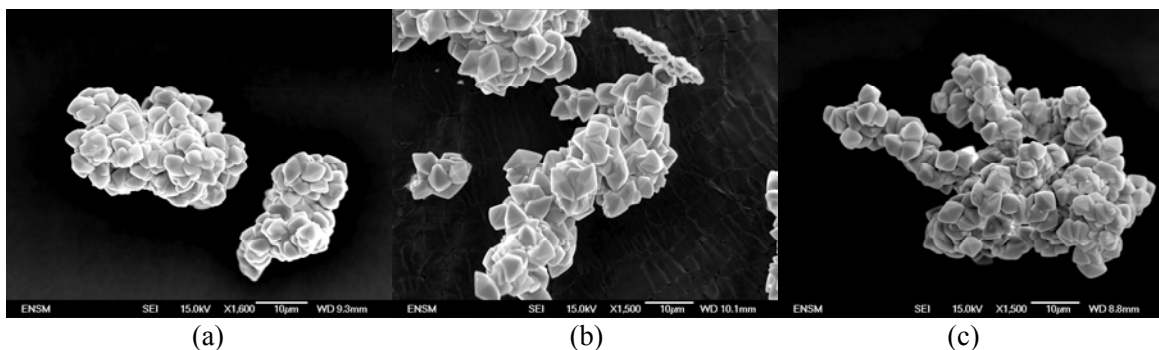


Figure 3.19 - Photos MEB des poudres obtenues avec les mêmes conditions de synthèse : précipitation (a) 1 (b) 2 et (c) 3 (8 mol.m^{-3} , 25°C , hélice Mixel TT, 350 min^{-1}).

Les photos montrent des agglomérats très compacts de taille environ $30 \mu\text{m}$ composés de grains de forme bipyramidale de taille $6 \mu\text{m}$.

3.3.1.3. Conclusion

La précipitation du molybdate de strontium a été évaluée en termes de reproductibilité à partir de trois précipitations réalisées avec les mêmes conditions de température, concentration initiale en SrMoO_4 et vitesse d'agitation pour le même mobile d'agitation.

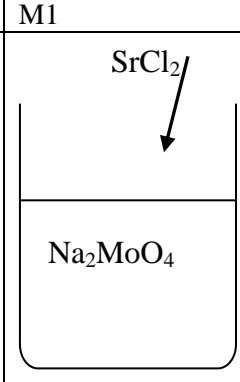
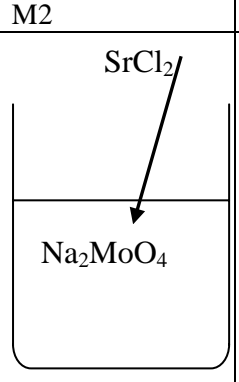
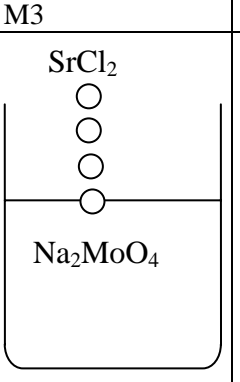
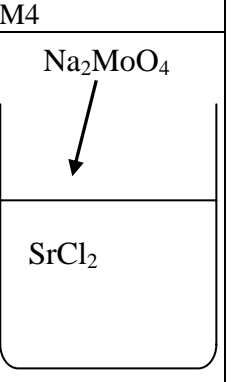
Les résultats obtenus lors des analyses de la phase liquide et de la phase solide ont permis conclure que la précipitation du molybdate de strontium est reproductible.

3.3.2. Évaluation des effets de mélange

L'évaluation des effets du micro mélange sur la structure et la taille des différents degrés d'agglomération a été réalisée pour quatre types différents d'addition du deuxième réactif sur le premier réactif. Ceux-ci seront identifiés par la suite par les références M1, M2, M3 et M4. L'analyse a été basée sur les distributions granulométriques de la suspension obtenue en fin de précipitation et l'observation des photos MEB de la poudre obtenue en fin de précipitation après filtration et séchage à 40°C .

Le Tableau 3.3 montre les quatre modes d'addition du deuxième réactif SrCl_2 dans le premier Na_2MoO_4 et les temps d'addition. Les quatre précipitations ont été réalisées avec les mêmes conditions de concentration initiale après mélange en SrMoO_4 égale à 25 mol.m^{-3} , pour une vitesse d'agitation égale à 350 min^{-1} avec une hélice Mixel TT et à une température égale à 25°C .

Tableau 3.3–Schéma et descriptif du dispositif expérimental pour chaque type d'addition et temps d'addition respectif.

Essai	M1	M2	M3	M4
Dispositif expérimental				
Temps d'addition	20 s	20 s	1h	20 s
Nom	Jet supérieur de SrCl_2	Jet sous la surface de SrCl_2	goutte à goutte de SrCl_2	Jet supérieur Na_2MoO_4

La comparaison des expériences M1 et M2 est en particulier recommandée par Marcant et David [47] pour savoir si des effets de mélange existent.

