



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et modélisation de la cinétique d'adhésion de particules colloïdales d'intérêt biologique aux interfaces solide/liquide

Philippe Carl

► **To cite this version:**

Philippe Carl. Étude expérimentale et modélisation de la cinétique d'adhésion de particules colloïdales d'intérêt biologique aux interfaces solide/liquide. Biochimie [q-bio.BM]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT : 1999INPL065N . tel-01749902

**HAL Id: tel-01749902**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749902>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1999 CARL, PH.

THESE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

**Spécialité : GENIE BIOLOGIQUE**

Présentée et soutenue publiquement

par

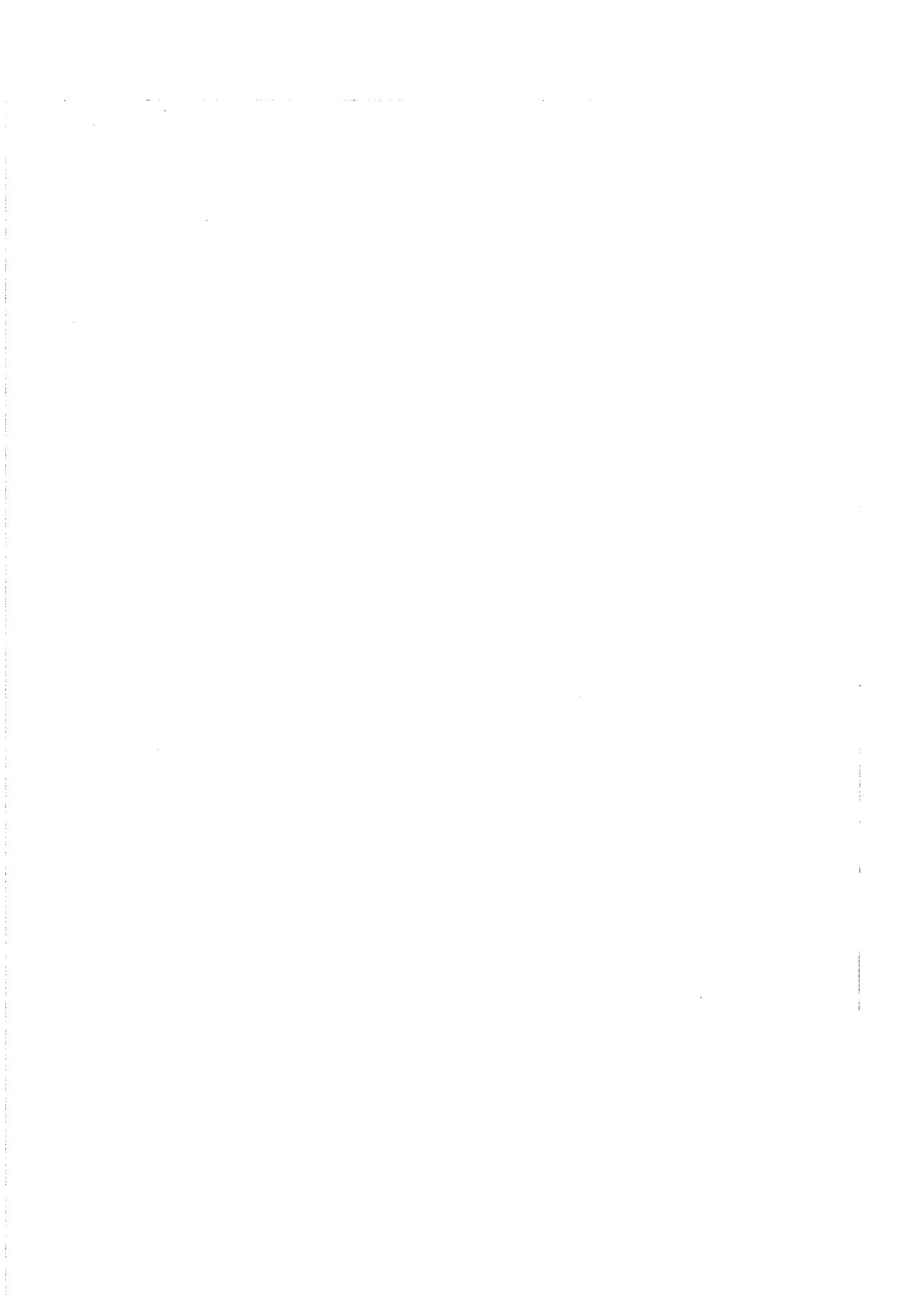
**Philippe CARL**

le 6 juillet 1999

**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION  
DE LA CINETIQUE D'ADHESION DE PARTICULES  
COLLOÏDALES D'INTERET BIOLOGIQUE  
AUX INTERFACES SOLIDE/LIQUIDE**

Devant la commission d'examen :

M.	A. JOHNER	Rapporteur
M.	J.J. RAMSDEN	Rapporteur
M.	P. SCHAAF	Examinateur
M.	B. SENGER	Directeur de thèse
M.	J.-F. STOLTZ	Examinateur
Mme.	M.-L. VIRIOT	Examinateur



*A ma famille*

## *REMERCIEMENTS*

Cette thèse a été réalisée à l'Unité 424 de l'INSERM - Fédération de Recherches "Odontologie" à Strasbourg. Je remercie très vivement Monsieur J.-C. Voegel, directeur du laboratoire, qui m'a fait l'honneur de m'y accueillir et pour l'intérêt continu qu'il a porté à mon travail.

J'exprime ma très sincère gratitude à Monsieur le Professeur J.-F. Stoltz, directeur du Laboratoire d'Angiohématologie-Hémorhéologie, Equipe UMR CNRS-LEMETA, Faculté de Médecine, pour sa confiance, et son soutien financier et scientifique.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur B. Senger, directeur de recherche à l'INSERM, qui, en qualité de directeur de thèse, a suivi avec beaucoup de patience ce travail de recherche ; grâce à ses conseils et suggestions, il m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances et de mener à bien ce travail. Je le remercie plus spécialement pour la patience et le courage dont il a témoigné lors de la correction de ce manuscrit.

Je remercie très sincèrement Monsieur P. Schaaf, professeur à l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pour son aide et les nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis d'améliorer ce travail. Je le remercie plus spécialement pour m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury de cette thèse.

Je suis reconnaissant à Madame M.-L. Viriot, directeur de recherche au CNRS, Messieurs J. J. Ramsden, responsable du Groupe de Recherche "Interactions Biomoléculaires" au Biozentrum de Bâle, A. Johnner, directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à tous les membres du Centre Régional de Transfusion Sanguine de Nancy, parmi lesquels je citerais plus particulièrement V. Latger, S. Viry et S. Balat pour le travail qu'elles ont fourni afin de purifier les échantillons sanguins et d'isoler les polynucléaires neutrophiles.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous les membres de l'Unité 424 de l'INSERM pour m'y avoir accueilli et pour tous les bons moments que nous avons partagés. Ils comprendront bien qu'ils sont trop nombreux pour être cités.

Je remercie également tous les membres de l'atelier de la Faculté de Chimie, et plus spécialement Karim et les souffleurs de verre sans qui la réalisation des cellules utilisées dans ce travail n'aurait jamais pu aboutir.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous les membres de l'Institut Charles Sadron - CNRS de Strasbourg que j'ai côtoyés. Je mentionnerais plus spécialement P. Wojtaszczyk et M. Ostafin pour l'aide qu'ils m'ont apportée au début de ma thèse, F. Leberre et J. Widmaier qui m'ont permis de caractériser les particules, ainsi que F. Isel qui m'a fait partager son expérience de la synthèse des particules de mélamine.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres de l'Institute of Catalysis and Surface Chemistry en Pologne pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé lors de mon séjour en Pologne. Je voudrais tout particulièrement remercier Monsieur le Professeur Z. Adamczyk avec lequel j'ai eu de nombreuses discussions tant scientifiques qu'extra-scientifiques, qui ont toujours été extrêmement enrichissantes. Je remercie également B. Siwek ainsi que E. Porebska non seulement pour les discussions scientifiques que nous avons eues, mais également pour leur gentillesse et leur dévouement. Il en va de même pour M. Zembala ainsi que sa famille que je ne remercierai jamais assez pour leur accueil à mon arrivée en Pologne.

Je suis reconnaissant à tous les membres du laboratoire d'Angiohématologie-Hémorhéologie de Nancy pour leur accueil au cours de mon séjour à Nancy.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres de la Faculté de Chirurgie Dentaire de Strasbourg au nombre desquels figurent M. Schmittbuhl que je remercie pour son aide précieuse concernant le traitement d'images, ainsi que A.-M. Obry-Musset grâce à qui j'ai pu découvrir les plaisirs, mais également les difficultés, de l'enseignement et donc de la transmission des connaissances.

Je tiens à saluer tous les membres du Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes de Strasbourg que je retrouve toujours avec beaucoup de plaisir.

Pour les personnes qui auraient été oubliées dans cette liste non exhaustive, je tiens à préciser que cet oubli est indépendant de ma volonté. Qu'elles soient remerciées par le présent paragraphe.

# *TABLE DES MATIERES*

<b>Symboles et abréviations</b>	14
<b>Introduction</b>	16
<b>Chapitre A : Théories et modèles</b>	25
I - Introduction	27
II - Caractérisation des configurations de particules formées à une interface solide / liquide par un processus de dépôt	28
1) Taux de recouvrement	29
2) Fonction de distribution radiale	30
3) Fluctuation du nombre de particules	33
III - Modèles géométriques	36
1) Modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire (RSA)	36
a) Introduction	36
b) Fonction de surface accessible	37
c) Cinétique	38
2) Modèle du dépôt balistique (BD)	40
a) Introduction	40
b) Fonction de surface accessible	42
c) Cinétique	44
IV - Diffusion d'une particule dans un liquide	49
1) Sans paroi, ni autres particules	49

2) Avec paroi, et avec ou sans particules adsorbées _____	52
V - Modèles incluant la diffusion _____	55
1) Modèle de diffusion/adsorption et formation d'une monocouche (DRSA) _____	55
2) Modèle de diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel - Formation d'une monocouche (DRSAG) _____	57
3) Modèle de diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel - Formation d'une multicouche (DRSAGM) _____	59
VI - Définition de la cinétique du processus de dépôt dans les modèles incluant la diffusion _____	61
VII - Diffusion/adsorption en l'absence de force déterministe _____	66
1) Cinétique obtenue par stratification de l'espace _____	67
2) Approche théorique _____	73
VIII - Diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel _____	75
1) Cinétiques déduites du modèle DRSAGM _____	75
a) Remarques préliminaires _____	75
b) Simulations _____	78
c) Conclusion aux simulations _____	87
2) Approche théorique _____	88
IX - Conclusion _____	90
<hr/>	
<b>Chapitre B : Matériels</b> _____	<b>91</b>
<hr/>	
I - Introduction _____	92
II - Dispositif expérimental _____	93
1) La cellule de sédimentation _____	93
2) Les lamelles de microscope _____	95

3) Le système d'observation	95
a) Le microscope	95
b) La caméra CCD	96
c) La carte d'acquisition	96
d) Le logiciel de traitement d'images	96
III - Type de particules utilisées	97
1) Particules de mélamine formaldéhyde	97
a) Particules de mélamine de 8.74 $\mu\text{m}$ de diamètre	98
b) Particules de mélamine de 4.46 $\mu\text{m}$ de diamètre	99
c) Particules de mélamine de 3.31 $\mu\text{m}$ de diamètre	99
2) Les particules de polystyrène de 4.00 $\mu\text{m}$ de diamètre	101

---

## **Chapitre C : Méthodologies expérimentales**

---

I - Introduction	104
II - Nettoyage de la cellule	104
III - Préparation des lamelles	104
1) Nettoyage des lamelles	104
2) Lamelles sans traitement de surface	105
3) Lamelles avec traitement de surface	106
IV - Préparation des suspensions de particules	108
V - Montage de la cellule	108
VI - Déroulement d'une expérience	109

---

## **Chapitre D : Méthodologies de calcul**

---

I - Introduction	115
------------------	-----

II - Calibrage du système optique _____	115
1) Procédures employées lors du traitement d'images _____	116
2) Résultats du calibrage _____	119
III - Extraction des coordonnées des particules _____	120
IV - Exploitation des résultats issus du logiciel de traitement d'images _____	122
1) Déplacement de l'image _____	124
2) Traitement des particules piégées _____	126
3) Dénombrement des particules adsorbées _____	128
V - Normalisation des courbes expérimentales _____	129
1) Introduction _____	129
a) Définition du temps caractéristique $\tau$ _____	130
b) Calcul de la vitesse de sédimentation des particules _____	131
c) Expression du temps caractéristique de sédimentation _____	132
2) Définition du temps caractéristique pour les expériences _____	133
a) Calcul du temps caractéristique pour les expériences réalisées avec l'objectif sans multiplicateur _____	133
b) Calcul du temps caractéristique pour les expériences réalisées avec l'objectif et le multiplicateur _____	137
VI - Effet de la digitalisation _____	138
VII - Détermination des courbes cinétiques moyennes _____	143
1) Introduction _____	143
2) Calcul des moyennes _____	144
3) Estimation de l'incertitude _____	147
VIII - Détermination des cinétiques _____	147
IX - Particules atypiques _____	152

<b>Chapitre E : Résultats expérimentaux</b>	154
I - Introduction	155
II - Particules de mélamine formaldéhyde	156
1) Particules de mélamine de 8.74 $\mu\text{m}$ de diamètre	156
a) Caractéristiques principales	156
b) Courbes de cinétique	156
1) Particules de mélamine de 4.46 $\mu\text{m}$ de diamètre	160
a) Caractéristiques principales	160
b) Courbes de cinétique	160
3) Particules de mélamine de 3.31 $\mu\text{m}$ de diamètre	163
a) Caractéristiques principales	163
b) Courbes de cinétique	164
III - Particules de polystyrène de 4.00 $\mu\text{m}$ de diamètre	171
a) Caractéristiques principales	171
b) Courbes de cinétique	172
IV - Conclusion	177

<b>Chapitre F : Les polynucléaires neutrophiles</b>	179
I - Introduction	180
II - Description et fonction des polynucléaires neutrophiles	181
III - Préparation des polynucléaires neutrophiles	181
1) Prélèvement	181
2) Isolement des PNN	182
3) Lyse des hématies	183
4) Coloration des PNN	183
5) Fixation des PNN	184

IV - Réalisation des expériences	184
V - Résultats expérimentaux	184
<hr/>	
<b>Conclusion</b>	<b>188</b>
<hr/>	
<b>Références</b>	<b>192</b>
<hr/>	
<b>Annexe a : Cinétique initiale du dépôt</b>	<b>207</b>
<hr/>	
I - Introduction	208
II - Vérification par simulation numérique	209
1) Principe de la simulation	210
2) Mise en œuvre	211
3) Lois limites correspondant à $R^* = 0$ et $R^* \gg 1$	212
4) Résultats et commentaires	212
III - Complément théorique	216
1) Cas de la diffusion brownienne pure	216
2) Cas général de la diffusion dans un champ gravitationnel	218
3) Application au cas des particules de polystyrène ( $R^* = 1.72$ )	221
<hr/>	
<b>Annexe b : Traitement d'images</b>	<b>223</b>
<hr/>	
I - Introduction	225

II - Seuillage : Threshold	225
1) Seuillage par borne supérieure :	226
2) Seuillage par borne inférieure :	226
3) Seuillage adaptatif :	227
III - Morphologie binaire	227
1) Notion de graphe	227
2) Erosion	228
a) Définition	228
b) Propriétés	229
c) Exemple	230
3) Dilatation	230
a) Définition	230
b) Propriétés	231
c) Exemple	231
4) Propriétés itératives	232
5) Ouverture	232
a) Définition	233
b) Propriétés	233
c) Exemple	234
6) Fermeture	234
a) Définition	235
b) Propriétés	235
c) Exemple	236
IV - Transformations basées sur le squelette	236
1) Squelette	236
a) Définition	237
b) Exemples	237
2) Centroïde	238

---

<b>Annexe c : article [SCH96]</b>	<b>239</b>
-----------------------------------	------------

---



# ***SYMBOLES ET ABREVIATIONS***

$e$	charge électrique élémentaire ( $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C)
$g(r)$	fonction de distribution radiale
$n_a$	nombre de particules déposées sur la surface
$n_p$	nombre de particules piégées
$n_{ref}$	nombre de particules de référence
$n_{ess}$	nombre d'essais de dépôt
$n_t$	nombre de particules arrivées au voisinage de la surface après le temps $t$
$K$	constante de Boltzmann ( $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup> )
$v_s$	vitesse de Stokes
$t_{ch}$	temps caractéristique
$v$	vitesse de la particule
$A$	aire de la surface collectrice
$B$	résultante des forces aléatoires
$\overline{\overline{D}}$	tenseur de diffusion
$D_s$	coefficient de diffusion de Stokes-Einstein
$E_0$	énergie d'interaction des particules
$E_{ch}$	énergie caractéristique
$F$	résultante des forces déterministes
$F(\xi)$	correction géométrique du coefficient de diffusion
$H'$	portée des interactions électrostatiques (en unités de R)
$M$	concentration de l'électrolyte (en mol.L <sup>-1</sup> )
$N$	nombre d'Avogadro ( $N = 6.02252 \times 10^{23}$ )
$N_v$	nombre de particules par unité de volume
$R$	rayon de la particule
$R^*$	rayon réduit de la particule (paramètre sans dimension : $Pe = (R^*)^4$ )
$R'$	rayon effectif des particules

## Symboles et abréviations

$Pe$	nombre de Péclet
$T$	température absolue
$Z$	charge de l'anion ou du cation du sel pour un électrolyte symétrique
$\epsilon_0$	permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ )
$\epsilon$	permittivité relative du solvant
$\eta$	viscosité dynamique du fluide
$\kappa^{-1}$	longueur de Debye
$\theta$	taux de recouvrement
$\theta_\infty$	taux de recouvrement à saturation
$\theta'_\infty$	taux de recouvrement à saturation effectif
$\rho$	densité de particules sur la surface
$\sigma$	écart type
$\sigma^2$	variance
$\tau$	temps normalisé
$\xi$	coefficient de friction du liquide
$\Phi$	fonction (ou fraction) de surface accessible
$\psi^0$	potentiel de surface des particules

# Introduction



L'ensemble des systèmes regroupant un milieu dispersant et un milieu dispersé ultradivisé, ce qu'on appelle également une "matière ultradivisée", constitue des colloïdes [DEG94]. Cette définition englobe des domaines très vastes, comme les mousses (mélange gaz/liquide), les suspensions (mélange solide/liquide), les émulsions (mélange liquide/liquide), etc. Plus particulièrement, les processus de sédimentation dans un liquide, d'interaction et l'adhésion de particules colloïdales à une interface solide/liquide joue un rôle fondamental en biologie (adsorption de protéines, interaction entre des fluides biologiques et des implants), en chimie (chromatographie, passivation) ou encore dans l'industrie (peintures, colles). Ceci explique le nombre important de travaux réalisés au cours des dernières décennies dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu et leur incidence sur la structure des configurations de particules formées à la surface d'un corps solide mis en contact avec une suspension de particules.

Une compréhension précise se révèle difficile en raison, d'une part, du nombre élevé de paramètres impliqués *a priori* et, d'autre part, de la nature des particules (macromolécules, protéines, particules synthétiques rigides, cellules biologiques déformables). Parmi ces paramètres on peut citer la masse volumique des particules et celle du liquide dans lequel elles baignent, la charge (ou le potentiel) de surface des particules et celle du collecteur, la constante de Hamaker caractérisant le système "surface / liquide / particule", le pH de la solution, sa concentration saline, la présence sur la surface adsorbante de sites d'adsorption préférentiels, la viscosité du liquide et, si le recouvrement du collecteur se fait sous flux, la vitesse d'écoulement du liquide porteur. Il est entendu que ces paramètres interviennent à des degrés divers dont l'importance est à estimer au cas par cas. Si les particules appelées à se déposer sur la surface sont des molécules (protéines notamment), l'analyse du phénomène se complique encore. Dans le cas particulier des protéines (par exemple le fibrinogène, l'albumine, le lysozyme ou l' $\alpha$ -lactalbumine, beaucoup étudiés à l'Unité 424 de l'INSERM), cette difficulté supplémentaire tient principalement à deux raisons : (i) leur

capacité après adsorption à s'échanger avec les protéines restées en solution (qu'elles soient ou non de même nature), (ii) leur déformabilité à la surface du biomatériau adsorbant, qui se traduit par leur dénaturation et par voie de conséquence par la perte de leur réactivité [CHA81], [DEB85], [VOE85], [VOE89], [LUT92], [BAL94], [HUE94], [HUE95], [BAL96], [BEN97], [BEN98]. A noter que la déformabilité est également un paramètre important intervenant dans l'adhésion cellulaire [RAM94].

Un autre aspect du problème qui doit également être évoqué est celui de la nature réversible ou irréversible de l'adhésion des particules à l'interface. Une adhésion réversible implique que les particules peuvent soit diffuser à la surface, soit s'en désorber, les deux processus n'étant pas mutuellement exclusifs. L'existence de tels mécanismes conduit à des configurations d'équilibre qui peuvent être analysées à l'aide des outils de la physique statistique "classique" précisément dédiée à la description des états d'équilibre. Au contraire, si l'adhésion est irréversible, du moins sur la durée d'observation du phénomène, les configurations de particules tendent vers un état limite plutôt que vers un état d'équilibre. Elles ne peuvent donc pas être décrites par les lois habituelles de la physique statistique. Dans la suite, nous nous intéresserons spécifiquement au cas de l'*adhésion irréversible de particules "dures"*.

Avant d'évoquer le sujet précis du présent mémoire, nous donnons en préambule un bref aperçu de l'évolution du domaine de l'adsorption irréversible de particules à un collecteur (quel qu'en soit le nombre de dimensions). Des articles généraux ont, au cours des dernières années, exposé des synthèses sur l'état de la question [EVA93], [ADA94], [ADA96a], [SCH98].

L'étude systématique de l'adsorption aléatoire de particules indéformables sur un collecteur rigide a véritablement pris son essor à partir des travaux théoriques de Rényi en 1958 [REN58] et Palásti en 1960 [PAL60]. Rényi, tout d'abord, puis Mackenzie et González *et al.*, avaient abordé le problème du dépôt séquentiel aléatoire de segments de droite égaux sur une ligne infinie ou finie, continue ou discrète, sans chevauchements mutuels des

segments et sans réarrangement de ceux-ci une fois déposés (système à mémoire infinie) [REN58], [MAC62], [GON74]. L'approche théorique de cette question avait reçu initialement le nom de "car parking problem", et ultérieurement celui de "random sequential adsorption (RSA) model". Dans ce modèle, la position d'une particule est choisie de manière aléatoire sur la surface. Si la particule empiète sur une autre, elle est rejetée et le processus est recommencé. Dans le cas contraire, la particule est adsorbée de manière irréversible et ne peut pas diffuser sur la surface. L'extension du modèle à une surface à deux dimensions a été proposée par Palásti. On sait depuis que la théorie exacte du dépôt irréversible d'objets sur un collecteur à deux dimensions (ou plus) n'est pas réalisable. Néanmoins bien d'autres auteurs ont poursuivi l'élaboration théorique de ce modèle et/ou réalisé des simulations numériques en vue d'en déterminer toutes les conséquences (le taux de recouvrement à saturation,  $\theta(\infty)$ , par exemple) qui ne pouvaient pas être prévues de façon rigoureuse par les développements théoriques purs (voir entre autres [FED80a], [HIN86], [SCH89a], [SCH89b], [VIG89], [SEN94a], [WAN96], [ROM97]). Un exemple particulièrement démonstratif de la richesse de la combinaison théorie/simulation est donné par la référence [SCH89a].

Parallèlement, des expériences de dépôt de protéines et de particules sphériques de synthèse ont été réalisées et ont permis de vérifier que le modèle RSA pouvait effectivement rendre compte de certains résultats expérimentaux, en dépit de la très forte simplification qu'un tel modèle représente par rapport à la réalité expérimentale. On a en particulier pu vérifier que le taux de recouvrement à saturation prévu par le modèle RSA, soit 0.547, était effectivement observé dans le cas de particules de polystyrène de diamètre 2.95  $\mu\text{m}$  déposées sur une lame de verre recouverte d'un polyacrylamide cationique [ONO86], ou de molécules de ferritine déposées sur un film de carbone [FED80a], [FED80b].

Une première extension du modèle RSA a été proposée sous la forme de la prise en compte de la diffusion des particules dans le liquide en contact

avec le substrat adsorbant, surtout au voisinage de l'interface [SCH91]. Il en découla l'élaboration d'un modèle qui combine la diffusion aléatoire (mouvement brownien) et les règles du modèle RSA, à l'exception de celle qui stipule qu'en cas de collision entre une particule incidente et une particule adsorbée, la première doit être immédiatement éliminée (modèle DRSA) [SEN91], [SEN92a]. Par la suite, ce modèle fut généralisé pour prendre en compte des forces déterministes, notamment la force gravitationnelle (dont l'importance est mesurée par un paramètre noté  $R^*$ ) toujours présente si la densité des particules n'est pas égale à celle du liquide [SEN92b], [EZZ95a], [EZZ95b], [MAN95], [SCH95a], [SCH95b], [EZZ96], [ADA99]. Dans le même temps, d'autres auteurs proposèrent le modèle de dépôt balistique ["ballistic deposition (BD) model"] où la force gravitationnelle est considérée comme infinie [TAL92], [JUL92], [THO92], [CHO93]. Ce modèle suit les mêmes règles que le modèle RSA sauf en ce qui concerne la décision de rejet. Sous l'effet de la gravitation une particule, si elle ne touche pas la surface directement, roule sur une ou plusieurs particules déjà adsorbées. Ce n'est qu'au terme de ce mouvement que le rejet est opéré si la particule atteint un équilibre stable sans pour autant se trouver en contact avec la surface.

En même temps, une étude expérimentale systématique de l'influence de la gravité sur la structure des configurations de particules formées à l'interface fut entreprise [WOJ93], [WOJ95a], [WOJ95b], [LAV98]. Ces études ont porté sur la fonction de distribution radiale  $g(r)$  en fonction du taux de recouvrement,  $\theta$ , ainsi que sur la variance réduite,  $\frac{\sigma^2}{\langle n \rangle}$ , du nombre de particules déposées par sous-ensemble d'une grande surface adsorbante, afin de confronter ces résultats à ceux issus des prévisions théoriques ou des simulations. Ces comparaisons ont notamment révélé que le modèle balistique permet d'interpréter les fonctions de distribution radiale pour des particules caractérisées par un paramètre  $R^*$  supérieur à 3 environ, et les variances réduites à partir de  $R^*$  même inférieur à 1. Il est apparu que ce modèle permet aussi de prévoir avec un bon degré de précision la distribution

d'érythrocytes sur une surface, bien que ces particules ne soient pas sphériques [LAV96], [LAV97], [LAV98].

D'autres travaux expérimentaux ont porté sur un aspect complémentaire du processus de dépôt qu'est la cinétique de recouvrement, c'est-à-dire l'évolution du taux de recouvrement en fonction du temps. Notamment dans le cas des protéines, Ramsden [RAM92], [RAM93] a montré expérimentalement que la cinétique dans le domaine asymptotique suit la loi en  $t^{-1/2}$  [SWE81] caractéristique du modèle RSA. En ce qui concerne les particules, outre les travaux déjà évoqués, une étude approfondie de l'influence de la charge électrostatique de particules colloïdales sur leur cinétique de dépôt et sur le taux de recouvrement à saturation a été menée par Adamczyk et ses collaborateurs [ADA90], [ADA92], [ADA96a] dans des conditions où l'effet de la gravité peut être négligé. Plus récemment, ces mêmes auteurs se sont intéressés à la cinétique du dépôt de particules colloïdales où  $R^* = 1.26$  et  $3.13$  [ADA96b], [ADA98]. Malgré la valeur relativement élevée du paramètre  $R^*$  dans le deuxième exemple, Adamczyk *et al.* ont trouvé que la cinétique de dépôt était plus rapide que celle prévue par le modèle BD avec, par contre, une valeur du taux de recouvrement à saturation inférieure à celle prévue par ce modèle.

Il nous a donc paru intéressant d'examiner attentivement ces caractéristiques du processus de dépôt pour différentes valeurs de  $R^*$  de façon à parcourir un assez large domaine de ce paramètre afin de vérifier dans quelles conditions le modèle balistique peut être appliqué à la prévision des cinétiques de dépôt. Nous montrerons dans la suite de ce mémoire des résultats obtenus avec quatre variétés de particules qui permettent d'explorer l'intervalle  $1.72 \leq R^* \leq 6.52$ , soit un nombre de Péclet ( $Pe = R^{*4}$ ) variant approximativement de 9 à 1800. Nous évoquerons le rôle possible des forces de répulsion d'origine électrostatique [SEN94b], [ADA96b], [ADA98], [OST99] et, en plus, l'incidence éventuelle de la formation d'une multicouche. Cette dernière hypothèse a conduit à l'élaboration d'un modèle, basé sur le modèle DRSAG

(voir ci-dessus), qui conserve les particules non adsorbées dans le système au lieu de les en rejeter (modèle DRSAGM où M signifie multicouche).

Le travail réalisé s'appuie sur des expériences de sédimentation et d'adhésion dans une cellule de diffusion similaire à celle utilisée par Adamczyk *et al.* [ADA96b], [ADA98]. Un important effort d'analyse d'images a dû être réalisé pour dépouiller les images de la surface adsorbante prises au microscope. Par ailleurs, le caractère aléatoire des trajectoires, et davantage encore celui de la distribution aléatoire des particules dans la suspension (bien que celle-ci soit en principe homogène), entraîne une inévitable variabilité des cinétiques d'une expérience à l'autre. Il est donc indispensable de répéter les expériences. De plus, le caractère aléatoire des points de dépôt et le caractère irréversible de l'adhésion entraînent de fortes fluctuations sur le taux de recouvrement atteint à la fin d'une expérience. Comme il a été souligné par Luthi *et al.*, les premières particules déposées déterminent en grande partie l'évolution de la surface et le taux de recouvrement final [LUT97]. Ceci souligne de nouveau que l'irréversibilité de l'adhésion conditionne fortement la structure géométrique (propriété *statique*) et, par voie de conséquence, la *dynamique* du processus de recouvrement.

Ce mémoire est composé de six chapitres (numérotés de A à F). Les éléments essentiels qui y seront abordés sont brièvement évoqués ci-dessous.

Le **chapitre A** porte sur les modèles les plus courants de la littérature, à savoir les modèles RSA et BD, ainsi que sur les modèles incluant la diffusion des particules dans le liquide avant leur adhésion. Nous détaillerons plus particulièrement le modèle DRSAGM qui a été développé dans le cadre de ce travail de thèse, en accordant une attention toute spéciale à la définition de la cinétique ou de la fonction de surface accessible, les deux étant liées. Par ailleurs, ce chapitre rappelle quelques éléments de la théorie du mouvement d'une particule colloïdale dans un fluide, ce qui permettra de définir le paramètre sans dimension,  $R^*$ , qui quantifie l'intensité relative de la gravité par rapport à la diffusion brownienne. Nous nous attacherons également à

présenter les méthodes usuelles d'analyse des configurations de particules formées à une interface solide/liquide au cours d'un processus de dépôt.

Dans le **chapitre B**, nous spécifierons les caractéristiques des matériels et des particules qui ont été utilisés lors de ce travail.

Le **chapitre C** portera sur les méthodes expérimentales. Nous donnerons une description complète de la préparation de la cellule de sédimentation et des lamelles qui constituent les surfaces adsorbantes, puis du montage de la cellule, et de l'utilisation du microscope optique et de son équipement pendant le déroulement d'une expérience.

Au **chapitre D**, nous développerons la méthodologie de calcul mise en œuvre pour exploiter les images de la surface adsorbante prises au microscope. Nous nous efforcerons d'expliquer comment, à partir de ces images, il est possible d'extraire les coordonnées du centre de gravité des particules puis, à partir de ces coordonnées, d'isoler les particules qui se trouvent en contact avec la surface en éliminant les particules piégées, ces dernières ne participant pas à la cinétique. Une discussion détaillée (partiellement renvoyée en Annexe a) est consacrée à la normalisation du temps expérimental, c'est-à-dire à sa transformation en un temps qui permet la comparaison des résultats expérimentaux aux cinétiques déduites des modèles.

Les cinétiques expérimentales de dépôt et leur comparaison à celles déduites des modèles BD et DRSAGM font l'objet du **chapitre E**. Les quatre systèmes de particules colloïdales choisis permettent de couvrir la zone de transition reliant le comportement de type RSA au comportement de type BD ( $1 < R^* < 3$ ).

Une extension de ce travail à un système biologique, en l'occurrence les polynucléaires neutrophiles (fixés), est proposée au **chapitre F**.

Une synthèse de l'ensemble des résultats, ainsi que des perspectives et développements envisageables, sont présentés dans la **conclusion**.

On trouvera en outre dans les annexes a-d des compléments d'information concernant :

- le caractère linéaire de la croissance du nombre de particules arrivées à l'interface solide/liquide au cours du temps pour les particules utilisées dans les expériences réalisées dans la présente étude (**Annexe a**),
- le traitement d'images (**Annexe b**),

Enfin, deux publications ont été rédigées et une troisième est en préparation. Les deux articles parus sont joints en annexe. Leur contenu est détaillé principalement dans les chapitres A et E. Ils portent sur la diffusion d'une particule dans un liquide au voisinage d'une surface [SCH96] (**Annexe c**) et sur la cinétique de dépôt de particules de synthèse caractérisées par une grande valeur du paramètre  $R^*$  [CAR98] (**Annexe d**).

# Chapitre A

## Théories et modèles

I - Introduction	27
II - Caractérisation des configurations de particules formées à une interface solide / liquide par un processus de dépôt	28
1) Taux de recouvrement	29
2) Fonction de distribution radiale	30
3) Fluctuation du nombre de particules	33
III - Modèles géométriques	36
1) Modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire (RSA)	36
a) Introduction	36
b) Fonction de surface accessible	37
c) Cinétique	38
2) Modèle du dépôt balistique (BD)	40
a) Introduction	40
b) Fonction de surface accessible	42
c) Cinétique	44
IV - Diffusion d'une particule dans un liquide	49
1) Sans paroi, ni autres particules	49
2) Avec paroi, et avec ou sans particules adsorbées	52
V - Modèles incluant la diffusion	55

1) Modèle de diffusion/adsorption et formation d'une monocouche (DRSA)	55
2) Modèle de diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel - Formation d'une monocouche (DRSAG)	57
3) Modèle de diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel - Formation d'une multicouche (DRSAGM)	59
VI - Définition de la cinétique du processus de dépôt dans les modèles incluant la diffusion	61
VII - Diffusion/adsorption en l'absence de force déterministe	66
1) Cinétique obtenue par stratification de l'espace	67
2) Approche théorique	73
VIII - Diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel	75
1) Cinétiques déduites du modèle DRSAGM	75
a) Remarques préliminaires	75
b) Simulations	78
c) Conclusion aux simulations	87
2) Approche théorique	88
IX - Conclusion	90

## **I - Introduction**

L'étude des suspensions de particules colloïdales en interaction avec des surfaces possède de nombreuses applications dans les domaines de la biologie, de la médecine ou de la chimie (cf. Introduction). C'est pourquoi ce domaine a suscité beaucoup d'études expérimentales, théoriques ou encore par simulation numérique. Tant la difficulté que l'intérêt liés à l'étude de ces systèmes colloïdaux proviennent, en partie du moins, de la nature irréversible de l'adhésion à laquelle ils donnent lieu. Les principes de la physique statistique des systèmes à l'équilibre sont ainsi rendus caduques.

Différents modèles ont été proposés pour rendre compte des particularités des configurations de particules aux interfaces dues à l'irréversibilité du processus d'adhésion. Les premiers de ces modèles sont purement géométriques et ne tiennent compte que des effets de volume exclu par les particules déjà adsorbées sur la surface. D'autres modèles, par contre, tentent de donner une description plus réaliste de la physique des phénomènes observés par la prise en compte explicite du processus de transport et de l'ensemble des interactions auxquelles une particule en cours d'adsorption est soumise, qu'elles soient de nature aléatoire, dues aux chocs avec les molécules du fluide (mouvement brownien), gravitationnelles, électrostatiques, de van der Waals ou hydrodynamiques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les principaux outils habituellement utilisés pour caractériser des surfaces couvertes par des particules. Nous décrivons par la suite les deux modèles géométriques "standards" les plus couramment mis en œuvre, à savoir le modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire (RSA) et le modèle de dépôt balistique (BD). Après avoir procédé à des rappels sur le mouvement brownien, qui nous permettront de définir le rayon réduit  $R^*$  pour quantifier l'influence relative de la pesanteur et de la diffusion, nous aborderons des modèles "diffusionnels", en particulier un modèle qui traite explicitement la formation de multicouches. Cette présentation ne prétend pas à l'exhaustivité, mais vise

surtout à préciser les caractéristiques des deux modèles impliqués dans l'interprétation des expériences réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, à savoir le modèle balistique (paragraphe A-III-2) et le modèle de diffusion / adsorption dans un champ gravitationnel avec formation de multicouches (paragraphe A-V-3 et A-VIII).

## **II - Caractérisation des configurations de particules formées à une interface solide / liquide par un processus de dépôt**

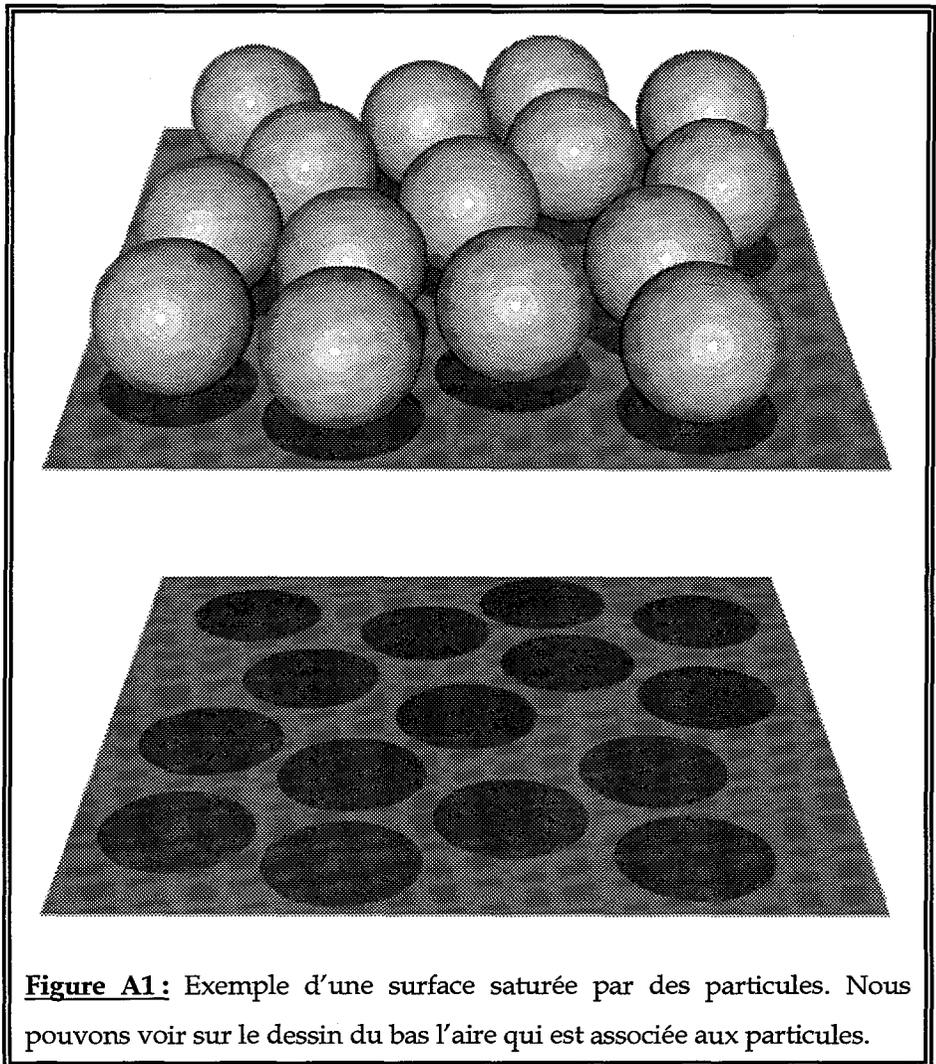
Bien que ce mémoire porte sur la cinétique du recouvrement d'une surface par des particules colloïdales, nous donnons ici un bref rappel des outils traditionnellement mis en œuvre pour décrire des configurations de particules déposées sur une surface à un instant donné. Nous aborderons ainsi les notions de taux de recouvrement à saturation, de fonction de distribution radiale et de variance réduite de la distribution du nombre de particules déposées sur des portions de surface d'aire donnée. Ces critères sont suffisamment généraux pour qu'ils puissent être définis indépendamment des particularités de tel ou tel modèle ou des conditions expérimentales. Au contraire, la discussion sur les cinétiques de dépôt est pour l'essentiel renvoyée en fin de chapitre, c'est-à-dire après la description des modèles. En effet, la comparaison des cinétiques prédites par différents modèles peut se révéler assez délicate si ces modèles ne sont pas de même nature (modèles sans ou avec prise en compte explicite du transport des particules du liquide vers l'interface). Dans tout ce qui suit, les caractéristiques que l'on définira se rapporteront à la monocouche formée au contact direct de la surface adsorbante, même si le processus de dépôt peut conduire localement à des empilements de particules.

**1) Taux de recouvrement**

Le taux de recouvrement, noté  $\theta$ , est défini par le rapport de l'aire occupée par les particules adsorbées à l'aire  $A$  de la surface adsorbante :

$$\theta = n_a \frac{\pi R^2}{A} \quad [A1]$$

où  $n_a$  est le nombre de particules déposées sur la surface et  $R$  le rayon des particules. La surface est dite saturée lorsque plus aucune particule supplémentaire ne peut être adsorbée. Alors, les espaces qui sont encore



**Figure A1:** Exemple d'une surface saturée par des particules. Nous pouvons voir sur le dessin du bas l'aire qui est associée aux particules.

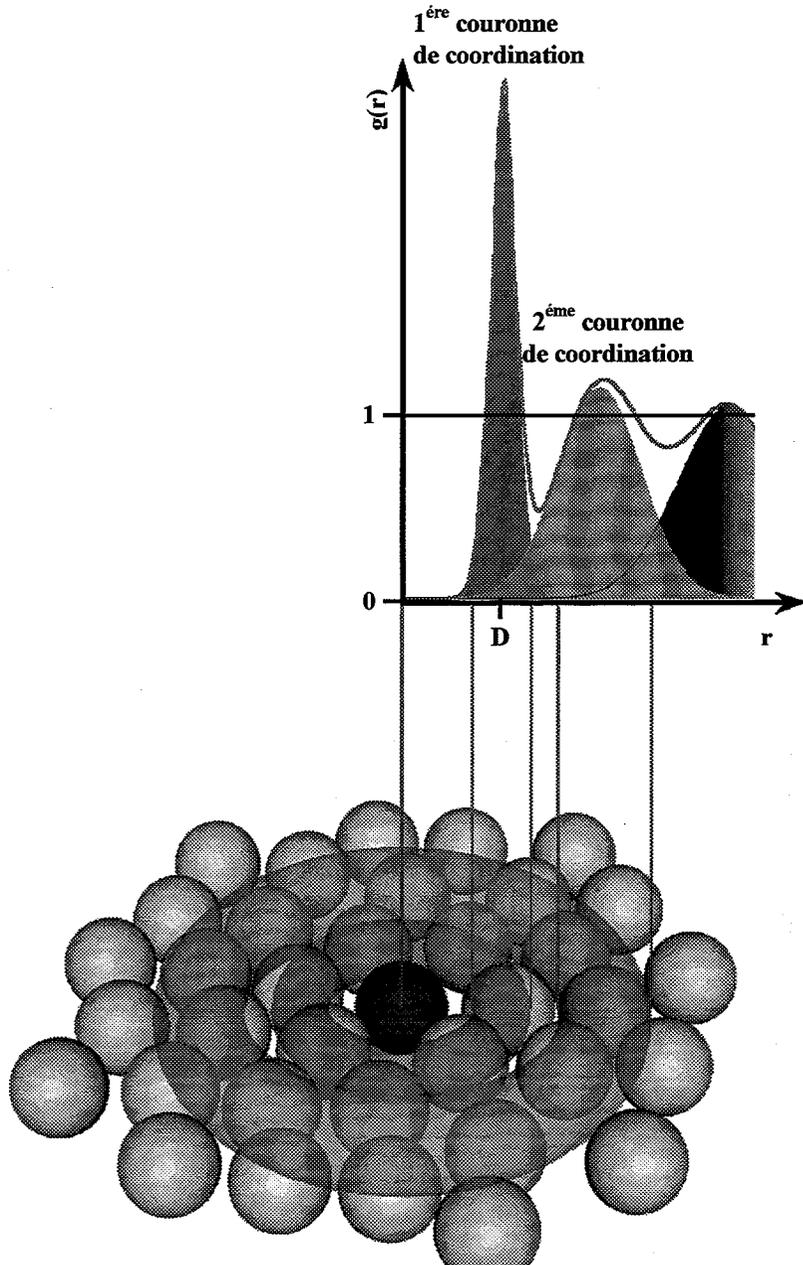
disponibles entre les particules adsorbées sont insuffisants pour qu'une nouvelle particule puisse s'y insérer. La configuration de particules ainsi formée se caractérise par un taux de recouvrement égal au taux de recouvrement à saturation. Il peut être utile de rappeler que cette valeur limite est propre à chaque surface couverte en raison du caractère aléatoire des dépôts. Néanmoins, la répétition d'un grand nombre d'expériences ou de simulations, dans des conditions identiques, permet de définir un taux de recouvrement à saturation *moyen*, noté  $\theta(\infty)$ , caractéristique du processus étudié. Par commodité de langage, on omet généralement le qualificatif "moyen" et on assimile ainsi les valeurs possibles d'une variable aléatoire à sa valeur moyenne. Ce même taux serait observé si la surface adsorbante avait une aire infiniment grande par rapport à l'aire couverte par une particule.

Il faut encore préciser que le taux de recouvrement à saturation a le statut de *valeur limite* et non de *valeur à l'équilibre* puisque nous nous intéressons ici à l'adhésion *irréversible* de particules à une surface. Si la probabilité de désorption n'était pas strictement nulle par hypothèse, le départ, même rare, des particules permettrait d'atteindre un état d'équilibre.