3.3.2.1. Analyses de la phase solide

3.3.2.1. Analyses de la phase solide

La Figure 3.20 présente les résultats des observations au MEB des poudres obtenues en fin de précipitation pour chaque mode d'addition.

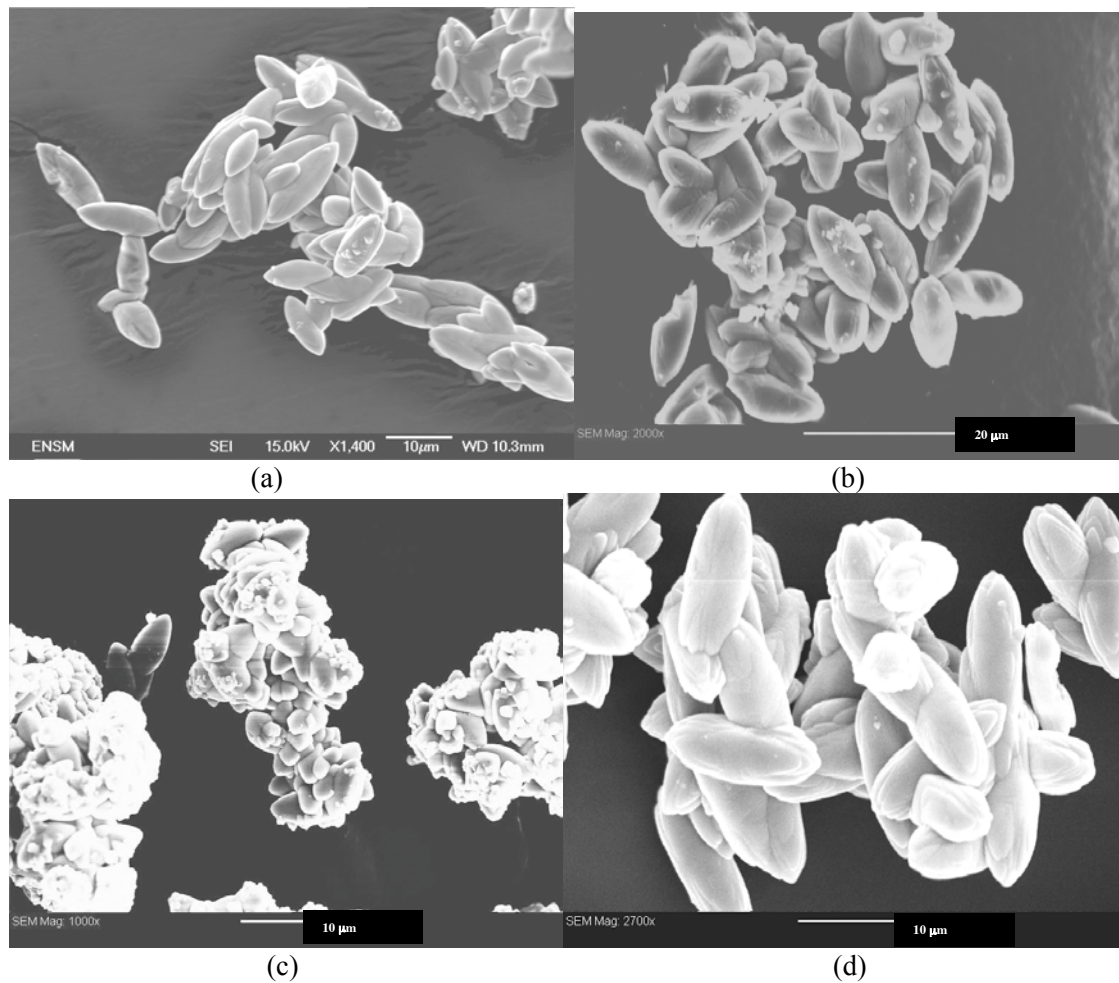


Figure 3.20 - Photos MEB de la poudre obtenue en fin de précipitation avec différents types d'addition des réactifs : (a) M1, (b) M2, (c) M3 et (d) M4.

L'observation des photos MEB des types d'addition M1, M2 et M4 permettent d'affirmer : il n'y a pas d'effet manifeste du mode d'addition des réactifs sur la forme des particules obtenues. Toutes les photos présentent des structures en forme de fuseaux de taille d'environ 10 µm qui sont agglomérées en agglomérats de taille d'environ 30 µm. La liaison entre les fuseaux semble du même type pour les trois méthodes. Les fuseaux ont une surface striée et irrégulière.