## **2) Fonction de distribution radiale**

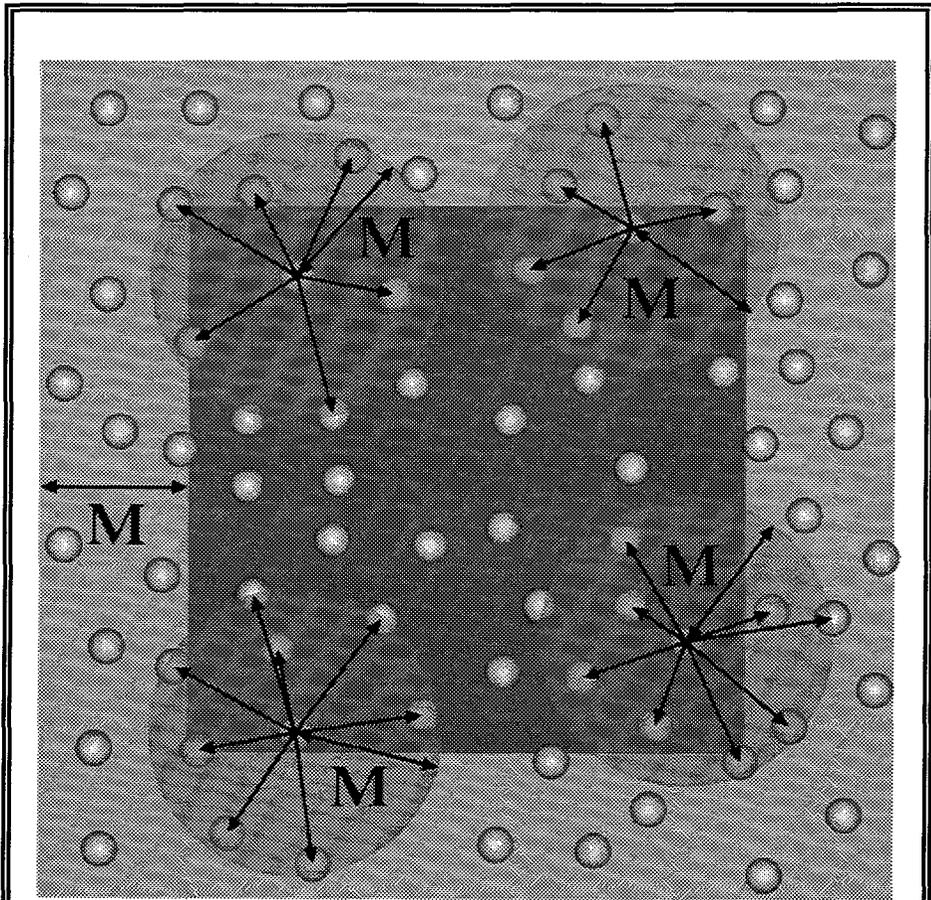
La fonction de distribution radiale, ou de corrélation de paire, notée  $g(r)$ , caractérise la répartition des particules sur la surface, les unes par rapport aux autres. Elle quantifie l'influence des contraintes imposées à la distribution des particules par rapport à une distribution qui serait obtenue sans contrainte, donc statistiquement uniforme.

Pour déterminer la fonction de distribution radiale, une particule quelconque, adsorbée sur la surface, est choisie comme particule de référence. Les distances  $r$  entre le centre de cette particule et le centre de toutes les autres particules sont mesurées et groupées par classes de largeur  $\omega$  en vue de la construction d'un histogramme.



**Figure A2:** Principe de calcul de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  [HIR85] : la particule colorée en bleu est prise comme particule de référence. Les particules se trouvant sous anneaux de couleur rouge et verte correspondent respectivement au premier et au deuxième pic de la courbe.

Pour les systèmes de taille finie (cas des images expérimentales), les particules proches des bords ne peuvent pas servir de référence, puisque celles-ci ne "voient" pas le même nombre de voisins que les particules plus centrales. Les particules de référence doivent donc être choisies à l'intérieur d'une fenêtre égale à l'aire observée diminuée d'une certaine marge. Le calcul



**Figure A4:** Principe de calcul de la fonction de distribution radiale. L'histogramme des distances entre les particules est réalisé en prenant successivement comme référence toutes les particules se trouvant à l'intérieur d'une fenêtre correspondant à la soustraction d'une marge de largeur  $M$ .

des distances est répété en prenant successivement comme référence chacune des  $n_{ref}$  particules se trouvant à l'intérieur de la fenêtre, et ce sur l'ensemble des systèmes ou des images disponibles. A chaque classe  $i$  correspond un nombre  $n_i$  de distances qui vérifient  $i\omega \leq r \leq (i+1)\omega$ . En notant  $A_i$  l'aire de la couronne comprise entre les cercles de rayon  $i\omega$  et  $(i+1)\omega$ , on définit la fonction de distribution radiale par l'expression :

$$g(r) = \frac{n_i}{\rho A_i n_{ref}} \quad [A2]$$

où  $\rho$  est la densité de particules sur la surface ( $= n_a/A$ ).

La largeur  $M$  de la marge est définie de telle manière que pour des distances entre particules supérieures à  $M$  on ait  $g(r \geq M) \approx 1$ . Pour des processus d'adhésion où les forces d'interaction entre particules sont à courte portée (répulsion de "cœur dur" par exemple) cette marge est de l'ordre de quelques rayons. Si l'on prend comme origine le centre d'une particule et que l'on considère la couronne délimitée par les cercles de rayons  $r$  et  $r + dr$  centrés en ce point, le nombre moyen de particules ayant leur centre dans cette couronne est :

$$dn = 2 \pi \rho r g(r) dr \quad [A3]$$

Le rapport  $dn/n_a$  correspond à la probabilité de trouver une particule à une distance comprise entre  $r$  et  $r + dr$  d'une autre particule.

### 3) Fluctuation du nombre de particules

On observe, aussi bien dans les expériences que dans les simulations numériques destinées à reproduire les observations expérimentales, que le dépôt de particules sur une surface donne lieu à des inhomogénéités de la densité de particules fixées (nombre de particules par unité d'aire) [WOJ93], [SEN94a], [SCH95a], [SCH95b], [WOJ95a], [BAF97], [LAV98].

Dans les expériences, où l'on suppose que la suspension de particules est homogène, le nombre de particules par unité de volume est distribué suivant la loi binomiale. En l'absence de toute interaction entre particules

(que ce soit dans le liquide ou à l'interface), le nombre de centres de particules trouvés sur une aire donnée de cette interface suivrait également une loi binomiale. Si la portion d'interface observée était virtuellement subdivisée en  $v$  sous-ensembles égaux (dont l'intersection est vide), le rapport de la variance  $\sigma^2$  à la moyenne  $\langle n \rangle$  de centres par sous-ensemble serait égal à  $\frac{v-1}{v}$ . En réalité, même si l'on néglige toute interaction autre que celle de cœur dur, et même si la concentration de la suspension est faible, les particules finissent inévitablement par interagir à l'interface. A partir de ce moment-là le dépôt d'une particule ne peut plus être considéré comme indépendant de la présence des particules arrivées avant elle. La loi binomiale ne peut donc plus s'appliquer. Cet effet est d'autant plus important que le taux de recouvrement est élevé. En pratique, il faut compter le nombre de particules fixées sur chacun des  $v$  sous-ensembles et en déduire le meilleur estimateur de la variance (pour  $v < \infty$ ) suivant la relation usuelle :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^v n_i^2 - \frac{1}{v} \left( \sum_{i=1}^v n_i \right)^2}{v-1} = \frac{v}{v-1} (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2) \quad [A4]$$

où  $n_i$  correspond au nombre de particules ayant leur centre dans le  $i^{\text{ème}}$  sous-système;  $\langle n \rangle$  et  $\langle n^2 \rangle$  représentent la moyenne des  $n_i$  et la moyenne des carrés des  $n_i$ , respectivement.

La probabilité d'adsorber une particule supplémentaire est plus petite dans une région où le taux de recouvrement est relativement fort que dans une région où est il est plus faible. Il en découle que la prochaine particule tendra à s'adsorber de manière à rééquilibrer la distribution des particules, c'est-à-dire à réduire sa variance. Toutefois, ce processus ne peut jamais conduire à une égalité parfaite de la densité de particules entre tous les sous-ensembles. Par conséquent la variance, ou pareillement la variance réduite

$\frac{\sigma^2}{\langle n \rangle}$ , diminuent mais ne tendent pas vers zéro quand la surface s'approche de son état de saturation.

L'effet d'homogénéisation évoqué ci-dessus dépend évidemment du mécanisme qui régit le dépôt, comme nous le verrons dans les paragraphes consacrés à la description des modèles. La mesure de la variance donne ainsi des renseignements sur de possibles interactions des particules à l'interface liquide/solide. Dans le cas expérimental il faut toutefois toujours garder présent à l'esprit que l'on ne peut pas maîtriser ces interactions de manière exhaustive et parfaite. Il n'est donc jamais exclu que des interactions antagonistes puissent partiellement se compenser et ainsi se masquer réciproquement. Dans un modèle d'ordinateur au contraire, on choisit explicitement les interactions dont on souhaite tester les effets sur telle ou telle caractéristique des configurations de particules. On peut alors précisément corrélérer la nature et l'intensité de l'interaction et la variance qui en résulte. Cette dernière remarque n'est qu'une illustration supplémentaire de l'utilité du dialogue expérience-modélisation pour progresser dans la compréhension de phénomènes complexes.

Mentionnons encore que la variance réduite  $\frac{\sigma^2}{\langle n \rangle}$  peut également se déduire de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  (cf. paragraphe précédent) par la relation [LAN67] :

$$\frac{\sigma^2}{\langle n \rangle} = 1 + \rho \int_0^\infty [g(r) - 1] 2\pi r dr \quad [A5]$$

où  $\rho$  est la densité de particules fixées à la surface ( $\rho = v\langle n \rangle/A$ ),  $g(r)$  correspond à une surface d'aire infinie et  $\frac{\sigma^2}{\langle n \rangle}$  correspond à une infinité de sous-systèmes d'aire également infinie. Cette dernière condition ne peut évidemment jamais être remplie en pratique de façon rigoureuse. Néanmoins, la relation [A5] peut être appliquée à des résultats expérimentaux ou de simulations [MAN95], [WOJ95a].

### **III - Modèles géométriques**

#### **1) Modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire (RSA)**

##### **a) Introduction**

Le modèle le plus simple prenant en compte les effets de surface (ou de volume) exclu(e) est le modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire ("Random Sequential Adsorption (RSA) model"). Dès 1939, Flory avait suggéré que certaines réactions chimiques sur des chaînes macromoléculaires pouvaient se modéliser par un processus d'adsorption aléatoire sur un réseau à une dimension [FLO39]. Par la suite, ce modèle fut étendu au cas d'un collecteur monodimensionnel (1D) continu, en l'occurrence d'une ligne recouverte aléatoirement de segments de droite égaux sans empiétements mutuels, qui lui valut aussi le nom de "car parking problem" [REI95], [REN58], [MAC62], [SCH88], [TAL92]. On peut remarquer que l'unidimensionnalité du collecteur n'implique pas sa rectilinéarité. En effet, on peut imaginer un collecteur circulaire (fermé), recevant des arcs de cercles égaux. Dans cette variante du modèle, le collecteur présente l'avantage de ne pas avoir d'extrémités, donc de minimiser "automatiquement" les effets de taille finie [COH63].

Dans le modèle RSA, la position du centre de la particule sur le support adsorbant est choisie au hasard et de manière séquentielle. Lorsque la particule empiète sur une particule déjà adsorbée, elle est immédiatement rejetée (répulsion de "cœur dur") ; dans le cas contraire, elle est adsorbée. Une fois adsorbée sur la surface, une particule ne peut ni diffuser à la surface ni se désorber (processus irréversible c'est-à-dire à mémoire infinie).

Comme dans bien d'autres cas, les caractéristiques statiques et dynamiques de la version 1D du modèle peuvent être déterminées sans recours aux simulations numériques. On peut, en particulier, déterminer de manière

formelle et exacte le taux de recouvrement à saturation [ $\theta(\infty) \approx 0.74759$ ] [REN58]. Par la suite, ce modèle a été étendu à des processus bidimensionnels, c'est-à-dire à l'étude du dépôt de particules sur une surface [PAL60], [FED80a], [HIN86], [MEA92]. Dans ce cas (ainsi que dans tous les cas où la dimensionnalité du collecteur est encore plus élevée), il ne paraît pas possible d'obtenir les caractéristiques des configurations de particules formées sur la surface de manière exacte sur tout le domaine des taux de recouvrement. On peut en particulier mentionner que le taux de recouvrement à saturation ne peut être déterminé qu'à l'aide de simulations numériques [ $\theta(\infty) \approx 0.547$ ] [HIN86].

Ce modèle a été validé par divers résultats expérimentaux, concernant notamment l'adsorption de protéines [FIN79], [FED80a], [FED80b], [RAM93], ou de particules de polystyrène de diamètre de l'ordre du micron [ONO86], [SJO90a], [SJO90b], [WOJ93]. Il s'applique essentiellement à des systèmes de particules ayant une petite taille ou une densité faible par rapport à celle du fluide, c'est-à-dire à des systèmes où l'effet de la gravitation peut être négligé par rapport aux forces aléatoires responsables de la diffusion des particules dans le fluide ( $R^*$  petit, voir ci-dessous).

## b) Fonction de surface accessible

Le fait qu'une seule particule suffise à empêcher l'adhésion d'une autre se traduit par une expression de la fonction de surface accessible dont le développement en série comporte toutes les puissances entières de  $\theta$ , y compris  $\theta$  lui-même :  $1 + a_1\theta + a_2\theta^2 + a_3\theta^3 + O(\theta^4)$ . Rappelons brièvement que la fonction de surface accessible mesure l'aire relative disponible pour recevoir le centre d'une nouvelle particule. Elle mesure aussi, du moins dans les modèles géométriques, la probabilité moyenne de succès lors d'une tentative de dépôt sur une surface caractérisée par le taux de recouvrement  $\theta$ .

Pour le modèle RSA, Schaaf et Talbot ont montré que [SCH89a], [SCH89b] :

$$\Phi(\theta) = 1 - 4\theta + \frac{6\sqrt{3}}{\pi}\theta^2 + \left( \frac{40}{\pi\sqrt{3}} - \frac{176}{3\pi^2} \right)\theta^3 + O(\theta^4) \quad [A6]$$

qui diffère de la fonction de surface accessible d'un système à l'équilibre à partir du terme en  $\theta^3$ . Ultérieurement, Given a déterminé la valeur du coefficient suivant :  $a_4 = 0.720565$  [GIV92]. Schaaf et Talbot ont également montré que  $\Phi(\theta)$  se comporte comme  $[\theta(\infty)-\theta]^3$  quand le taux de recouvrement est proche de sa valeur à saturation (phase asymptotique). La fonction rationnelle :

$$\Phi(\theta) = \frac{(1-x)^3}{1+b_1x+b_2x^2+b_3x^3} \quad [A7]$$

où  $x = \theta/\theta(\infty)$ ,  $b_1 = -0.812$ ,  $b_2 \approx 0.2336$  et  $b_3 \approx 0.0845$ , constitue une très bonne approximation de  $\Phi(\theta)$  sur tout le domaine de variation de  $\theta$  [ $0 \leq \theta \leq \theta(\infty)$ ]. Ceci est d'autant plus remarquable que les trois coefficients  $b_i$  sont entièrement déterminés par les trois coefficients  $a_i$  du développement [A6]. Comme ces derniers sont connus de façon exacte, les  $b_i$  ne sont donc pas des paramètres libres qui permettraient l'ajustement de [A7] à des données simulées. On peut facilement étendre la construction de la fonction d'interpolation [A7] pour y incorporer le terme de 4<sup>ème</sup> ordre de Given. On obtient ainsi  $b_4 \approx 0.0761$ . Jin *et al.* ont par contre utilisé  $b_4$  comme paramètre d'ajustement de  $\Phi(\theta)$  à leurs données simulées et obtenu  $b_4 \approx 0.2330$  [JIN94].

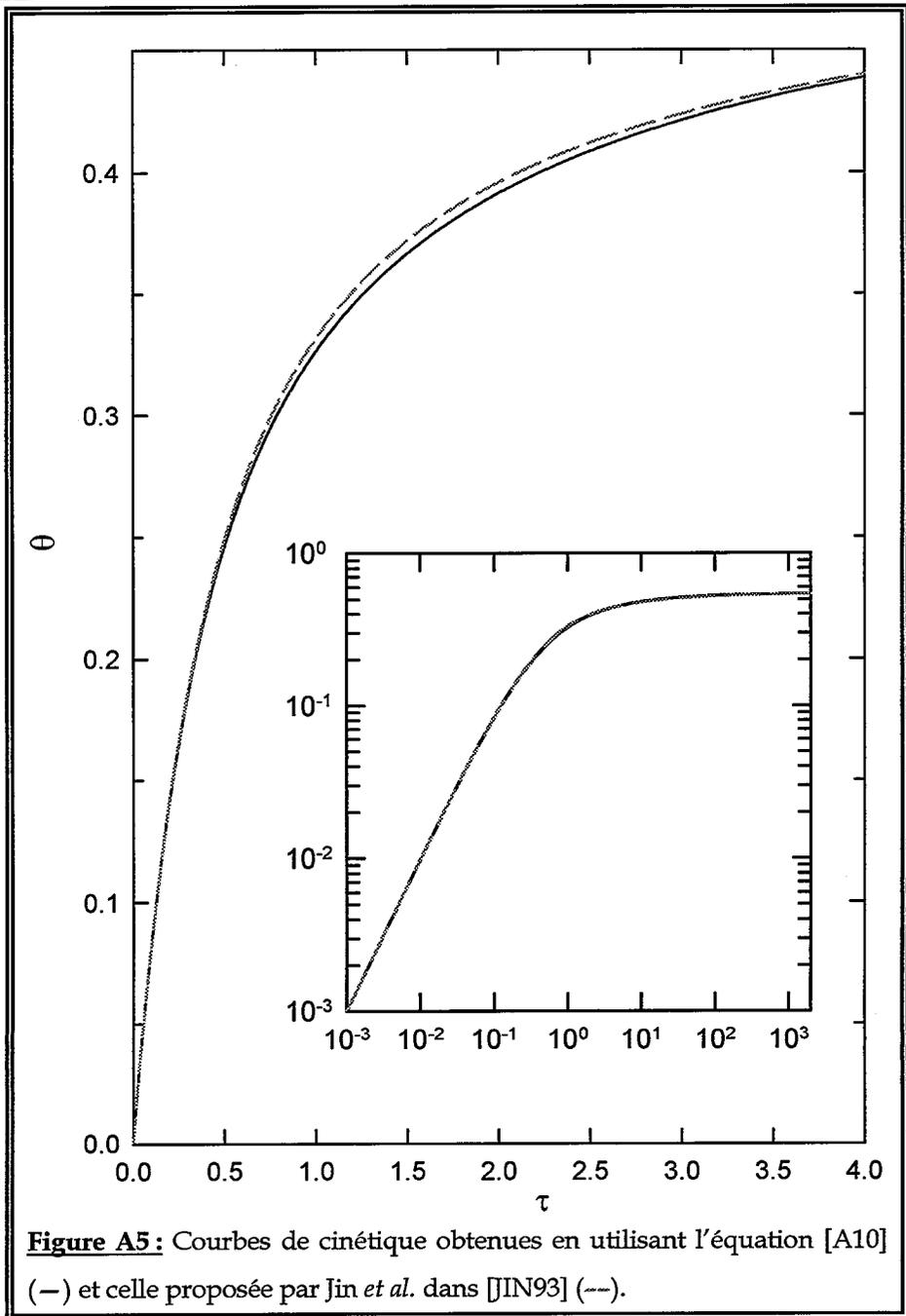
### c) Cinétique

En utilisant  $\frac{\pi R^2}{A}$  comme unité de temps et en reprenant la définition

[A1] de  $\theta$ , l'équation qui régit la cinétique du processus de dépôt s'écrit :

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \Phi(\theta) \quad [A8]$$

où  $\tau = n_{ess} \frac{\pi R^2}{A}$  correspond au temps écoulé après  $n_{ess}$  essais de dépôt. Il en découle que le temps nécessaire pour atteindre une certaine valeur de  $\theta$  est donné par :



$$\tau = \int_0^\theta \frac{d\theta'}{\Phi(\theta')} = \theta(\infty) \int_0^x \frac{dx'}{\Phi(x')} \quad [A9]$$

En y introduisant l'expression [A7], on obtient :

$$\tau = \theta(\infty) \left\{ -(b_2 + 3b_3) \ln(1-x) + \left[ (1-b_2-3b_3)x + (-1+b_1+3b_2+9b_3)x^2/2 - b_3x^3 \right] (1-x)^{-2} \right\} \quad [A10]$$

Une autre loi cinétique, exprimant la taux de recouvrement en fonction du temps, a été proposée par Jin *et al.* [JIN93] et conduit à des prédictions légèrement différentes (figure A5), ce qui est sans doute dû au fait que ces auteurs ont utilisé un polynôme de degré 4 (au lieu de 3) au dénominateur de l'équation [A7], dont le quatrième coefficient est ajusté d'après leurs simulations.

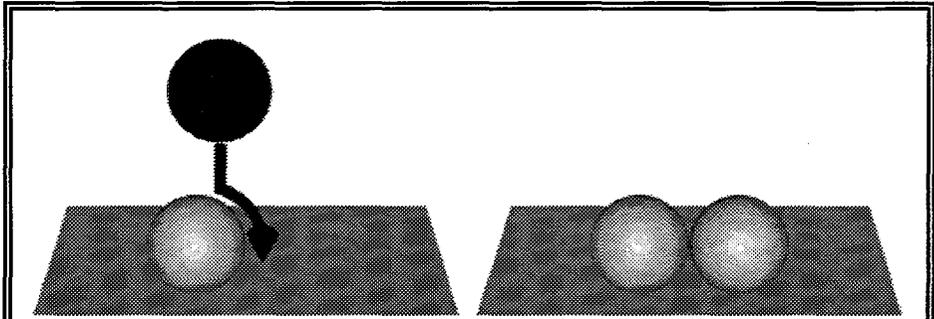
La cinétique du modèle RSA peut être subdivisée en trois régions principales. La première région coïncide avec le début de l'expérience, et correspond à une cinétique linéaire. La surface étant peu couverte, l'ensemble des particules arrivant sur la surface est adsorbé avec une probabilité proche de l'unité. La deuxième région correspond à la partie de la cinétique où l'ensemble des essais de dépôt de nouvelles particules ne sont plus tous couronnés de succès. Elle correspond à la présence d'un nombre de particules suffisant pour qu'il y ait des collisions donc des essais rejetés. La dernière région, enfin, correspond au domaine (ou régime) asymptotique, où le taux de recouvrement est proche de sa valeur à saturation. Qualitativement on retrouvera la même allure de la cinétique dans le modèle BD ci-dessous.

## **2) Modèle du dépôt balistique (BD)**

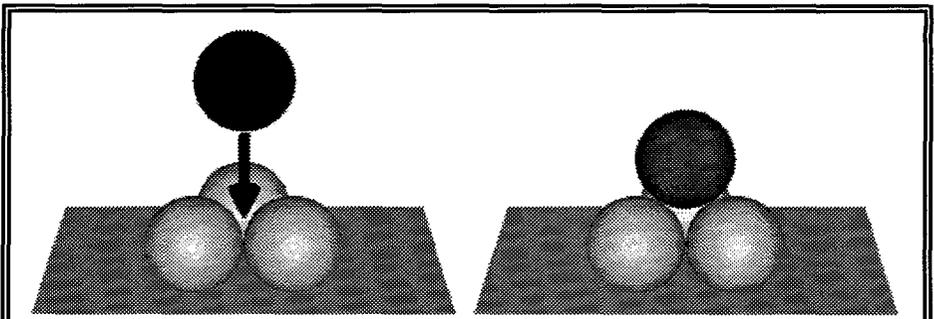
### **a) Introduction**

Dans le modèle balistique ("ballistic deposition" (BD) model) les particules (sphères dures) sont placées dans un champ gravitationnel virtuellement infini [JUL92], [TAL92], [THO92], [CHO93]. Comme dans le cas du modèle RSA, la position *a priori* de chaque particule est choisie de manière aléatoire et uniforme. Cette position est définie sur une surface plane virtuelle située à une hauteur d'au moins un diamètre au-dessus du plan adsorbant. A partir

de cette position de départ, la particule tombe en suivant une trajectoire rigoureusement rectiligne et verticale puisque aucune diffusion dans le liquide n'est prise en compte. La particule se fixe irréversiblement à la surface si aucune collision ne survient avec des particules préalablement déposées. Par contre, si la particule heurte une (ou plusieurs) particule(s) déjà adsorbée(s), elle roule sur cette (ces) particule(s) en suivant la ligne de plus grande pente. Si cette trajectoire la conduit finalement jusqu'à la surface, elle y est adsorbée de façon irréversible comme dans le cas d'un impact direct. Par contre, si après roulement elle se retrouve bloquée entre trois



**Figure A6a :** Dans le modèle BD, lorsqu'une particule entre en contact avec une particule qui est déjà adsorbée sur la surface, elle ne va pas être rejetée comme dans le modèle RSA, mais rouler sur cette dernière selon la ligne de plus grande pente.



**Figure A6b :** Une particule est rejetée lorsqu'elle tombe dans un piège. Un piège est constitué au minimum de trois particules qui sont déjà adsorbées sur la surface.

particules (ou plus) fixées à la surface sans toucher cette dernière, c'est-à-dire si elle se trouve piégée, elle est rejetée et un nouvel essai d'adsorption est entrepris.

Des expériences de dépôt de particules de mélamine ou de polystyrène sur des surfaces de silice avaient été réalisées par le groupe de Schaaf en collaboration avec notre laboratoire d'accueil. L'analyse approfondie des configurations de particules formées à l'interface, à différents taux de recouvrement, avait permis de montrer que le modèle BD permet de très bien prévoir la variance de la densité de particules adhérant à l'interface. Ceci est d'autant plus à souligner que cet accord expérience/théorie n'a pas seulement été obtenu dans le cas de grandes valeurs de  $R^*$ , mais aussi pour des particules caractérisées par  $R^* = 0.66$  [SCH95a], [SCH95b], [WOJ95a], [WOJ95b]. Cette sorte d'universalité du modèle BD en ce qui concerne l'une des caractéristiques statistiques des configurations de particules se devait d'être rappelée ici, même si cela peut paraître quelque peu en dehors de notre sujet d'étude. Cette mention permet simplement de rappeler dans quel contexte nous cherchons à voir si ce modèle permet pareillement de prédire le comportement dynamique de divers types de particules colloïdales.

#### b) Fonction de surface accessible

L'énoncé des règles du modèle BD suggère immédiatement que la fonction de surface accessible ne peut pas être identique à celle qui caractérise le processus RSA. En effet, au moins trois particules (si elles forment un piège [THO92]) sont nécessaires pour provoquer le rejet d'une tentative de dépôt. Il en découle que le développement en série de  $\Phi(\theta)$  ne comporte ni terme en  $\theta$ , ni terme en  $\theta^2$  :

$$\Phi(\theta) = 1 + a_3\theta^3 + O(\theta^4) \quad [A11]$$

où  $a_3 \approx -9.9497853$  [CHO93]. De plus, le roulement des particules permet la formation de configurations plus compactes que celles construites à l'aide du

modèle RSA, ce que traduit le taux de recouvrement à saturation  $\theta(\infty) \approx 0.6105$  [JUL92], [THO92], [CHO93], significativement supérieur à 0.547.

Une autre conséquence de la règle de roulement propre au modèle BD est de conférer au processus de dépôt une cinétique plus rapide que celle qui caractérise le modèle RSA. Il est clair en effet que le dépôt d'une particule sur la surface nécessite en moyenne moins de tentatives puisque le premier empiètement détecté n'engendre pas le rejet systématique de la particule incidente.

Une analyse détaillée du régime asymptotique du processus de recouvrement a permis à Choi *et al.* de montrer que le taux de recouvrement  $\theta(\tau)$  vérifie la relation :

$$\theta(\infty) - \theta(\tau) \sim \frac{e^{-\alpha\tau}}{\tau^2} \quad [A12]$$

quand il est proche de  $\theta(\infty)$ , où  $\tau$  est le temps (défini comme dans le modèle RSA), et  $\alpha$  est une constante égale à  $\frac{2\sqrt{3}}{\pi}$ . L'équation [A12] peut être réécrite sous la forme :

$$\theta(\tau) = \theta(\infty) - K \frac{e^{-\alpha\tau}}{\tau^2} \quad [A13]$$

où  $K$  est un coefficient de proportionnalité qu'il est inutile de chercher à préciser ici. En dérivant les deux membres de cette équation par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{d\theta}{d\tau} = K \left[ \frac{\alpha e^{-\alpha\tau}}{\tau^2} + \frac{2e^{-\alpha\tau}}{\tau^3} \right] \quad [A14]$$

Cette relation donne l'expression de la fonction de surface accessible en fonction du temps  $\tau$  (et non du taux de recouvrement  $\theta$ ), quand la surface est proche de la saturation, donc quand  $\tau \gg 1$ . Aux temps très longs, le deuxième terme de la somme figurant au membre de droite peut être négligé par rapport au premier. Il en découle que  $\Phi$  tend à devenir proportionnelle à  $\frac{e^{-\alpha\tau}}{\tau^2}$ , exactement comme l'est  $\theta(\infty) - \theta(\tau)$ . On en conclut que, proche de la

saturation, le collecteur présente une fonction de surface accessible (exprimée maintenant en fonction du taux de recouvrement) telle que :

$$\Phi(\theta) \sim \theta(\infty) - \theta \quad [A15]$$

On peut alors s'inspirer du travail de Schaaf et Talbot [SCH88] pour proposer une expression de la fonction de surface accessible supposée valable sur tout le domaine de variation du taux de recouvrement :

$$\Phi(\theta) = (1-x) \left( 1 + \sum_{i=1}^k b_i x^i \right)^{-1} \quad [A16]$$

où  $x = \theta/\theta(\infty)$ , avec  $0 \leq \theta \leq \theta(\infty)$  et  $k$  arbitrairement grand. Pour que cette expression constitue une bonne approximation de  $\Phi$  quel que soit  $\theta$ , il faut qu'elle s'identifie à l'expression (exacte au 3<sup>ème</sup> ordre en  $\theta$ ) donnée par l'équation [A11] quand  $\theta \rightarrow 0$ . Les coefficients  $b_i$  ne peuvent donc pas être tous libres. La comparaison du développement de Taylor de  $\Phi(\theta)$  à l'équation [A11] amène à poser  $b_1 = -1$ ,  $b_2 = 0$  et  $b_3 = -a_3\theta(\infty)^3 \approx 2.264$ .

### c) Cinétique

Compte tenu de la valeur des coefficients  $b_1$  et  $b_2$ , l'application de la relation [A9] conduit à :

$$\tau = \theta(\infty) \int_0^x \left( 1 + (1-x)^{-1} \sum_{i=3}^k b_i x^i \right) dx, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad [A17]$$

soit :

$$\tau = \theta(\infty) \left[ x - \left( \sum_{i=3}^k b_i \right) \ln(1-x) - \sum_{i=3}^k \left( b_i \sum_{j=1}^i \frac{x^j}{j} \right) \right] \quad [A18]$$

Si on fixe  $k$  à 5 (voir ci-dessous), on obtient explicitement :

$$\tau = \theta(\infty) \left\{ x - (b_3 + b_4 + b_5) [x + \ln(1-x)] - \frac{1}{2} (b_3 + b_4 + b_5) x^2 - \frac{1}{3} (b_3 + b_4 + b_5) x^3 - \frac{1}{4} (b_4 + b_5) x^4 - \frac{1}{5} b_5 x^5 \right\} \quad [A19]$$

On pourrait s'étonner de voir apparaître des termes en  $x^2$  et  $x^3$  dans cette relation, sachant qu'il n'existe pas de termes en  $\theta$  et  $\theta^2$  dans le développement

de  $\Phi(\theta)$  (cf. équation [A11]). En fait ces termes ne sont qu'apparents comme on peut le vérifier en remplaçant  $x + \ln(1-x)$  par son développement en série  $-\frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \frac{x^5}{5} + O(x^6)$ . Il vient alors :

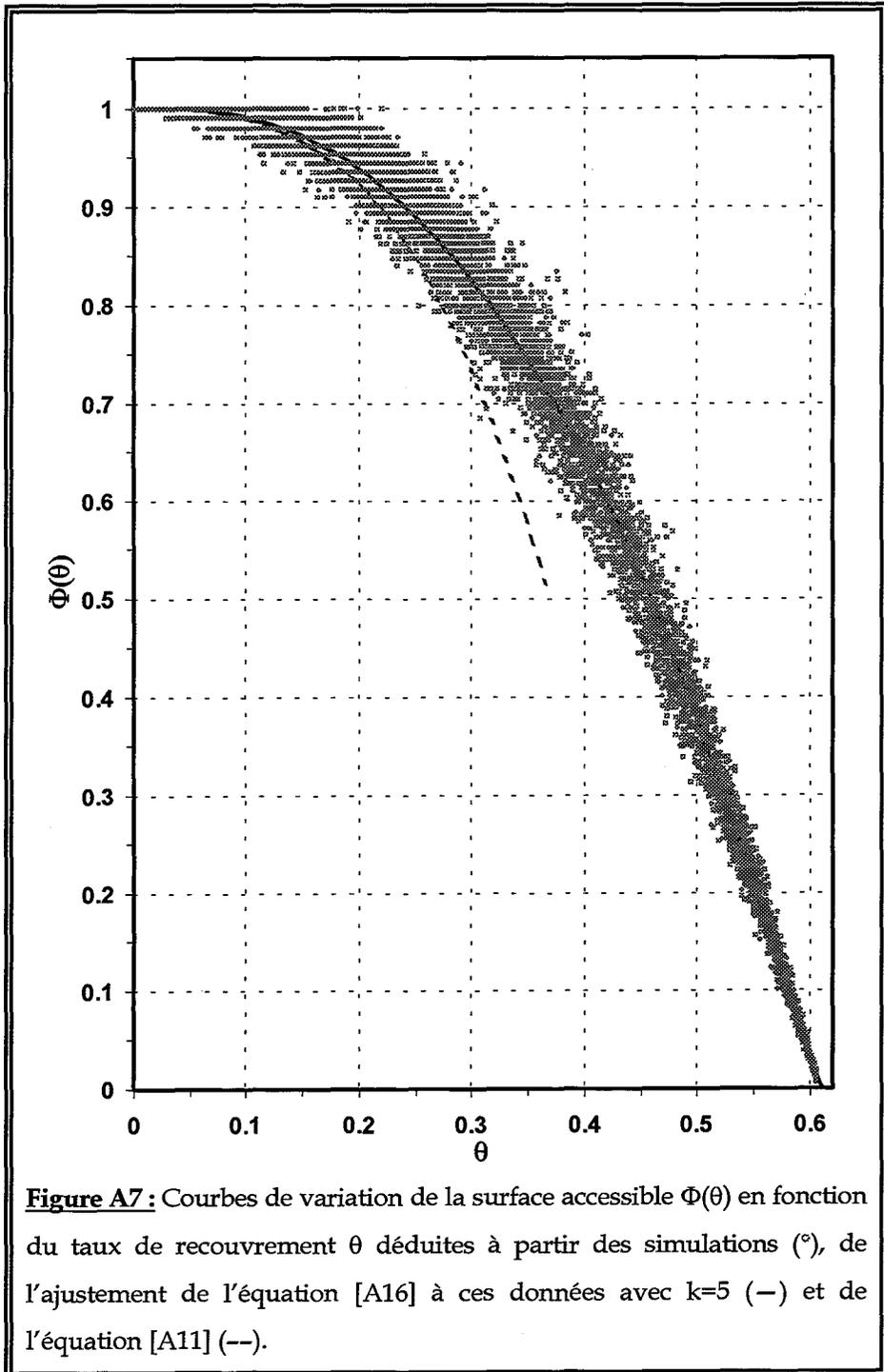
$$\tau = \theta(\infty) \left[ x + \frac{b_3}{4} x^4 + O(x^5) \right] \equiv \theta - \frac{a_3}{4} \theta^4 + O(\theta^5) \quad [\text{A20}]$$

soit une expression conforme à ce que laissait prévoir l'équation [A11].

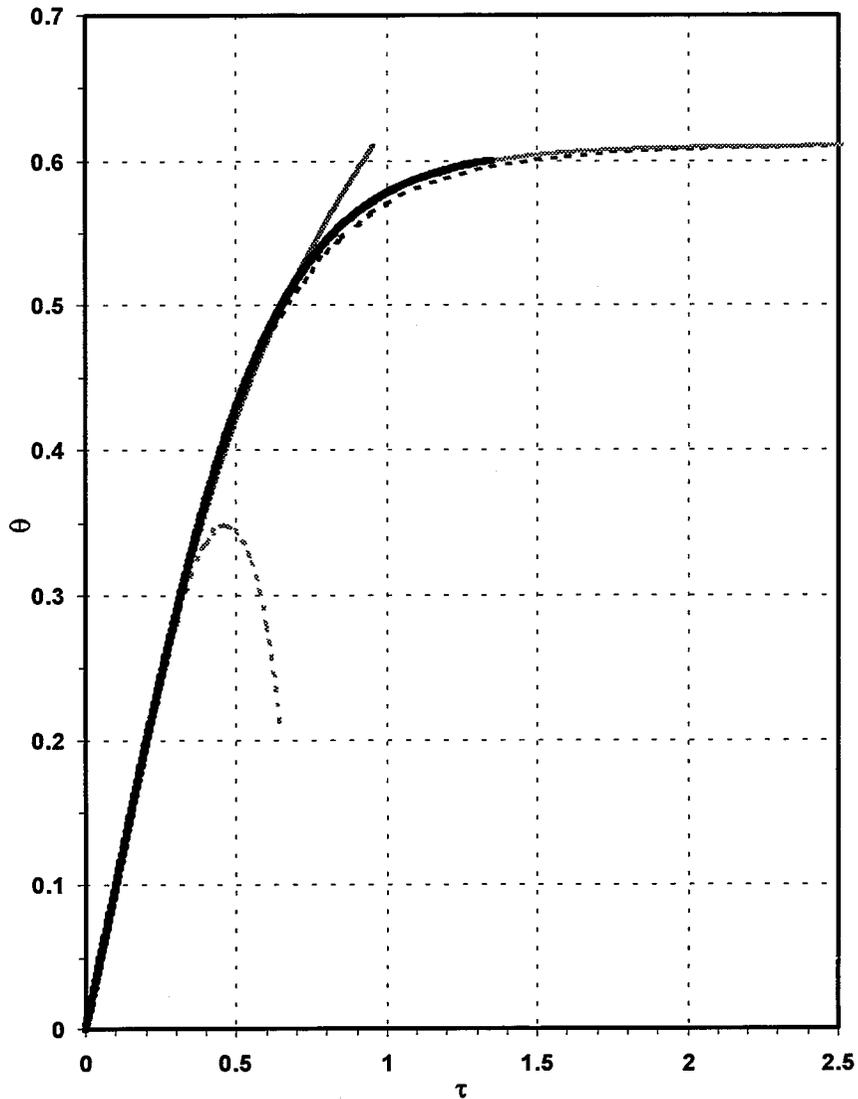
Afin de tester la validité de l'expression de  $\Phi$  [A16] et celle de l'équation cinétique [A18], nous avons réalisé la simulation du recouvrement de 100 surfaces carrées (côté du carré/diamètre des particules = 100; 200000 essais par surface) à l'aide du code d'ordinateur développé par Pagonabarraga *et al.* [PAG96]. Au terme de la simulation, on dispose pour chaque surface de la suite des taux de recouvrement  $\theta$  (en progression arithmétique de raison  $\Delta\theta = \frac{\pi R^2}{A}$ ) et de la suite correspondante des temps  $\tau$  [ou des nombres d'essais  $n_{ess}(\theta)$ ].

En vue de déterminer  $\Phi$  on procède comme suit. A un taux de recouvrement donné,  $\theta$ , atteint au terme de  $n_{ess}(\theta)$  essais, on détermine pour chaque surface le nombre d'essais supplémentaires,  $\Delta n_{ess}(\theta)$ , qu'il a fallu entreprendre pour passer au taux de recouvrement suivant,  $\theta + \Delta\theta$ , atteint au terme de  $n_{ess}(\theta + \Delta\theta)$  essais. Le nombre  $\Delta n_{ess}(\theta)$  est inversement proportionnel à la probabilité de succès, donc inversement proportionnel à  $\Phi$ . Il en découle que  $\Phi(\theta) = \frac{1}{\langle \Delta n_{ess}(\theta) \rangle}$ , où la moyenne doit être prise sur toutes les surfaces.

La détermination de  $\Phi(\theta)$  ne peut donc être réalisée que jusqu'à un taux de recouvrement  $\theta_0 - \Delta\theta$  où  $\theta_0$  représente le taux de recouvrement atteint par la surface la moins couverte [SCH89b]. Les valeurs de  $\Phi$  ainsi déduites de la simulation sont données sur la figure A7.



**Figure A7 :** Courbes de variation de la surface accessible  $\Phi(\theta)$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  déduites à partir des simulations ( $^{\circ}$ ), de l'ajustement de l'équation [A16] à ces données avec  $k=5$  (—) et de l'équation [A11] (--).



**Figure A8 :** Courbes de cinétique du taux de recouvrement  $\theta$  obtenues à partir du temps moyen pour atteindre un taux de recouvrement donné déduites des simulations de la figure A7 (—), de l'équation [A19] (---), et du développement au 3<sup>ème</sup> ordre de l'équation [A11] :  $\tau = \theta - \frac{a_3}{3} \theta^3$  (-·-·-). Les courbes en pointillés représentent la courbe déduite à partir de l'équation [A21] (·····), ainsi que de l'équation de variation de  $\theta$  aux temps courts :  $\theta = \tau + \frac{a_3}{4} \tau^4$  (---).

En pratique, le dénominateur de l'expression analytique de  $\Phi$  doit être limité à un polynôme de degré relativement modeste, tout en permettant une reproduction satisfaisante des données simulées. Ce degré a été fixé à  $k = 5$  et l'équation [A16] a été ajustée à ces données. A noter que sans paramètres d'ajustement, l'expression [A16] donnerait une mauvaise reproduction des valeurs simulées. L'optimisation de la valeur des paramètres libres conduit à  $b_4 \approx -3.729$  et  $b_5 \approx 1.990$ . On constate sur la figure A7 que la représentation de  $\Phi$  par la fonction rationnelle [A16], avec  $k = 5$ , est satisfaisante.

A partir de la même simulation, on peut déterminer directement la cinétique du recouvrement sous la forme du temps moyen nécessaire pour atteindre un taux de recouvrement donné, soit  $\langle \tau \rangle = f(\theta)$ . Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure A8. En toute rigueur, la cinétique devrait s'exprimer par le taux de recouvrement moyen en fonction du temps, soit  $\langle \theta \rangle = g(\tau)$ . Toutefois, la distinction entre  $f$  et  $g$  est sans objet en pratique. A mesure que le nombre de surfaces couvertes augmente, l'intervalle de confiance sur  $\langle \tau \rangle$  et  $\langle \theta \rangle$  se réduit. Dans la limite d'un nombre infini de surfaces, l'incertitude sur ces deux moyennes serait nulle et les deux fonctions  $f$  et  $g$  se confondraient. C'est pour cette raison que la cinétique basée sur la valeur de  $\Phi(\theta)$ , donc sur la mesure de  $\langle \tau \rangle$ , est une bonne représentation de la cinétique "vraie".

Pour tester la cohérence des résultats, on peut utiliser l'équation [A19] pour calculer le temps. La courbe représentative de la cinétique ainsi obtenue de façon indirecte reproduit quasi parfaitement la "mesure" directe de la cinétique  $\langle \tau \rangle = f(\theta)$  (figure A8). En outre, on peut observer que la loi cinétique, déduite de la fonction de surface accessible limitée à son développement au 3<sup>ème</sup> ordre [A11], conduit à une prévision étonnement bonne jusqu'à un taux de recouvrement de l'ordre de 0.3, voire de 0.5 (figure A8), alors que le domaine de validité de la fonction de surface accessible elle-même ne dépasse pas 0.15 (figure A7).

Choi *et al.* avaient proposé une équation, représentant la cinétique, basée sur le comportement asymptotique donné par la relation [A12] [CHO93] :

$$\theta(\tau) = \theta(\infty) \left[ 1 - \frac{e^{-a\tau}(1+c_4\tau)}{1+c_1\tau+c_2\tau^2+c_3\tau^3} \right] \quad [\text{A21}]$$

avec  $c_1 = 0.71418$ ,  $c_2 = 1.58056$ ,  $c_3 = 2.47424$  et  $c_4 = 0.17884$ . Ces paramètres ont été choisis par ces auteurs d'une part pour reproduire au mieux leur cinétique simulée et d'autre part pour que l'expression ci-dessus concorde avec la loi exacte aux temps courts, c'est-à-dire  $\theta = \tau + \frac{a_3}{4}\tau^4 + O(\tau^5)$ . La courbe représentative de  $\theta = f(\tau)$  déduite de l'expression [A21] est également indiqués sur la figure A8. Comme le mentionne l'article de Choi *et al.*, la fonction [A21] est une bonne approximation, mais sous-estime légèrement la cinétique dans la région des temps intermédiaires (qui correspondent au domaine allant de  $\tau \approx 0.5$  à  $\tau \approx 2$ , si l'on se réfère à la figure 10 de la référence [CHO93]). Le fait que l'approximant de Padé [1,5] que nous proposons (équation [A16], avec  $k = 5$ ) conduise à un taux de recouvrement un peu supérieur à la prédiction de l'approximant [A21] suggéré par Choi *et al.* est donc, au moins qualitativement, satisfaisant. Dans la suite de ce travail nous utiliserons systématiquement la loi cinétique donnée par l'équation [A19] quand il s'agira d'apprécier dans quelle mesure les cinétiques expérimentales sont interprétables à l'aide du modèle BD.

## **IV - Diffusion d'une particule dans un liquide**

### **1) Sans paroi, ni autres particules**

Considérons tout d'abord le cas le plus simple d'une particule sphérique unique, de rayon  $R$ , placée dans un fluide loin de toute paroi. L'équation fondamentale de la mécanique qui s'applique à la particule s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} = -\xi v + F + B \quad [\text{A22}]$$

où  $\xi$  représente le coefficient de friction du liquide,  $F$  la résultante des forces déterministes qui s'appliquent à la particule et  $B$  la résultante des forces aléatoires qu'exercent les molécules du liquide sur la particule;  $v$  est la vitesse et  $m$  la masse de la particule.

On suppose que la trajectoire de la particule peut se décomposer en une succession de segments de droite. En d'autres termes, on suppose qu'il existe un intervalle de temps  $\Delta t$  suffisamment bref pour que la résultante des forces extérieures agissant sur la particule puisse y être considérée comme constante. En même temps, on suppose que cet intervalle  $\Delta t$  est suffisamment long pour que le module de la vitesse de la particule y soit presque constamment égal à celui de la vitesse limite de Stokes. Ceci signifie que la durée pendant laquelle l'accélération  $dv/dt$  est significativement différente de 0 est négligeable par rapport à  $\Delta t$ . Dans ces conditions, l'équation ci-dessus devient :

$$\xi v = F + B \quad [A23]$$

Comme par hypothèse  $v$  est un vecteur constant sur l'intervalle  $\Delta t$ , le déplacement élémentaire correspondant s'écrit  $\Delta r = v \Delta t$ . Il en découle que :

$$\Delta r = \frac{F + B}{\xi} \Delta t \quad [A24]$$

Le coefficient de friction est relié au coefficient de diffusion  $D_s$  de Stokes-Einstein par :

$$\xi = \frac{k T}{D_s} \quad [A25]$$

avec :

$$D_s = \frac{k T}{6 \pi \eta R} \quad [A26]$$

pour une particule sphérique, où  $k$  désigne la constante de Boltzmann ( $1.38066 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>),  $T$  la température absolue du milieu, et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide. En combinant les équations [A24] et [A25] on obtient :

$$\Delta r = \frac{D_s F}{k T} \Delta t + \Delta r_B \quad [A27]$$

où  $\Delta r_B = \frac{D_s B}{kT} \Delta t$  désigne le déplacement aléatoire (brownien) effectué pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ . Les trois composantes,  $\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$ , de ce déplacement sont des variables aléatoires normales de moyenne nulle et d'écart type égal à  $\sqrt{2D_s \Delta t}$  [DIC90]. Il en découle que  $\Delta r_B$  s'écrit :

$$\Delta r_B = \begin{pmatrix} \Delta x_B \\ \Delta y_B \\ \Delta z_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_x \\ \gamma_y \\ \gamma_z \end{pmatrix} \sqrt{2D_s \Delta t} \quad [\text{A28}]$$

où  $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$  sont des variables aléatoires normales de moyenne nulle et d'écart type égal à 1.