La poudre obtenue à la fin de la précipitation pour l'addition du type M3 ne présente pas d'agglomérats en forme fuseaux (Figure 3.20 (c)), mais des agglomérats de particules en forme de dragée (taille longitudinale inférieure aux fuseaux) de taille égale à 8 µm et présentant une surface lisse. Ces agglomérats ont une taille d'environ 30 µm. Cette différence est le résultat d'un temps d'addition plus long (1h) par rapport aux autres modes d'addition (20 s). La précipitation a été réalisée dans un régime semi-continu alors que le régime discontinu est utilisé pour M1, M2 et M4. En conséquence, la sursaturation

moyenne engendrée dans la cuve en semi-continu est inférieure à la sursaturation moyenne obtenue en régime discontinu.

Les courbes de distribution granulométrique pour les types d'addition M1, M2, M3 et M4 sont représentées dans la Figure 3.21

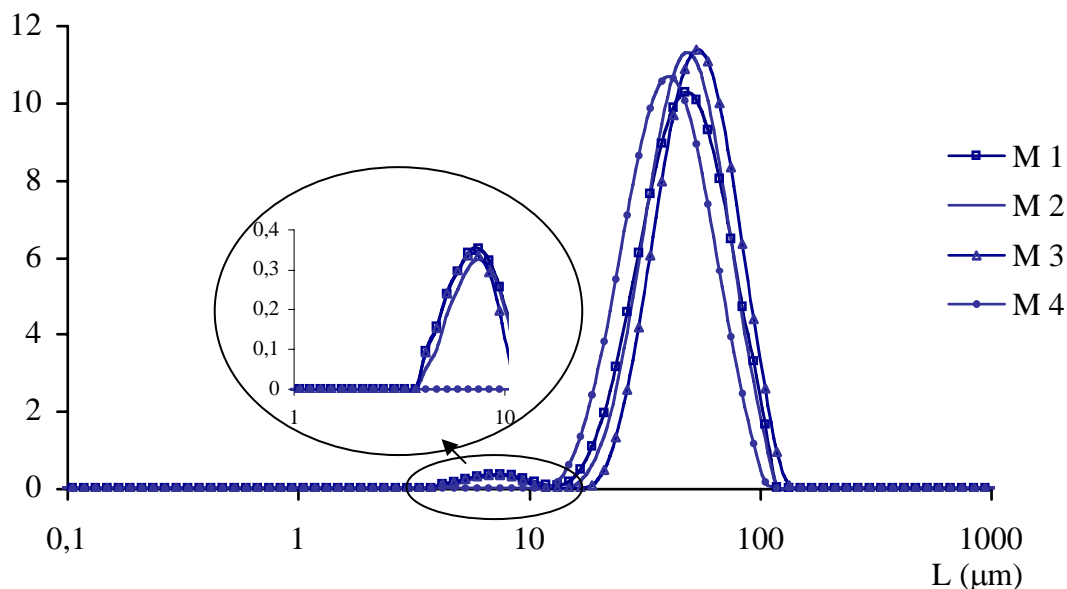


Figure 3.21 - Distribution de taille de particules en fin de précipitation pour les précipitations réalisées avec addition M1, M2, M3 et M4 (25 mol.m^{-3} , 25°C , 350 min^{-1} , MixelTT).

La Figure 3.21 montre que les distributions de taille de particules ont un profil de distribution granulométrique similaire avec une taille moyenne en volume égale à $47,5 \mu\text{m}$ pour M1 et M2, $53,3 \mu\text{m}$ pour M3 et $42,3 \mu\text{m}$ pour M4.

Les distributions M1 et M2 (cf. Figure 3.21) sont superposables mais l'intensité du pic de M2 est supérieure à celle de M1. La distribution M3 présente un pic qui a le même intervalle de tailles que M1 et M2 mais avec une intensité maximale proche de celle de M2. La faible population observée vers $10 \mu\text{m}$ est probablement un artefact de mesure dû aux faciès asymétrique de nos particules individuelles (fuseaux).

Les distributions granulométriques montrent qu'il ne semble pas exister d'effets importants de micro mélange sur la structure des agglomérats.

3.3.2.2. Conclusion sur l'effet de mélange

Les distributions granulométriques des particules et les photos MEB permettent de conclure que le mode d'addition du deuxième réactif semble ne pas avoir d'influence sur la morphologie et la taille des agglomérats obtenus à la fin de la précipitation. Les effets de mélange sont mineurs.

La précipitation peut donc être réalisée en régime discontinu avec le mode d'addition du deuxième réactif le plus simple, soit celui utilisé dans M1, c'est-à-dire le jet supérieur de SrCl_2 .

Les expériences préliminaires concernant la précipitation du molybdate de strontium sont suffisantes pour valider la réalisation de l'étude paramétrique sur la température, les concentrations initiales et les vitesses d'agitation. La description de cette étude et les résultats obtenus font l'objet du chapitre 4.