Nous allons à présent particulariser les équations ci-dessus au cas où la force déterministe est la force de gravité subie par la particule dans le liquide. Cette force est parallèle à l'axe  $Oz$  et dirigée dans le sens descendant si la masse volumique de la particule dépasse celle du liquide ( $\Delta\rho > 0$ ). On a donc :

$$F_x = F_y = 0 \quad ; \quad F_z = -\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\rho g \quad [\text{A29}]$$

Par ailleurs, il est commode d'utiliser  $R$  comme unité de longueur et  $R^2/D_s$  comme unité de temps. Les composantes (sans dimension) du déplacement se définissent alors par  $\Delta x' = \Delta x/R, \Delta y' = \Delta y/R, \Delta z' = \Delta z/R$ . De même, l'intervalle de temps (également sans dimension) devient  $\Delta t' = D_s \Delta t/R^2$ . Par conséquent, les composantes du déplacement (sans dimension)  $\Delta r' = \Delta r/R$  s'écrivent :

$$\begin{cases} \Delta x' &= \gamma_x \sqrt{2 \Delta t'} \\ \Delta y' &= \gamma_y \sqrt{2 \Delta t'} \\ \Delta z' &= -\frac{4 \pi \Delta\rho g}{3 k T} R^4 \Delta t' + \gamma_z \sqrt{2 \Delta t'} \end{cases} \quad [\text{A30}]$$

Ces équations indiquent que pour un intervalle de temps  $\Delta t'$  donné, l'évolution du système est complètement déterminée par le nombre sans dimension  $\frac{4 \pi \Delta\rho g}{3 k T} R^4$  qui correspond au nombre de Péclet [RUS89]. Il

représente aussi l'énergie, en unités de  $kT$ , nécessaire pour déplacer une particule, ayant une différence de masse volumique  $\Delta\rho$  par rapport au fluide, d'une hauteur  $R$ . Pour simplifier la notation, on écrira par la suite :

$$R^* = R \left( \frac{4 \pi \Delta\rho g}{3 k T} \right)^{1/4} \quad [A31]$$

qui représente le rayon réduit de la particule [SEN92b]. Ce rayon réduit est également un paramètre sans dimension, et traduit l'importance relative de la gravitation par rapport à la diffusion.

## 2) Avec paroi, et avec ou sans particules adsorbées

Nous reprenons l'exemple qui vient d'être traité, mais plaçons cette fois-ci la particule au voisinage du plan adsorbant, éventuellement recouvert de particules déjà adsorbées. De ce fait, le coefficient de diffusion ne se réduit plus à un scalaire, mais est représenté par un tenseur  $\overline{\overline{D}}$ .

Dans ces conditions, le mouvement d'une particule obéit à l'équation de Langevin écrite sous la forme [CLA87] :

$$\Delta r = \frac{\overline{\overline{D}} F}{k T} \Delta t + \nabla \cdot \overline{\overline{D}} \Delta t + \Delta r_B \quad [A32]$$

Les trois termes figurant au membre de droite de cette équation représentent respectivement le terme de déplacement déterministe, le terme de gradient qui provient de la variation du tenseur de diffusion avec la position de la particule (dans notre cas par rapport au plan d'adsorption et par rapport aux particules déjà adsorbées), et le terme de déplacement aléatoire effectué pendant le temps  $\Delta t$ .

Considérons maintenant le cas plus simple d'une particule sédimentant dans un liquide et s'approchant d'un collecteur horizontal sur lequel ne se trouve aucune particule [WAL95]. Dans ce cas, le tenseur de diffusion se simplifie et s'écrit [CLA87], [HAP86] :

$$\overline{D} = D_s \begin{pmatrix} \lambda_{xx}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{yy}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz}^{-1} \end{pmatrix} \quad [A33]$$

avec  $\lambda_{xx}^{-1} = \lambda_{yy}^{-1} = \lambda_{//}^{-1}$  et  $\lambda_{zz}^{-1} = \lambda_{\perp}^{-1}$ . Il est important de souligner que les coefficients  $\lambda_{xx}^{-1}$ ,  $\lambda_{yy}^{-1}$  et  $\lambda_{zz}^{-1}$  dépendent exclusivement des coordonnées de la particule mobile et de celles des particules adsorbées. En d'autres termes, la viscosité du liquide intervient de la même manière dans toutes les interactions, ce qui permet de factoriser  $D_s$ . Les éléments  $\lambda_{//}^{-1}$  et  $\lambda_{\perp}^{-1}$  rendent compte des effets du collecteur sur le mouvement de la particule, parallèlement et perpendiculairement à celui-ci, respectivement. Ces éléments sont fonctions de la coordonnée  $z$  uniquement, qui mesure la hauteur du centre de la particule par rapport au plan adsorbant. L'équation [A33] devient donc :

$$\overline{D} = D_s \begin{pmatrix} \lambda_{//}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{//}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\perp}^{-1} \end{pmatrix} \quad [A34]$$

Si l'on remplace l'équation vectorielle [A32] par les trois équations scalaires qui régissent chacune l'évolution de l'une des trois composantes du déplacement  $\Delta r$ , on obtient :

$$\begin{cases} \Delta x = D_s \frac{F_x \lambda_{//}^{-1}}{k T} \Delta t + D_s \frac{\partial \lambda_{//}^{-1}}{\partial x} \Delta t + \gamma_x \sqrt{2D_s \lambda_{//}^{-1} \Delta t} \\ \Delta y = D_s \frac{F_y \lambda_{//}^{-1}}{k T} \Delta t + D_s \frac{\partial \lambda_{//}^{-1}}{\partial y} \Delta t + \gamma_y \sqrt{2D_s \lambda_{//}^{-1} \Delta t} \\ \Delta z = D_s \frac{F_z \lambda_{\perp}^{-1}}{k T} \Delta t + D_s \frac{\partial \lambda_{\perp}^{-1}}{\partial z} \Delta t + \gamma_z \sqrt{2D_s \lambda_{\perp}^{-1} \Delta t} \end{cases} \quad [A35]$$

Il convient de remarquer que le terme de gradient ne contribue pas aux déplacements parallèles aux axes  $Ox$  et  $Oy$  puisque  $\frac{\partial \lambda_{//}^{-1}}{\partial x} = \frac{\partial \lambda_{//}^{-1}}{\partial y} = 0$ . Par ailleurs, la force de gravité n'ayant pas de composantes parallèles au plan, les équations [A35] deviennent finalement :

$$\begin{cases} \Delta x' = \gamma_x \sqrt{2\lambda_{//}^{-1}} \Delta t' \\ \Delta y' = \gamma_y \sqrt{2\lambda_{//}^{-1}} \Delta t' \\ \Delta z' = -R^{*4} \lambda_{\perp}^{-1} \Delta t' + \frac{\partial \lambda_{\perp}^{-1}}{\partial z'} \Delta t' + \gamma_z \sqrt{2\lambda_{\perp}^{-1}} \Delta t' \end{cases} \quad [\text{A36}]$$

où l'on a utilisé, comme plus haut,  $R$  comme unité de longueur. On a aussi réutilisé  $R^2/D_s$  comme unité de temps, ce qui reste possible puisque le coefficient de diffusion de Stokes n'intervient que par le produit  $D_s \Delta t$  en [A37]. On observe de nouveau que, une fois l'intervalle de temps  $\Delta t'$  fixé, le mouvement de la particule par rapport au plan adsorbant vide est complètement déterminée par le rayon réduit  $R^{*4}$ . Si l'on veut en plus tenir compte de la présence de particules déjà adsorbées il faut introduire dans les équations du mouvement également le tenseur sphère-sphère. Fort heureusement ce tenseur peut se mettre sous la forme du produit du coefficient de diffusion  $D_s$  et d'un tenseur dont les éléments ne dépendent que de la distance centre à centre des sphères. Ceci permet de conserver  $R$  et  $R^2/D_s$  comme unité de distance et de temps, respectivement. Enfin, si l'on admet l'additivité des tenseurs de friction [BAF93], [PAG96], la somme de ces tenseurs, correspondant chacun à la combinaison de la particule diffusante avec l'une des particules adsorbées, est aussi un tenseur qui s'exprime comme le produit de  $D_s$  et d'un tenseur où n'interviennent de nouveau que des distances sphère-sphère. Il en découle que le mouvement de la particule diffusante reste entièrement et uniquement gouverné par le paramètre  $R^*$ . Par conséquent la structure de la configuration de particules qui se forme à l'interface obéit aussi à cette règle [SCH96]. La même conclusion peut être obtenue à partir de l'équation de Smoluchowski, comme cela est montré dans l'article reproduit en Annexe c.

## V - Modèles incluant la diffusion

Les modèles décrits ci-dessus (RSA et BD) traitent exclusivement l'adhésion proprement dite, c'est-à-dire considèrent les particules au voisinage immédiat de l'interface et leur interaction avec les particules déjà déposées. De plus, ces modèles n'offrent que deux possibilités à une particule qui heurte une autre : ou la particule incidente est immédiatement rejetée (RSA), ou elle roule sur une ou plusieurs particules fixes en gardant à tout instant le contact avec l'une d'elles au moins (BD). Si les particules sont caractérisées par une valeur élevée de  $R^*$ , cette dernière description est certainement justifiée. Par contre, si  $R^*$  est nul ou voisin de zéro, l'interaction d'une particule adsorbante "1" avec une particule déjà adsorbée "2" ne conduit pas automatiquement au rejet de la particule "1" comme le suggère le modèle RSA. En effet, la particule "1" peut diffuser au voisinage de la particule "2" et éventuellement s'adsorber près de celle-ci. La diffusion peut donc augmenter la probabilité d'adsorption au voisinage de particules déjà adsorbées. Cet effet est d'autant plus attendu que  $R^*$  est grand. On peut donc s'attendre *a priori* à ce que le modèle RSA ne prédise pas correctement le dépôt de particules à  $R^* = 0$  et encore moins à  $R^* > 0$ .

### 1) Modèle de diffusion/adsorption et formation d'une monocouche (DRSA)

C'est dans ce contexte qu'avait été développé le modèle DRSA (Diffusion-RSA) [SEN91], [SEN92a]. Dans ce modèle, on conserve, comme dans le modèle RSA, l'interaction de cœur dur, donc la règle de non empiètement, ainsi que l'hypothèse de l'irréversibilité de l'adhésion. Par contre, si une particule arrivant près de l'interface heurte une particule déjà adsorbée, elle continue à diffuser jusqu'à ce qu'elle trouve une place disponible sur le plan (en principe du moins; voir ci-dessous).

Il faut bien souligner que ce modèle, comme les modèles RSA ou BD, est un modèle séquentiel. Cette manière de traiter les particules facilite

l'élaboration du code d'ordinateur, mais n'est pas nécessairement la plus fidèle à la réalité expérimentale, même si, à première vue, il est raisonnable de considérer que les particules arrivent une à une à la surface dans le cas d'une suspension peu concentrée. Cet argument toutefois n'est pas suffisant. En effet, il suppose implicitement que le temps d'adhésion, c'est-à-dire le temps mis par la particule pour passer de l'altitude  $2R$  à l'altitude  $0$ , est court par rapport à l'intervalle de temps qui sépare l'arrivée de deux particules successives. Or cette condition n'est pas nécessairement vérifiée dans la mesure où aucune force extérieure ne tend à rapprocher les particules du plan adsorbant.

Par ailleurs, en l'absence de force gravitationnelle ( $R^* = 0$ ), une particule peut diffuser dans le liquide en s'éloignant (vers le haut) de la surface adsorbante qu'on suppose horizontale. Dans ces conditions, on montre qu'en moyenne il faut un temps infini à une particule pour adhérer au plan. (cf. Annexe a). Pour cette raison un plan de rejet est défini dans le modèle DRSA. Dès qu'une particule atteint ce plan elle est rejetée, pour éviter des temps de calculs prohibitifs.

Le modèle DRSA a été originellement élaboré pour faire diffuser les particules sur un réseau à mailles fines, c'est-à-dire dont le côté est petit par rapport au rayon des particules (sphères) [SEN91], [SEN92a]. La probabilité de déplacement dans l'un des six sens portés par les trois directions orthogonales de l'espace est égale à  $1/6$  puisqu'en l'absence de force déterministe l'espace est isotrope. En cas de collision avec une particule adsorbée, la particule mobile est remise à sa position antérieure et un nouveau pas est tenté. Ce modèle conduit à un taux de recouvrement à saturation qui ne peut pas être distingué de celui prévu par le modèle RSA, soit  $\theta(\infty) \approx 0.547$ . De même, à saturation les fonctions de distribution radiale correspondant aux deux modèles sont pratiquement indiscernables. Par contre, il apparaît que la diffusion engendre des différences dans les configurations de particules adsorbées quand le taux de recouvrement est inférieur au taux de saturation. On peut notamment observer une

augmentation de l'intensité du pic de contact, traduisant la tendance des particules à adhérer au voisinage d'une autre particule après collision avec celle-ci. Nous ne détaillerons pas ici davantage les caractéristiques statistiques des assemblées de particules construites à l'aide de ce modèle pour revenir à l'aspect principal de notre propos, c'est-à-dire la cinétique du processus de dépôt, au sous-chapitre A-VII.

## **2) Modèle de diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel – Formation d'une monocouche (DRSAG)**

Le modèle DRSA a ensuite été étendu au cas où la gravité n'est pas nulle, pour aboutir au modèle DRSAG ("Diffusion-RSA with Gravity"), soit sur réseau, soit dans un milieu continu [SEN92b], [SEN93], [SEN94b], [EZZ95a], [EZZ95b], [EZZ96].

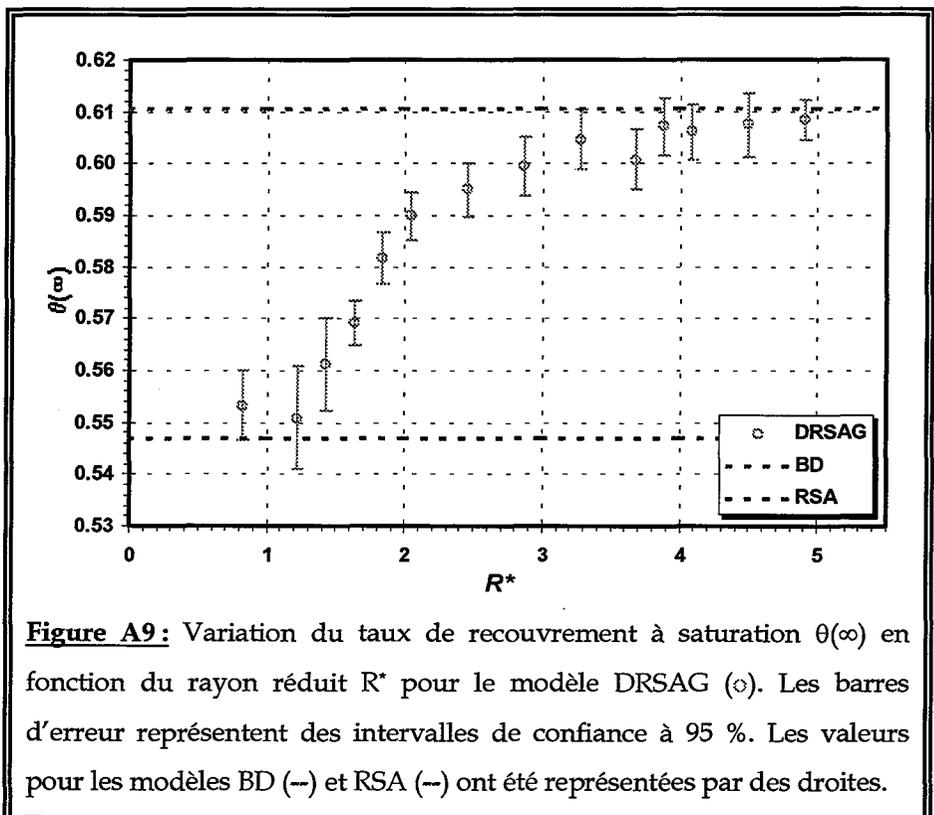
Le modèle DRSAG est un modèle séquentiel, comme les précédents.

La force gravitationnelle à laquelle sont soumises les particules varie en fonction de leur taille et de leur densité apparente dans le fluide, ces deux paramètres étant en réalité englobés dans le seul paramètre pertinent du phénomène, c'est-à-dire  $R^*$  comme indiqué ci-dessus. Toute particule est initialement placée en une position aléatoire choisie dans un plan horizontal de hauteur invariable au cours de la simulation. Elle décrit ensuite une trajectoire qui résulte de l'action combinée des forces aléatoires responsables de la diffusion brownienne et de la force gravitationnelle. Si elle atteint la surface sans empiéter sur d'autres particules, elle y est irréversiblement adsorbée. En cas de contact avec une ou plusieurs particules, elle poursuit sa trajectoire et peut ainsi éventuellement (voir ci-dessous) atteindre la surface.

Dans le cas où la diffusion s'effectue sur réseau, le principe reste le même que dans le modèle DRSA. Toutefois la valeur des probabilités de déplacement suivant l'un des six sens de l'espace tridimensionnel dépend maintenant de l'intensité de la gravité [SEN92b]. Bien entendu les déplacements parallèles au plan d'adsorption, c'est-à-dire orthogonaux à la direction de la force de gravité, restent égaux entre eux. Toutefois, leur valeur absolue commune

dépend du paramètre  $R^*$  puisque la somme des six probabilités doit évidemment être égale à l'unité.

Dès que  $R^*$  dépasse la valeur 1, la probabilité de voir une particule s'échapper à des altitudes très grandes devient négligeable. La nécessité d'introduire un plan de rejet disparaît donc. En revanche se pose alors le problème du temps de résidence dans les pièges, constitués d'au moins trois particules. Pour éviter des temps de calcul prohibitifs il faut fixer un temps maximum,  $t_{max}$ , alloué à une particule pour s'adsorber, ou un nombre maximum de collisions qu'elle peut effectuer au cours de sa tentative de s'extraire du piège. Si, au terme de ce temps ou de ce nombre, elle n'a pas réussi à atteindre la surface adsorbante, elle est rejetée et la trajectoire d'une nouvelle particule est simulée à partir d'un point choisi au hasard. Cette façon de procéder conduit donc nécessairement à la formation d'une monocouche.



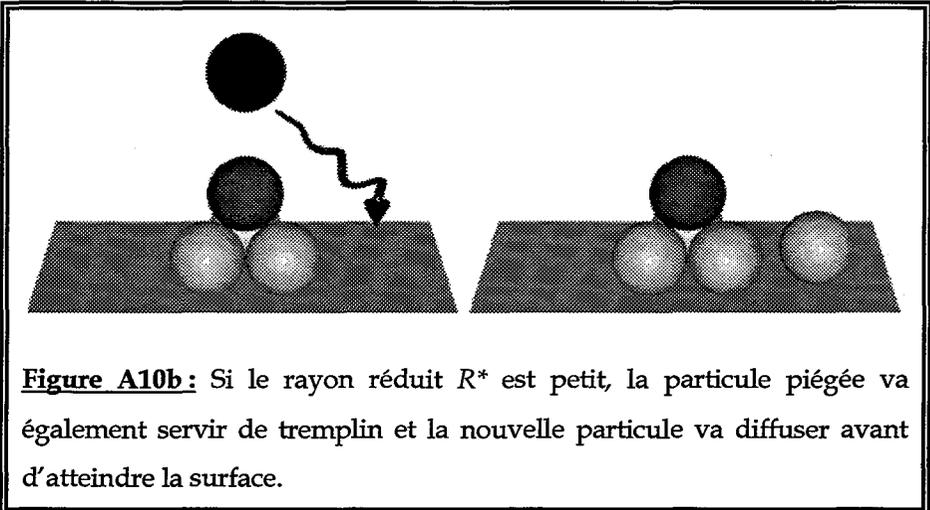
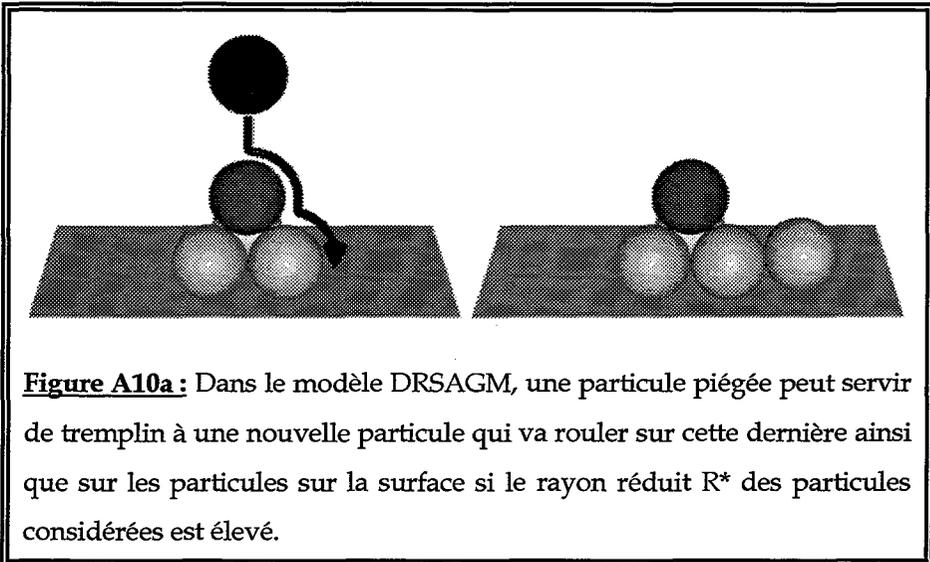
Ce modèle a permis de déterminer l'évolution du taux de recouvrement à saturation  $\theta(\infty)$  en fonction du paramètre  $R^*$  (figure A9) [SEN92b]. Il apparaît ainsi que ce taux est pratiquement constant pour  $R^* < 1$ , et égal à la prévision du modèle RSA (0.547) aux incertitudes statistiques près. A partir de  $R^* \approx 1$ , le taux de recouvrement à saturation augmente rapidement pour tendre vers un plateau à partir de  $R^* \approx 4$ , qui s'établit à  $\theta(\infty) \approx 0.61$ . On retrouve ainsi la valeur prédite par le modèle BD.

Par la suite le modèle DRSAG a été construit pour traiter la diffusion et l'adsorption dans un milieu continu. Les trajectoires des particules sont alors décrites en utilisant les équations de Langevin données en [A30]. Cette version du modèle conduit à une évolution de  $\theta(\infty)$  en parfait accord avec celle déduite du modèle sur réseau [EZZ95a], [EZZ95b].

### **3) Modèle de diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel -- Formation d'une multicouche (DRSAGM)**

Dans le modèle DRSAG, si une particule entre en collision avec une ou plusieurs particules adsorbées à la surface, elle peut diffuser pendant un temps maximum fixé ou effectuer un nombre de collisions déterminé. Si au bout de ce temps, elle n'a pas réussi à atteindre la surface, elle est rejetée du système. Par cette caractéristique, le modèle DRSAG s'apparente au modèle BD pour des particules ayant un paramètre  $R^*$  élevé. Ainsi, un même piège peut conduire au rejet d'un nombre indéfini de particules. Ce mécanisme peut ne pas être réaliste du point de vue de l'expérience où, au contraire, une particule qui séjourne longtemps dans un piège le "désactive", et peut même servir de "tremplin" à une nouvelle particule en favorisant son roulement vers la surface (figure A10).

Le modèle DRSAGM, qui est une extension du modèle DRSAG, donc également un modèle séquentiel, permet de rendre compte de cet effet en conservant dans le système les particules n'ayant pas pu atteindre la surface. Tout comme dans le modèle DRSAG, la diffusion et la force gravitationnelle



à laquelle est soumise la particule sont prises en compte. Si une particule atteint la surface, elle y est irréversiblement adsorbée. Si durant son trajet elle entre en collision avec une particule qui se trouve déjà sur la surface ou avec une particule piégée, elle n'est pas rejetée, mais continue à diffuser tant que le temps maximum alloué,  $t_{max}$ , n'est pas atteint. Si au bout de ce temps, la particule n'a pas pu toucher la surface, elle est conservée dans le système à la position où elle se trouve.

Il est important de souligner que le temps qui est accordé à la particule pour se stabiliser n'a pas de signification physique qui apparaît à première

vue, mais constitue le seul paramètre arbitraire du modèle dont l'une des fonctions est de limiter les temps de calcul. Toutefois, ce paramètre a également une autre signification. Si ce temps maximum,  $t_{max}$ , est trop court, une particule peut être arrêtée alors qu'elle est en train de rouler autour d'une particule déjà fixée. Si de plus ce mouvement l'avait amenée à la surface, cette interruption serait évidemment injustifiée du point de vue expérimental. Pour s'affranchir de cet artéfact de simulation, il est nécessaire de procéder à des simulations successives en adoptant des temps maxima de diffusion progressivement croissants. A mesure que ce temps limite est repoussé, le nombre de particules arrêtées prématurément doit tendre vers zéro. Toutefois, cette manière de procéder n'engendre pas seulement cet effet souhaitable. En allongeant la durée maximale de diffusion, on augmente aussi la probabilité de sortie d'un piège (cf. sous-chapitre A-VIII-1). Ainsi, si  $t_{max} \rightarrow \infty$ , toute particule voit sa probabilité d'adsorption tendre vers l'unité. Par conséquent, si l'on mesure la valeur de  $\Phi(\theta)$  par le nombre d'essais nécessaires pour déposer une particule sur la surface, sans égard au temps réel que ces essais ont nécessité, on aboutit à la conclusion que  $\Phi(\theta)$  tend vers 1 tant que la surface considérée n'est pas saturée. Il en découle qu'en termes de nombre d'essais (effectués à fréquence constante, soit un essai par unité de temps définie par  $\frac{\pi R^2}{A}$ ) la cinétique est linéaire du début à la fin du processus de recouvrement. Remarquons aussi que dans ces conditions, la notion de piège disparaît puisque aucune particule ne reste bloquée. Nous reviendrons sur cette question au sous-chapitre VI qui suit.

## **VI - Définition de la cinétique du processus de dépôt dans les modèles incluant la diffusion**

La détermination de la cinétique du processus de recouvrement d'une surface par des particules initialement situées dans une suspension consiste à trouver la loi qui régit l'augmentation du taux de recouvrement en fonction

du temps. Cette détermination se fait usuellement à partir de simulations sur ordinateur. De plus, on utilise généralement des modèles d'adsorption séquentielle dans lesquels la trajectoire d'une seule particule est suivie à la fois. Or, afin de pouvoir pratiquement utiliser une simulation, il faut que la durée d'un essai d'adsorption reste toujours fini. Se pose alors la question de savoir comment le temps expérimental est reproduit dans la simulation : s'agit-il du temps moyen que met une particule pour atteindre la surface, du nombre d'essais d'adsorption d'une particule comme cela est le cas dans les modèles RSA et BD ? Peut-on même, rigoureusement parlant, définir un temps d'adsorption dans un modèle séquentiel, qui garde un sens dans une expérience réelle où un grand nombre de particules diffusent en même temps dans le liquide. Une expérience repose en effet sur un processus que l'on pourrait qualifier de "parallèle" par opposition à "séquentiel". Ainsi, si une particule met un temps très long avant de se fixer à la surface, d'autres particules ont pu venir y adhérer. Tout se passe comme si l'on partait de particules numérotées dans un ordre quelconque, mais qu'au cours du processus ces numéros pouvaient être échangés de telle sorte que les particules se trouvent finalement identifiées par un numéro qui représente leur ordre d'arrivée à la surface.

La cinétique du processus d'adsorption irréversible (c'est-à-dire sans diffusion à la surface ni désorption) est généralement décrite par une équation généralisée de Langmuir :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \rho_B(t) \Phi(\theta) - k_d \theta \quad [A37a]$$

où  $k_a$  est la constante d'adsorption,  $k_d$  la constante de désorption (qu'on supposera nulle dans la suite),  $\rho_B$  la concentration de particules dans la suspension au voisinage de l'interface solide/liquide au temps  $t$ , et  $\Phi(\theta)$  la fonction de surface accessible. Le produit  $k_a \rho_B(t) \Phi(\theta)$  représente donc la probabilité moyenne de voir une particule s'adsorber de façon irréversible par unité de temps.

La fonction  $\Phi(\theta)$  traduit la "facilité" avec laquelle une particule arrivant en  $z = 2R$  peut atteindre la surface ( $z = 0$ ). Il en découle que  $\Phi(\theta)$  n'est pas seulement liée à une mesure d'aire libre en  $z = 0$  comme dans le modèle RSA. On peut d'ailleurs noter que dans le modèle BD déjà, la probabilité de succès n'était pas proportionnelle à l'aire libre en  $z = 0$ , mais supérieure à ce qu'aurait laissé prévoir une mesure de  $\Phi(\theta)$  telle qu'elle est réalisée dans le modèle RSA. En général, il convient donc de bien veiller à ne pas confondre aire libre (en  $z = 0$ ) et probabilité, alors que cette distinction est sans objet dans le modèle RSA. De façon générale, comment mesurer  $\Phi(\theta)$ , qu'on continue d'appeler "fonction de surface accessible" bien qu'en réalité il s'agisse d'une probabilité, qui ne se confond avec la mesure de l'aire relative accessible que dans le cas particulier du modèle RSA.

Dans le modèle RSA, l'application de l'équation [A37a] est simple. Chaque particule qui adhère fait augmenter le taux de recouvrement de  $\frac{\pi R^2}{A}$ . De plus, si elle peut adhérer du point de vue géométrique, il est certain que l'adhésion se fait. Ceci revient à poser  $k_a \rho_b(t) = 1$ . De plus, comme il n'y a pas de désorption, on a  $k_d = 0$ . L'équation [A37a] peut alors s'écrire sous la forme adimensionnelle :

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \Phi(\theta) \quad \text{[A37b]}$$

où  $\tau$  est le temps défini par  $\tau = \int_0^t k_a \rho_b(t') \frac{\pi R^2}{A} dt'$ . En pratique, quand on effectue une simulation numérique,  $\tau$  est mesuré par le nombre d'essais réalisés multiplié par l'unité de temps, soit  $\tau = n_{\text{ess}} \frac{\pi R^2}{A}$ . Le même principe s'applique au modèle BD. Dans ces conditions, la signification de  $\Phi(\theta)$  est clairement celle d'une probabilité de succès par tentative d'adhésion. Réciproquement, quand le taux de recouvrement est égal à  $\theta$ , l'augmentation moyenne de  $\theta$  engendrée par la prochaine tentative est égale à  $\Phi(\theta)d\tau$ , où  $d\tau$  est la durée associée à une tentative.

Ces rappels nous ont paru nécessaires pour bien montrer que dans les modèles géométriques (RSA, BD), la cinétique du processus est entièrement basée sur l'hypothèse que tous les essais d'adhésion prennent le même temps et que  $\Phi(\theta)$  est une probabilité qui repose exclusivement sur la géométrie de la configuration des particules à l'interface. Le corollaire est que le temps peut être mesuré par le nombre d'essais nécessaires pour déposer une particule.

Le problème auquel on se trouve confronté est celui de la transposition de ces principes aux modèles (séquentiels) qui incluent la diffusion. Nous conservons pour l'heure les hypothèses " $k_a = 1$ ", " $k_d = 0$ " et " $\rho_B = \text{constante}$ " pour nous concentrer sur le problème fondamental qui est celui de la définition de  $\Phi(\theta)$  ou de la cinétique, ce qui revient au même. Dans le cas de l'interaction de cœur dur entre particules, il s'ensuit que l'équation [A37a] porte uniquement sur la diffusion des particules quand leur altitude est comprise entre 0 et  $2R$ , l'altitude des centres des particules adsorbées étant fixée à  $z = 0$ .

Considérons une particule en  $z = 2R$  au-dessus du plan d'adsorption. Même si celui-ci est vide, on peut simplement dire que la probabilité d'adsorption est égale à 1 au terme d'un temps infini. Si le plan est partiellement couvert, cette affirmation est pareillement vraie. Toutefois, il est intuitivement évident qu'il est plus difficile à une particule d'adhérer à un plan portant des particules qu'à un plan vide. On semble aboutir ainsi à une contradiction : d'une part, si la probabilité d'adhésion est certaine cela signifie que  $\Phi(\theta) = 1$ , d'autre part, si l'adhésion devient moins aisée quand  $\theta$  augmente, il faudrait que  $\Phi(\theta)$  décroisse avec  $\theta$ , comme dans les modèles RSA et BD. Cette contradiction n'est en réalité qu'apparente, si l'on revient à la définition qui consiste à dire que  $\Phi(\theta)$  est une probabilité par unité de temps, et non une probabilité intégrée sur le temps de zéro à l'infini. Alternativement, on peut conserver  $\Phi(\theta) = 1$ , mais dire que le temps moyen pour réaliser cette condition croît avec le taux de recouvrement. Il découle de cette remarque que l'essai d'adsorption ne peut plus servir d'unité de temps

car chaque essai dure un temps différent en raison du caractère aléatoire de la trajectoire de la particule et en raison de sa durée moyenne croissante avec  $\theta$ . La conséquence logique de ces remarques est qu'il faut en principe relier  $\Phi(\theta)$  à la durée moyenne d'un essai d'adsorption étant entendu que tout essai réussit si le temps alloué est illimité.

Cette méthode présente cependant deux inconvénients. Tout d'abord il faut abandonner l'idée que cette nouvelle définition de  $\Phi(\theta)$  puisse rejoindre celle adoptée dans le modèle BD (c'est-à-dire quand  $R^*$  tend vers l'infini). En effet, dans ces conditions, une particule tombant dans un piège ne peut jamais en ressortir. Son temps d'adhésion est alors lui-même infini et  $\Phi(\theta)$  devient nulle ce qui est absurde si  $\theta$  n'est pas égal à  $\theta(\infty)$ . Par ailleurs, si  $R^*$  est élevé, le temps d'extraction devient extrêmement long et les simulations en deviennent impossibles à mener dans des temps de calcul acceptables. De plus, même à supposer que par la vertu d'un ordinateur infiniment puissant cet obstacle puisse être gommé, quelle signification physique pourrait-on attacher au temps déduit des simulations ? Tant que la particule diffuse sans collision, le temps simulé est sans doute réaliste. Mais une fois que cette particule heurte une autre, le pas doit être annulé et un nouveau pas tenté. Chaque pas incrémente le temps, même s'il se révèle *a posteriori* avoir été inutile. Notons d'ailleurs que même si le temps d'un pas inutile n'était pas compté, le temps d'extraction d'un piège resterait long. Dans une expérience, où de nombreuses particules sont simultanément candidates à l'adsorption, il est très vraisemblable que pendant ce temps au moins une autre particule aurait atteint la surface. Le problème de fond, qui est incontournable, est l'opposition entre un modèle séquentiel et un modèle parallèle. Cependant, un algorithme plus raffiné qui donnerait un temps plus réaliste ne suffirait pas à réconcilier le modèle diffusionnel avec le modèle BD. En effet, dans le modèle BD, le même temps virtuel est attribué à toute particule qui réussit à s'adsorber, qu'elle y parvienne directement ou après roulement. Si l'on tient compte de la diffusion, il est évident que le roulement sur une (voire plusieurs) particule(s) ne peut qu'allonger le temps d'adhésion et donc

conduire à une estimation de  $\Phi$  inférieure à ce qu'elle serait, dans les mêmes conditions, dans le modèle BD.

Pour éviter ces difficultés conceptuelles et pratiques, nous essayons de revenir à une définition purement probabiliste de  $\Phi$ . Pour ce faire, nous sommes contraints d'accepter un autre inconvénient. Si l'on part du principe que le temps alloué à une particule est indéfini, on sait que  $\Phi(\theta) = 1$ . Dans ces conditions, il paraît inutile d'entreprendre la moindre simulation. On sait d'avance que la cinétique sera trivialement linéaire de 0 à la saturation. Pour éviter ce résultat manifestement contraire aux observations expérimentales (cf. chapitre E), il faut fixer un temps maximum,  $t_{max}$ , alloué à une particule pour tenter de s'adsorber. Si au terme de ce temps elle n'y est pas parvenue, elle est laissée dans le système à la position qu'elle a atteinte (ce qui est l'équivalent du rejet dans les modèles RSA et BD). Une nouvelle tentative d'adsorption est alors entreprise, etc., jusqu'au succès. On peut alors revenir au principe de l'évaluation de  $\Phi(\theta)$  basée sur le décompte du nombre d'essais, exactement comme dans les modèles RSA et BD. Le corollaire de cette approche est que le nombre d'essais dépend à la fois de la structure géométrique de la configuration de particules correspondant à  $\theta$  et du paramètre  $t_{max}$ . On est donc amené à accepter une définition "floue" de  $\Phi(\theta)$ . Est-elle pour autant à rejeter d'emblée ? La réponse à cette question n'est pas aisée à formuler car, comme il apparaîtra plus loin, elle dépend de la valeur de  $R^*$ .

## **VII - Diffusion/adsorption en l'absence de force déterministe**

Dans le cas particulier  $R^* = 0$ , le problème du temps de résidence dans un piège disparaît car la diffusion permet à une particule de facilement s'en échapper. En revanche, cette même particule peut diffuser loin de l'interface et l'on se retrouve de nouveau confronté à la nécessité de limiter le temps de diffusion ou, alternativement, la hauteur maximale qu'une particule est

autorisée à atteindre avant d'être rejetée, pour éviter des simulations qui pourraient devenir infiniment longues. En pratique la hauteur maximale est fixée à  $4R$  pour une particule qui part de la hauteur  $2R$  et s'adsorbe quand la hauteur de son centre s'annule. Le temps mis pour atteindre l'un des deux plans  $z = 0$  ou  $z = 4R$  est une information qui peut être exploitée comme décrit ci-dessous.

### **1) Cinétique obtenue par stratification de l'espace**

L'idée de base est de résoudre l'équation de diffusion  $\frac{\partial P}{\partial t} = D_s \Delta P$  en tenant compte de l'état de la surface. Nous reprenons ici le travail de Schaaf *et al.* [SCH91] et les travaux qui en sont directement issus.

Imaginons que l'espace soit subdivisé en strates horizontales de hauteur  $\Delta = 2R$ . Une particule appartient à la strate  $j$  ( $j = 0, 1, \dots$ ) si son centre est localisé dans le plan médian de cette strate (nous discutons ici l'adaptation de la méthode au cas d'une simulation sur réseau [SEN91], [SEN92a]). La strate  $j = 0$  correspond aux particules adsorbées. Une particule initialement placée au milieu de la strate  $j$  ( $\geq 1$ ) atteint la strate  $j+1$  ou  $j-1$  après un certain nombre de pas effectués sur le réseau. Si  $j \geq 2$ , les transitions " $j \rightarrow j \pm 1$ " sont indépendantes de l'état de la surface. Par contre, pour  $j = 1$ , les transitions " $1 \rightarrow 0$ " et " $1 \rightarrow 2$ " sont tributaires du taux de recouvrement. La répétition d'un grand nombre de simulations du recouvrement d'une surface permet d'obtenir le nombre moyen de pas,  $\langle n_j \rangle$ , qui caractérise les transitions effectuées à partir de la strate  $j$  ( $j \geq 1$ ), à un taux de recouvrement donné, sans distinction entre la strate d'arrivée ( $j+1$  ou  $j-1$ ). Par ailleurs, en comptabilisant séparément les particules allant de  $j$  à  $j+1$  et de  $j$  à  $j-1$ , on détermine leurs proportions respectives  $p_{j,j\pm 1}$ . On définit alors le flux de transition  $W_{j,j\pm 1}$  par la relation  $W_{j,j\pm 1} = \frac{p_{j,j\pm 1}}{\langle n_j \rangle}$ . On notera que seuls  $W_{1,0}$  et  $W_{1,2}$  sont des fonctions du taux de recouvrement. Ils doivent par conséquent être

déterminés numériquement. Tous les autres flux (qu'on notera simplement  $W$ ) sont égaux entre eux, et égaux à  $W_{1,0}$  et  $W_{1,2}$  quand  $\theta = 0$ . Le flux  $W$  peut d'ailleurs être calculé de façon rigoureuse (c'est-à-dire sans recourir à des simulations [SEN92a]). De plus, puisque l'adhésion est irréversible,  $W_{0,1}$  est identiquement nul. Muni de ces flux, on peut écrire une suite d'équations qui donnent la variation du nombre de particules dans une strate par intervalle de temps  $\Delta t$  (dans la mesure où un pas sur le réseau est assimilé à une unité de temps) [SCH91], [SEN92a] :

$$\begin{cases} \Delta N_0 = W_{1,0} N_1 \Delta t \\ \Delta N_1 = (-W_{1,0} - W_{1,2}) N_1 + W N_2 \Delta t \\ \Delta N_2 = (-2W N_2 + W_{1,2} N_1 + W N_3) \Delta t \\ \dots \\ \Delta N_j = (-2N_j + N_{j-1} + N_{j+1}) W \Delta t \\ \dots \end{cases} \quad [A38]$$

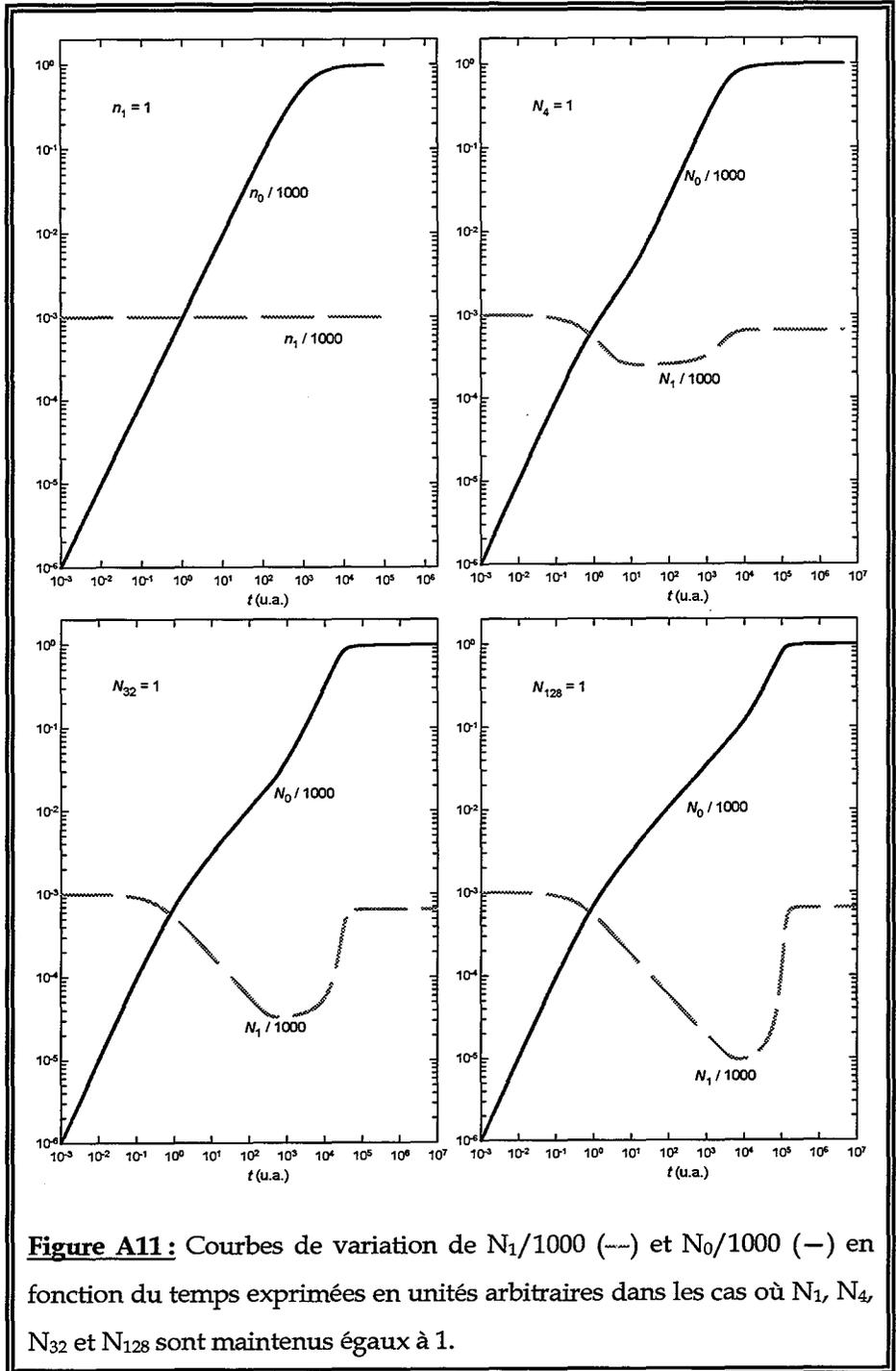
Dans cette hiérarchie d'équations,  $N_j$  indique le nombre de particules présentes dans la strate  $j$  à un instant donné et  $\Delta N_j$  la variation de ce nombre dans l'intervalle de temps  $\Delta t$ . On remarquera que le taux de recouvrement est proportionnel à  $N_0$ . Ce système d'équations peut être résolu numériquement à partir de toute distribution initiale des particules dans le liquide. De plus, il faut souligner qu'aucune hypothèse n'est requise sur la concentration dans telle ou telle strate. La seule limitation pratique du nombre de strates est due au temps de calcul que l'on est prêt à consacrer à la résolution du système [A38]. Il faut en effet réaliser que plusieurs millions d'itérations sont généralement nécessaires pour atteindre la quasi saturation de la surface si l'on prend la précaution de choisir  $\Delta t$  assez petit pour assurer une bonne précision à la cinétique ainsi calculée. Dans la référence [SEN92a] un exemple d'application a été donné en disposant initialement 998 particules dans les strates 1 à 998 et en considérant les strates 0 et 999 comme des surfaces adsorbantes. Dans ce cas la cellule de diffusion est symétrique, ce qui permet de réduire de moitié le nombre d'équations à employer.

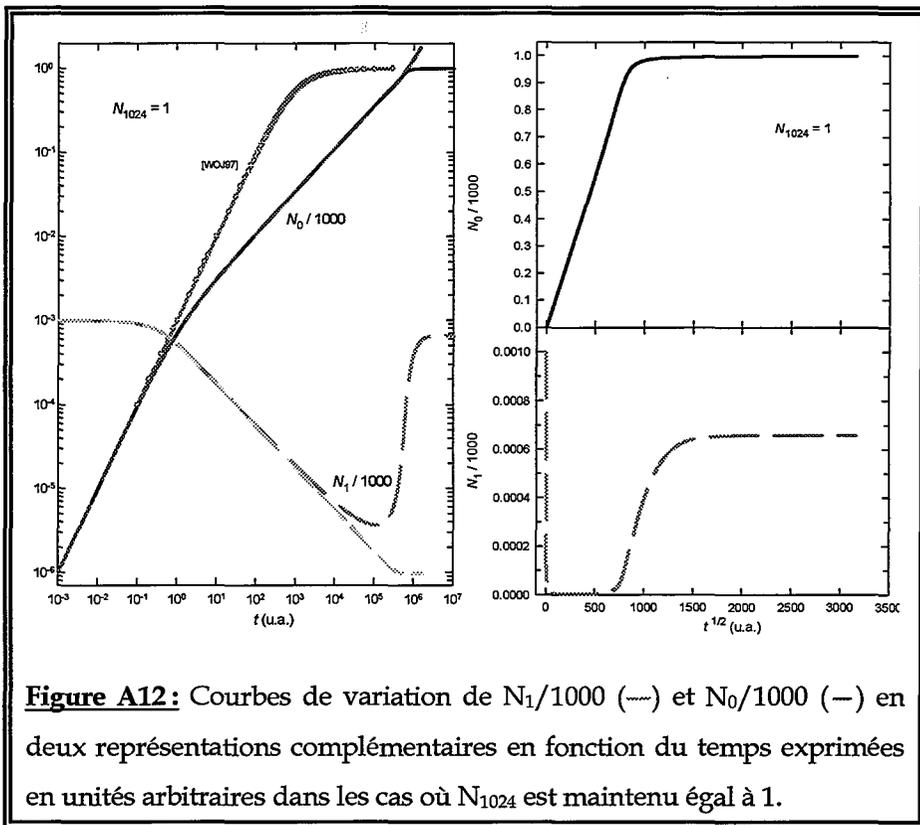
Bien que le système [A38] ne se prête pas au traitement d'un nombre infini de strates, donc d'une cellule illimitée d'un côté, on peut s'en servir

pour étudier comment la cinétique évolue en fonction du nombre de strates incluses dans l'algorithme. De plus, bien que cela ne soit pas nécessaire, nous adoptons la convention de maintenir fixe le nombre de particules dans la strate supérieure de la cellule de diffusion [SCH98]. Notons que si la concentration est maintenue constante dans la strate  $j$ , il est inutile de résoudre des équations qui correspondent à  $j' > j$  puisque l'évolution dans ces strates n'aurait aucune incidence sur la concentration dans les strates inférieures à la  $j^{\text{ème}}$ . La strate où la concentration est fixée découple totalement les deux régions du liquide identifiées par  $j' > j$  et  $j' \leq j$ . Ceci est non seulement intéressant pour étudier l'influence de cette manière d'opérer sur l'évolution du taux de recouvrement (dans la strate 0), mais aussi pour suivre l'évolution de la concentration dans la strate 1, c'est-à-dire celle qui surmonte directement la strate qui contient les particules adsorbées. Nous verrons plus loin pourquoi ce point, qui pourrait sembler accessoire, a quelque importance.

Le système [A38] a été résolu en utilisant successivement 1, 4, 32, 128 et 1024 strates en plus de la strate adsorbante. Conformément à ce qui a été indiqué plus haut, la concentration a été maintenue fixe dans la strate supérieure. Notons que si  $N_1$  est constant, le système [A38] se réduit à sa seule première équation. Initialement, une particule est placée dans chaque strate  $j \geq 1$  et la strate 0 est vide. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures A11-A12. La figure A11 montre les cas correspondant à  $N_1, N_4, N_{32}$  et  $N_{128}$  maintenus égaux à 1. La figure A12 montre le cas  $N_{1024} = 1$ , en deux représentations complémentaires. L'examen de ces figures révèle immédiatement que la cinétique dépend de la taille de la cellule, plus précisément du numéro de la strate à concentration fixée.

Dans le cas  $N_1 = 1$ , on observe une croissance linéaire du nombre  $N_0$  de particules adsorbées au début du processus, puis une zone de transition qui conduit au régime asymptotique.





**Figure A12:** Courbes de variation de  $N_1/1000$  (---) et  $N_0/1000$  (—) en deux représentations complémentaires en fonction du temps exprimées en unités arbitraires dans les cas où  $N_{1024}$  est maintenu égal à 1.

On constate donc que bien qu'il s'agisse en principe de la modélisation d'un processus purement diffusionnel ( $R^* = 0$ ) la quantité de matière à l'interface ne croît pas comme la racine carrée du temps mais comme le temps lui-même (cf. Annexe a). En fait, comme il n'existe pas de strate entre celle où la concentration est maintenue fixe et celle où les particules sont adsorbées, il ne s'agit plus d'un modèle de diffusion. La strate 1 "isole" la couche adhérente de la suspension. Les particules de la strate 1 tentent directement de s'adsorber dans la strate 0. On retrouve dans ce cas le principe du modèle RSA où le nombre d'essais par unité de temps est constant. On remarque aussi à la lumière de ce cas particulier que  $W_{1,0}$  joue le rôle d'une fonction de surface accessible puisque (avec  $N_1 = 1$ ) :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta t} \propto \frac{\Delta N_0}{\Delta t} = W_{1,0} \quad [\text{A39}]$$

ce qui se confirmera par la suite [WOJ97].

L'examen des autres cas révèle les points communs suivants :

Le nombre  $N_0$  croît de manière linéaire tant que la concentration dans la strate 1 n'a pas significativement chuté. Dans cette phase initiale, le système se comporte à peu près comme si  $N_1$  était maintenu fixe. Par la suite apparaît une région où la pente (sur un graphique doublement logarithmique) est égale à  $\frac{1}{2}$ . Cette région est à peine visible quand  $N_4 = 1$  mais largement développée quand  $N_{1024} = 1$ . Dans ce domaine de temps on observe donc le régime diffusif classique qui se maintient tant que les particules qui arrivent près de la surface ne sont pas fortement perturbées par les particules déjà adsorbées. Si le système est de taille relativement modeste (ce qui est encore le cas pour 128 strates), la phase diffusive est suivie d'un ressaut net de la cinétique qui précède le régime asymptotique. Si le système est assez grand (1024 strates par exemple) ce ressaut s'estompe et la phase diffusive est directement suivie du régime asymptotique régi par la loi en  $t^{2/3}$  prévue par Schaaf *et al.* [SCH91] ce qu'assure ici l'expression de  $W_{1,0}$  [SEN92a].

La concentration  $N_1$  dans la strate 1 montre dans tous les cas le même comportement qualitatif (sauf si  $N_1 = 1$  évidemment). Au tout début du processus la variation de  $N_1$  est extrêmement rapide (cf. figure A12 où les échelles sont linéaires) : la strate 1 perd de la matière à la fois vers les strates 0 et 2, et ce flux négatif n'est que partiellement compensé par le flux positif en provenance de la strate 2. On assiste donc à une déplétion rapide de la strate qui jouxte la couche adhérente. À mesure que des particules se fixent à la surface, le coefficient  $W_{1,0}$  diminue, ce qui entraîne une réduction progressive du transfert de matière de la strate 1 à la strate 0. En même temps, comme la concentration est maintenue fixe dans la strate supérieure (source), un flux net descendant de particules s'instaure dans la cellule et vient petit à petit combler la perte initiale subie par la strate 1. La concentration dans celle-ci tend ainsi finalement vers une valeur d'équilibre quand la strate 0 tend vers la saturation, égale à  $[W_{1,2}(t=\infty)]^{-1} < 1$ . Toutes les autres strates s'équilibrent à la valeur  $N_j = 1$  qu'impose la source.

Les deux enseignements majeurs que l'on peut tirer de cette analyse sont : (i) l'augmentation de la quantité de matière à l'interface suit la loi de la diffusion tant que l'effet de blocage reste peu intense; (ii) en règle générale l'hypothèse d'une concentration constante au voisinage de la couche adhérente n'est pas vérifiée (cf. notamment figure A6).

On notera que la phase transitoire initiale, pendant laquelle (i) n'est pas respecté, concerne moins d'un millièème du nombre total de particules atteint à saturation. Cette phase initiale atypique n'est en fait qu'un artefact dû à la stratification de l'espace et plus encore à la représentation d'un phénomène aléatoire (diffusion brownienne) par des équations déterministes couplées. La première équation de la hiérarchie [A38] impose  $\Delta N_0 = W_{1,0}(t=0) \times N_1(t=0) \Delta t$  à la première itération. Cette variation est donc une fonction linéaire du temps, par construction. Cette linéarité se maintient sur plusieurs itérations puisqu'on aura pris la précaution de choisir  $\Delta t \ll 1$ . En même temps, le déficit subi par la strate 1 est compensé (pour moitié au début) par l'apport de la strate 2. La variation de  $N_1$  est très inférieure à 1 puisque  $\Delta t \ll 1$ .

En résumé, l'analyse des possibilités offertes par le modèle DRSA montre surtout qu'un modèle diffusionnel séquentiel (dans le cas particulier  $R^* = 0$ ) peut être exploité pour déterminer la cinétique du processus de dépôt, même si la méthode peut paraître quelque peu indirecte.

## 2) Approche théorique

L'article de Schaaf *et al.* [SCH91] a non seulement servi de base à l'édification du modèle DRSA et à la détermination de la cinétique à l'aide d'une hiérarchie d'équations, mais a également jeté les bases de développements théoriques qui ont repris la notion de "canal" (ou "entonnoir") qui y avait été évoquée. Au début du processus, on peut considérer que la surface est couverte de particules indépendantes. Par la suite, des ensembles de particules, relativement proches les unes des autres, constituent des canaux à travers lesquels les particules arrivant de la

suspension doivent diffuser pour atteindre la surface adsorbante. Ainsi, la fonction de surface accessible n'est plus seulement déterminée par la position des particules adsorbées sur le plan (cf. modèle RSA), mais dépend aussi de l'altitude de la particule mobile au-dessus de ce plan.

Wojtaszczyk *et al.* ont ainsi proposé une équation cinétique (généralisation de l'équation de Langmuir) sous la forme [WOJ97] :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a \rho_B I(\theta) \quad [\text{A40}]$$

où  $K_a$  est une constante proportionnelle au coefficient de diffusion de Stokes-Einstein ( $K_a = \pi D_s$ ),  $\rho_B$  la densité de particules dans la suspension et  $I(\theta)$  une fonction du taux de recouvrement qui joue le rôle d'une fonction de surface accessible. La grandeur  $I(\theta)$  est définie par :

$$I(\theta) = \left( \int_0^{2R} \Phi^{-1}(\theta, z) dz \right)^{-1} \quad [\text{A41}]$$

pour des sphères qui n'interagissent que par leur potentiel de cœur dur. La fonction  $\Phi(\theta, z)$  est la fonction de surface accessible, généralisée pour tenir compte de l'altitude de la particule mobile, comme indiqué ci-dessus. Wojtaszczyk *et al.* ont proposé d'approximer  $\Phi(\theta, z)$  par la fonction de surface accessible du modèle RSA dans laquelle le taux de recouvrement  $\theta$  est remplacé par  $\theta(1-\zeta^2)$  où  $\zeta = z / 2R$ . Il est à noter que  $I(\theta)$  est quasi identique (à un coefficient de normalisation près) au flux  $W_{1,0}$  défini au paragraphe précédent (cf. [A38]). Ceci confirme bien que  $W_{1,0}$  joue le rôle d'une fonction de surface accessible, même si cette grandeur n'a pas été définie comme telle mais comme un flux ou une probabilité de transition par unité de temps.

Par ailleurs, il faut souligner que la théorie de Wojtaszczyk *et al.* s'appuie sur l'hypothèse que  $\rho_B$  est constant au voisinage du plan adsorbant. Cette hypothèse de régime quasi stationnaire ( $d\rho_B / dt \approx 0$ ) est encore plus explicitement affirmée dans un article de Wojtaszczyk & Avalos [WOJ98] et étayée (par ces auteurs) par le fait que le processus d'adsorption est lent quand la surface est proche de la saturation. Cet argument est certainement vrai comme le montre les courbes représentative de  $N_1$  (équivalent à  $\rho_B$ ) dans

les figures A11-A12. Toutefois, ces mêmes figures (notamment la figure A12) montrent aussi que " $\rho_B = \text{constante}$ " n'est pas une approximation dont la validité est évidente sur toute la durée du processus de recouvrement. Il convient par conséquent d'exploiter la théorie de Wojtaszczyk *et al.* essentiellement pour étudier le comportement asymptotique du taux de recouvrement [WOJ97]. Il est clair en effet que supposer  $\rho_B$  constante revient à fixer la valeur de  $N_1$  dans le modèle des strates. On a vu que dans ces conditions la cinétique est nécessairement linéaire au début du processus (figure A12), ce qui n'est pas conforme à la loi de la diffusion. Pour autant, il n'est pas possible d'incriminer la validité de la fonction  $I(\theta)$ . Il est d'ailleurs intéressant de noter que la généralisation de  $\Phi_{\text{RSA}}$  par la simple transformation  $\theta \rightarrow \theta(1-\zeta^2)$  permet de retrouver la loi cinétique asymptotique en  $t^{-2/3}$  prévue par Schaaf *et al.* [SCH91].

## **VIII - Diffusion/adsorption dans un champ gravitationnel**

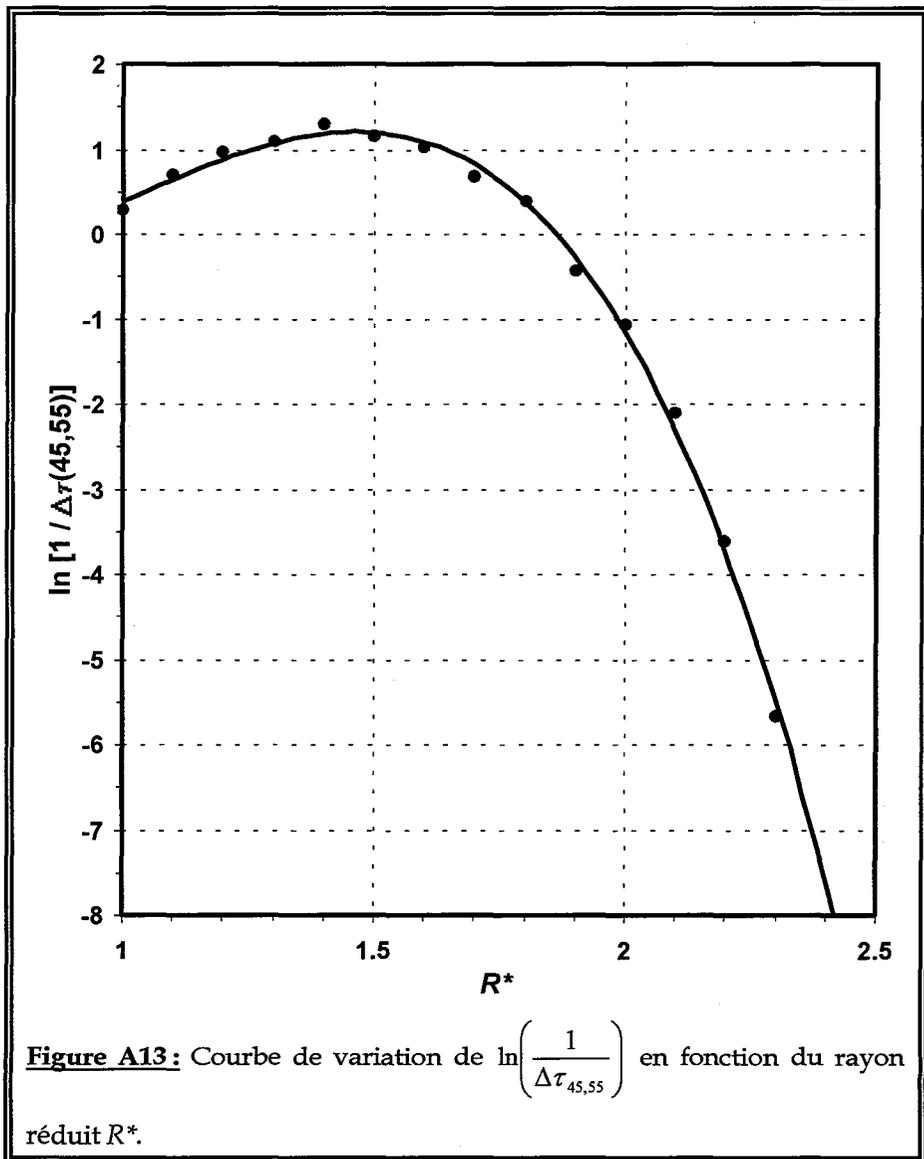
### **1) Cinétiques déduites du modèle DRSAGM**

#### **a) Remarques préliminaires**

Comme indiqué plus haut, nous adoptons l'option probabiliste pour déterminer la cinétique du dépôt : un essai sert d'unité de temps. Chaque particule déposée fait augmenter le taux de recouvrement de  $\frac{\pi R^2}{A}$ , où  $R$  est le rayon de la particule concernée par l'essai et est distribué suivant une loi supposée normale, donc d'une quantité légèrement différente d'une particule à l'autre en raison de la polydispersité de l'échantillon. Au début du processus, la relation entre  $\theta$  et  $\tau$  est linéaire, de pente égale à l'unité. A partir du moment où apparaît le premier piège, ou plus exactement à partir du moment où la première particule tombe dans un piège, la pente de la relation

$\theta = f(\tau)$  peut devenir inférieure à 1, en raison de la possibilité pour cette particule de rester bloquée dans ce piège. Cette observation est qualitativement la même que celle que l'on peut faire au sujet des modèles RSA et BD. Il existe toutefois une différence fondamentale entre les modèles avec et sans diffusion. Si la diffusion est prise en compte, la décision de rejet d'une particule n'est plus seulement basée sur la géométrie de la configuration des particules déjà déposées, mais aussi sur la valeur du paramètre  $t_{max}$  : la probabilité de voir une particule bloquée à une altitude (par rapport au plan adsorbant) différente de son propre rayon diminue quand  $t_{max}$  augmente.

Pour illustrer cet effet, nous avons réalisé une simulation annexe. Considérons un piège formé de trois particules identiques disposées en triangle équilatéral de côté égal à  $3R$ . Tant la forme du piège que ses dimensions sont arbitraires. Notons simplement qu'un triangle équilatéral ne serait plus un piège si son côté avait une longueur supérieure à  $2R\sqrt{3}$ . Une particule est initialement placée au centre de ce piège en contact avec les trois particules fixes. On laisse diffuser cette particule jusqu'à ce qu'elle sorte du piège et atteigne la surface adsorbante et on mesure le temps  $\tau$  (exprimé en unités de  $R^2/D_s$ ) nécessaire à cette opération. Cette opération est répétée 1000 fois, ce qui permet d'obtenir la distribution des temps de sortie pour  $R^*$  variant de 1.0 à 2.3. Au delà, les temps d'échappement et d'adhésion, donc de simulation, deviennent prohibitifs. Pour mesurer la sensibilité de la probabilité de sortie,  $P$ , au choix du temps maximum,  $t_{max}$ , on peut évaluer le temps supplémentaire  $\Delta\tau_{45,55}$  qu'il faut pour faire passer  $P$  de 0.45 à 0.55, par exemple. En fait la sensibilité est plutôt donnée par  $\frac{1}{\Delta\tau_{45,55}}$ . La figure A13 montre l'évolution du logarithme de ce critère en fonction de  $R^*$ , qui est assez bien reproduite par un polynôme de degré 3. Ce polynôme ne sert qu'à estimer  $\frac{1}{\Delta\tau_{45,55}}$  pour des valeurs de  $R^*$  plus élevées que celles qui ont pu être traitées par simulation. Il ne faut sans doute pas attacher trop d'importance à



la valeur de  $\frac{1}{\Delta\tau_{45,55}}$  en elle-même, mais bien plus à son évolution avec  $R^*$ .

Pour comparer plus justement les sensibilités relatives aux quatre variétés de particules que nous avons étudiées, il convient encore de multiplier  $\frac{1}{\Delta\tau_{45,55}}$

par  $D_s/R^2$ . On obtient ainsi :

type de particules	polystyrène 4.0 $\mu\text{m}$	mélamine 3.31 $\mu\text{m}$	mélamine 4.46 $\mu\text{m}$	mélamine 8.742 $\mu\text{m}$
$R^*$	1.72	2.47	3.33	6.52
coefficient de diffusion $D_s$ ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	$1.29 \times 10^{-13}$	$1.56 \times 10^{-13}$	$1.16 \times 10^{-13}$	$5.90 \times 10^{-14}$
$\ln\left(\frac{1}{\Delta\tau_{45,55}} \frac{D_s}{R^2}\right)$	-2.7	-12.2	-52.0	-733.3

On peut vérifier que le critère de sensibilité  $\ln\left(\frac{1}{\Delta\tau_{45,55}} \frac{D_s}{R^2}\right)$  est grossièrement proportionnel à  $-R^{*4}$ . Autrement dit, l'argument du logarithme se comporte comme  $\exp(-R^{*4})$ , ce qui signifie qu'en augmentant le temps alloué à une particule pour sortir d'un piège, l'effet de cette augmentation sur la probabilité de sortie décroît très rapidement avec  $R^*$ .

#### b) Simulations

Nous revenons à présent aux simulations du recouvrement proprement dites. Le côté des surfaces adsorbantes (carrées) a été fixé à vingt fois le diamètre des particules, ce qui correspond à un incrément du taux de recouvrement par particule adsorbée voisin de  $1.96 \times 10^{-3}$ . Pour limiter les effets de taille finie, on applique des conditions périodiques aux côtés des carrés. Pour chacun des quatre types de particules étudiées, dix surfaces ont été recouvertes jusqu'à un taux proche de sa valeur de saturation (voir ci-dessous). A cette fin, 600 particules ont été déposées (ce qui ne signifie pas adsorbées) par surface dans le cas des particules de polystyrène de 4.0  $\mu\text{m}$  de diamètre et de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre, et 1000 particules dans le cas des particules de mélamine de 4.46 et 8.742  $\mu\text{m}$  de diamètre. Pour chaque système de particules, la simulation a été répétée pour une série de valeurs croissantes du paramètre  $t_{max}$ .

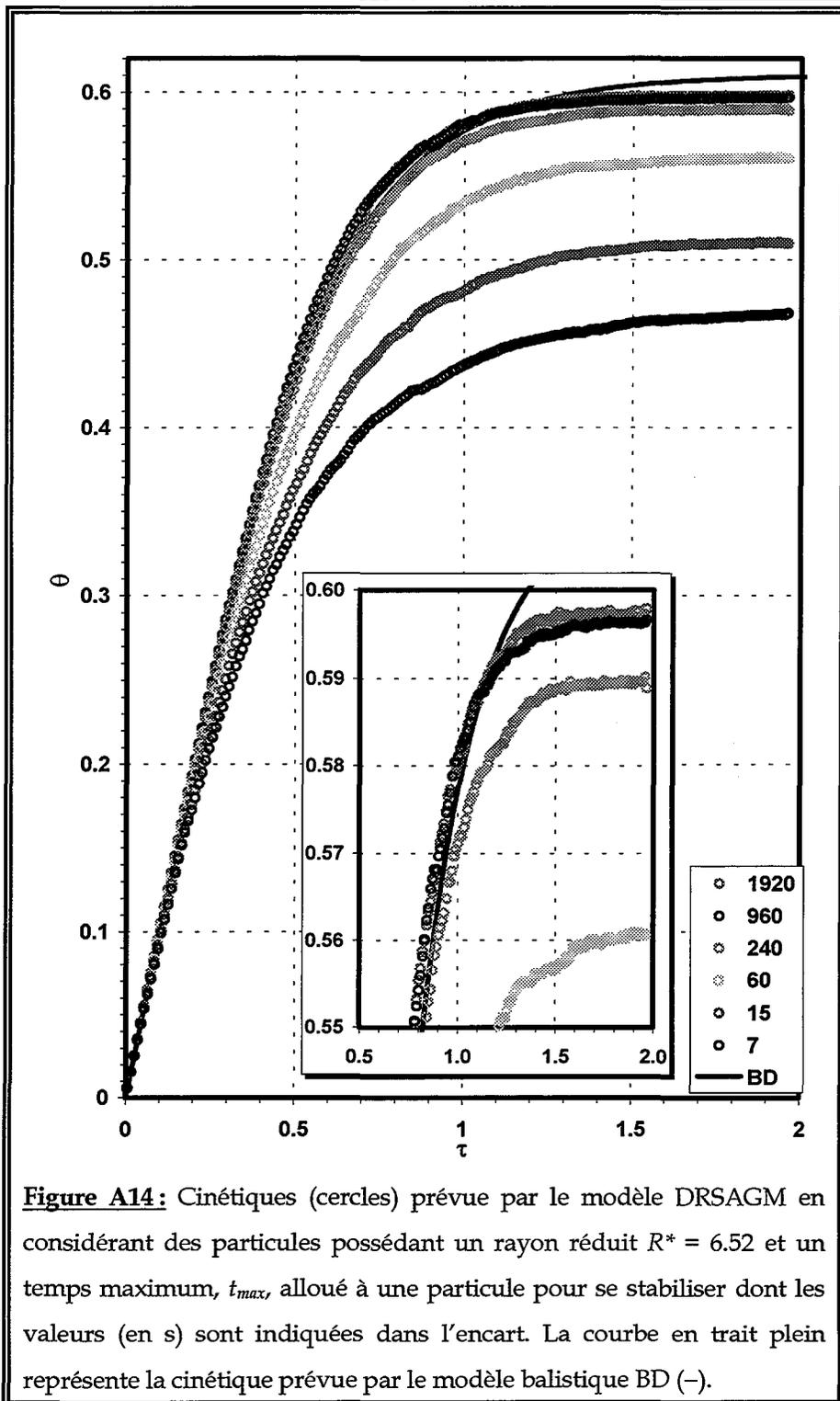
Au cours d'une simulation tous les essais (y compris les essais qui ne conduisent pas à une adsorption) sont enregistrés, de telle sorte que l'on dispose à la fin de la simulation de la chronologie complète du recouvrement

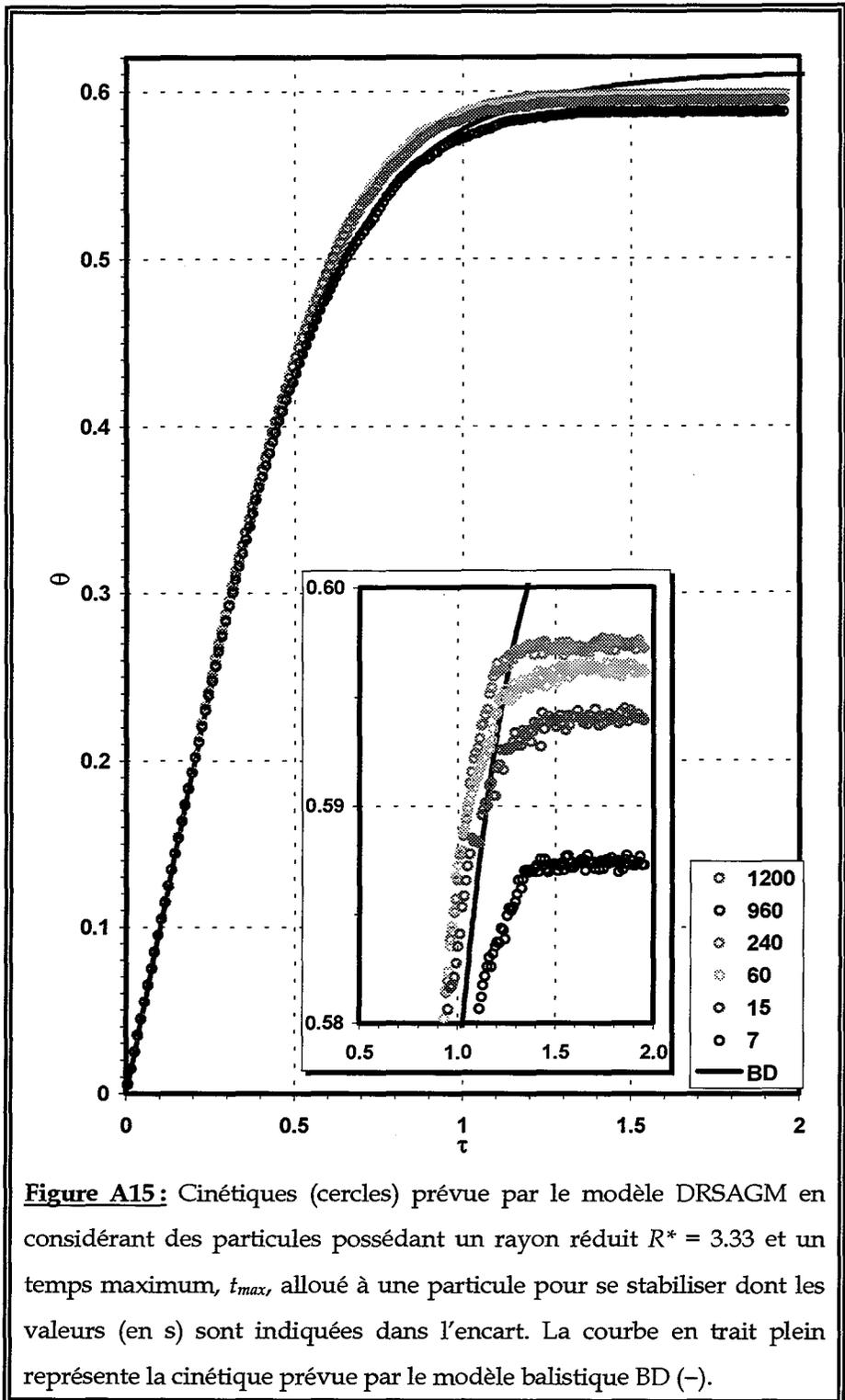
de chaque surface. Le dépouillement de ces résultats bruts s'opère de la façon suivante. Comme indiqué plus haut, pour des particules monodisperses, la cinétique peut être déterminée soit en associant un temps moyen à un taux de recouvrement donné, soit en associant un taux de recouvrement moyen à un temps donné. En raison de la polydispersité des suspensions et du caractère aléatoire de la succession des rayons des particules dans l'ordre des essais d'adsorption, la suite des taux de recouvrement et des temps correspondants (ou vice versa) est différente sur chacune des dix surfaces couvertes. On est alors amené à procéder de façon un peu différente. Si l'on choisit la première option, on définit des intervalles de taux de recouvrement de largeur  $\Delta\theta$ . Tous les taux de recouvrement *différents* qui appartiennent à la classe  $[\theta, \theta+\Delta\theta]$  sont regroupés. On regroupe de même les temps qui correspondent aux taux de recouvrement appartenant à cette classe. On en déduit un couple de nombres, constitué par la moyenne des taux de recouvrement et de celle des temps. Cette opération est réalisée classe après classe, en partant de  $[0, \Delta\theta]$ , tant que le taux de recouvrement maximum observé sur la surface la moins couverte n'est pas atteint. Si l'on choisit la deuxième option, le principe reste le même, seuls les rôles respectifs de  $\theta$  et de  $\tau$  sont intervertis. Toutefois, il faut noter que dans cette variante, *toutes* les données sont utilisées, alors que dans la variante précédente seules les tentatives de dépôt couronnées de succès sont comptabilisées. Ceci est dû au fait que, dans la deuxième variante, le temps sert de variable explicative et que celle-ci forme une suite strictement croissante (pour une surface donnée). Au contraire, dans la première variante, la variable explicative (c'est-à-dire  $\theta$ ) forme une suite (croissante au sens large du terme) qui comporte un grand nombre de répétitions correspondant à des essais d'adsorption manqués. En pratique, toutefois, les deux variantes conduisent à des cinétiques indiscernables dans la limite des fluctuations statistiques inhérentes aux simulations. Cependant, la deuxième option est préférable car elle permet de visualiser la cinétique sur un domaine de temps significativement plus étendu que ne le permet la première option, à partir des données issues des

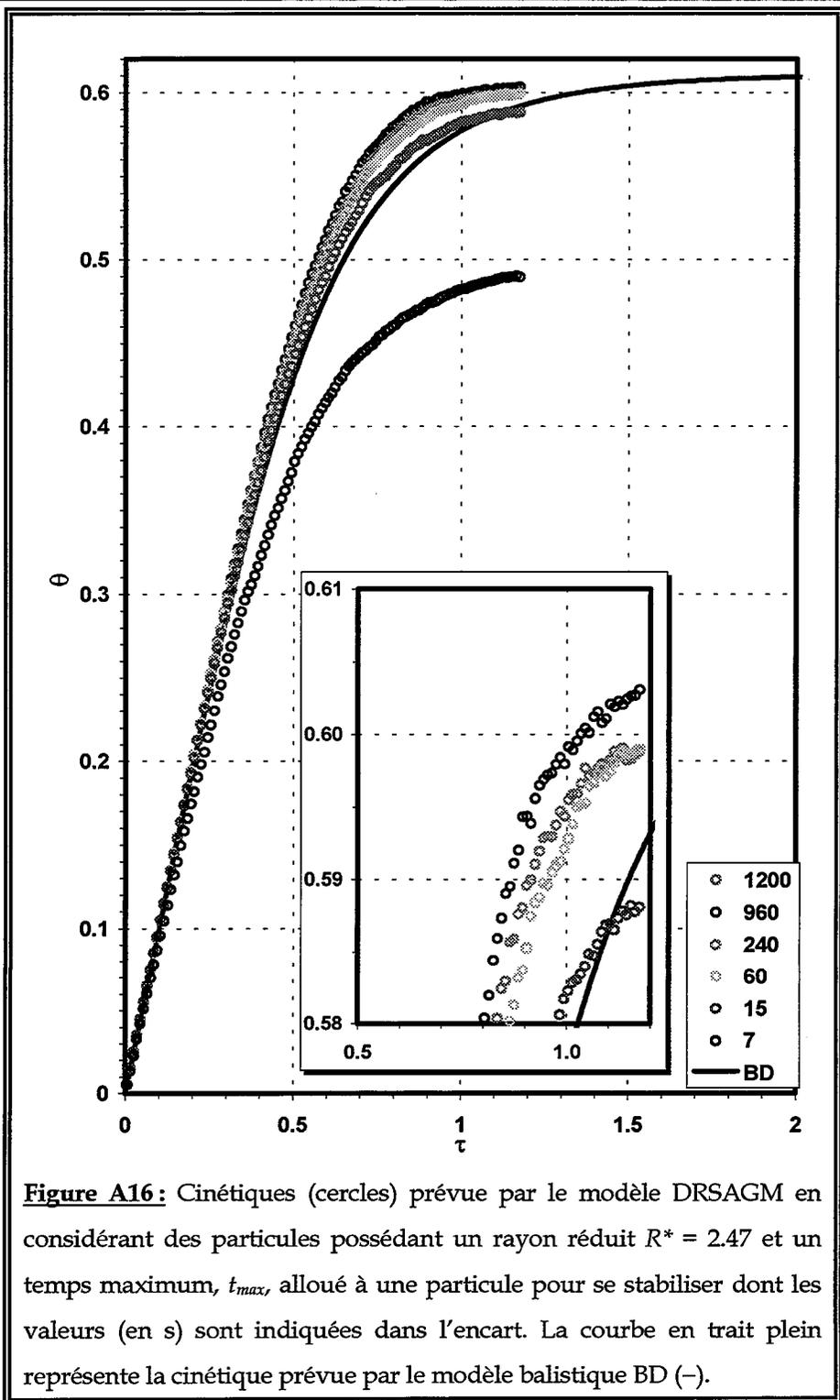
mêmes simulations. Les figures A14 à A17 montrent toutes les cinétiques obtenues. On constate que la valeur de  $t_{max}$  nécessaire pour atteindre une courbe limite est variable suivant les particules considérées, c'est-à-dire suivant la valeur de  $R^*$ , comme on pouvait s'y attendre.

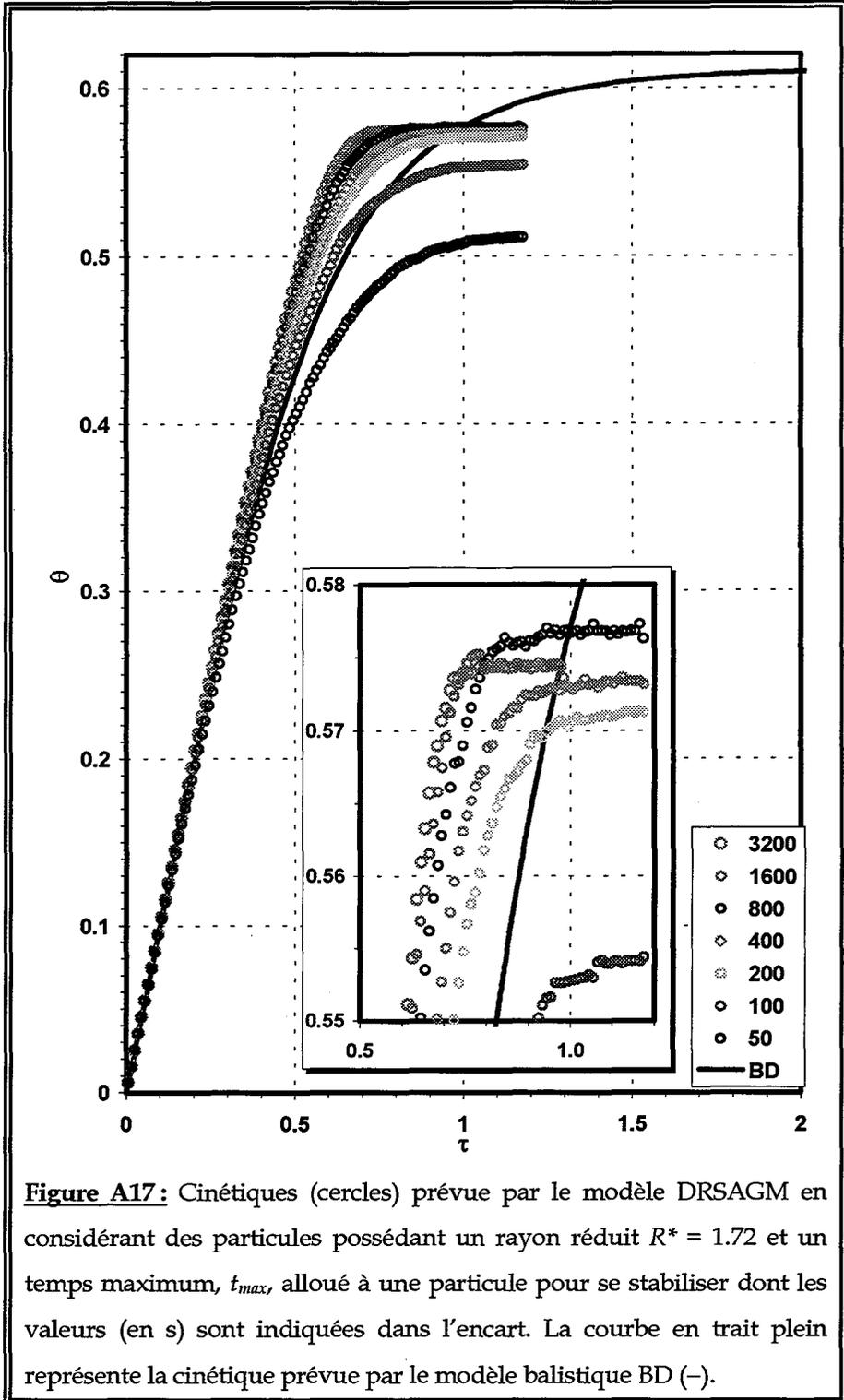
Pour les particules les plus "lourdes" ( $R^* = 6.52$ ; figure A14), l'écart entre les cinétiques décroît régulièrement quand  $t_{max}$  augmente. Pour  $t_{max} = 960$  et 1920 secondes, on obtient des courbes pratiquement indiscernables, que nous considérons comme représentatives de la cinétique limite. Répétons ici que l'expression "courbe (ou cinétique ou loi) limite" est un abus de langage. La cinétique ne peut au mieux que se stabiliser sur un certain domaine de  $t_{max}$ , avant de devenir inéluctablement linéaire (de pente égale à l'unité jusqu'à la saturation) dans le cadre du modèle DRSAGM, quand  $t_{max}$  tend vers l'infini. Cette remarque vaut pareillement pour les autres types de particules étudiées. Pour  $R^* = 6.52$ , la probabilité d'échappement d'un piège est peu sensible à une variation de  $t_{max}$  (cf. paragraphe A-VIII-1-a). L'allongement progressif de  $t_{max}$  sert donc principalement (sinon uniquement) à s'assurer que toutes les particules pouvant atteindre la surface y parviennent effectivement. Le corollaire est que les autres particules, c'est-à-dire celles qui tombent initialement dans un piège, y restent bloquées. Qualitativement, la même analyse s'applique aux particules ayant  $R^* = 3.33$  et 2.47 : les cinétiques convergent régulièrement vers une loi limite (apparente) à mesure que  $t_{max}$  augmente (figures A15 et A16).

Les particules de polystyrène ( $R^* = 1.72$ ) donnent lieu à une évolution moins claire des cinétiques. On observe (figure A17) dans la région  $\tau = 0.6$  tout d'abord une réduction progressive de l'écart entre les courbes quand  $t_{max}$  passe de 50 à 400 secondes, puis une croissance de l'écart quand  $t_{max}$  s'élève à 800 secondes. Jusqu'à 400 secondes, on permet aux particules non piégées de se déposer sur la surface. Quand le temps d'attente est prolongé, il est vraisemblable qu'une partie des particules initialement piégées arrivent à s'extraire des pièges et commencent à rejoindre la surface.







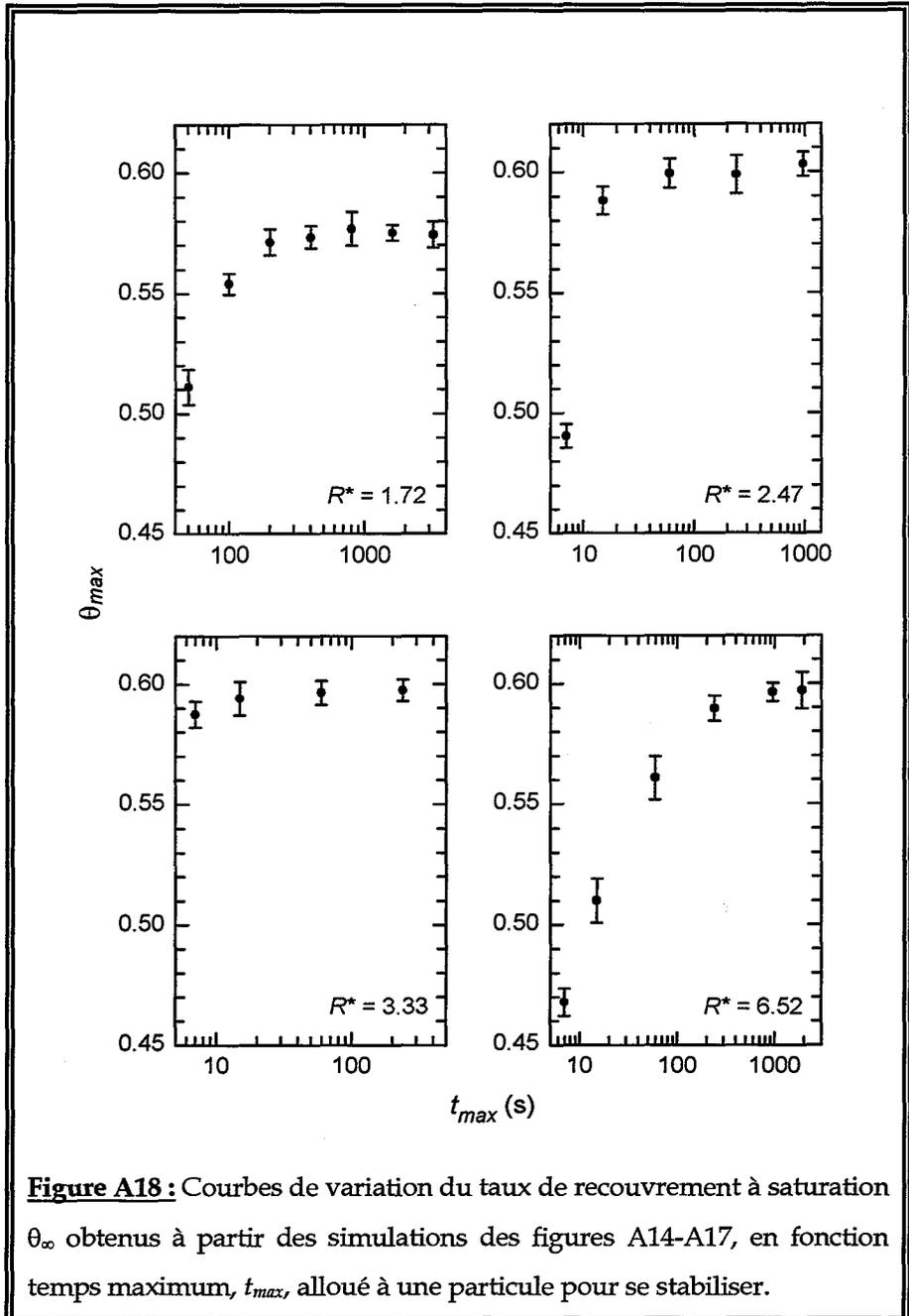


**Figure A17:** Cinétiques (cercles) prévue par le modèle DRSAGM en considérant des particules possédant un rayon réduit  $R^* = 1.72$  et un temps maximum,  $t_{max}$ , alloué à une particule pour se stabiliser dont les valeurs (en s) sont indiquées dans l'encart. La courbe en trait plein représente la cinétique prévue par le modèle balistique BD (-).

Si l'on augmente  $t_{max}$  jusqu'à 1600 secondes, l'écart par rapport à la cinétique précédente diminue de nouveau, ce qui semble indiquer qu'une loi limite (non trivialement linéaire) puisse être finalement atteinte. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé une simulation supplémentaire avec  $t_{max} = 3200$  secondes. Comme le montre l'encart dans la figure A17 cette cinétique se distingue encore de celle correspondant à  $t_{max} = 1600$  secondes. On voit en particulier qu'elle est systématiquement plus rapide que les précédentes jusqu'à  $\theta \approx 0.574$ . Il semble donc que pour les particules "légères" ( $R^* = 1.72$ ), la sortie des pièges soit suffisamment probable pour qu'il n'existe pas de région de  $t_{max}$  qui permette de stabiliser la cinétique prévue par le modèle DRSAGM. Toutefois, comme nous le verrons dans le chapitre E, la région asymptotique obtenue expérimentalement est assez éloignée des prévisions de ce modèle. Dans le contexte des expériences réalisées dans cette thèse, il n'est donc pas nécessaire de discuter plus avant l'existence d'une cinétique limite sur tout le domaine de  $\theta$  pour les particules ayant  $R^* = 1.72$ .

Dans les quatre cas considérés, nous conserverons les lois limites (apparentes) obtenues ici quand elles existent ( $R^* = 6.52, 3.33, 2.47$ ) ou la loi correspondant à  $t_{max} = 3200$  secondes dans le cas  $R^* = 1.72$ , en vue de la comparaison aux mesures (cf. chapitre E).

Une dernière information qu'il peut être intéressant d'extraire des simulations concerne l'estimation du taux de recouvrement maximum,  $\theta_{max}$ , atteint et sa relation au taux de recouvrement à saturation. Il faut dire d'emblée que rien ne permet de confondre ces deux quantités. En effet, la stabilité du taux de recouvrement, même sur plusieurs centaines d'essais d'adsorption, ne prouve pas que la saturation est atteinte. Les tableaux ci-dessous donnent les valeurs de  $\theta_{max}$  que nous avons obtenues. Ces valeurs sont simplement définies par la moyenne arithmétique des taux de recouvrement finaux sur chacune des dix surfaces couvertes par valeur de  $R^*$  et de  $t_{max}$ . Les incertitudes correspondent à des intervalles de confiance à 95% (figure A18).



## Particules de polystyrène

$t_{max}$ (s) $R^*$	50	100	200	400	800	1600	3200
1.72	0.5111 $\pm 0.0074$	0.5541 $\pm 0.0044$	0.5713 $\pm 0.0055$	0.5734 $\pm 0.0046$	0.5768 $\pm 0.0070$	0.5752 $\pm 0.0032$	0.5744 $\pm 0.0055$

## Particules de mélamine

$t_{max}$ (s) $R^*$	7	15	60	240	960	1920
2.47	0.4904 $\pm 0.0049$	0.5882 $\pm 0.0057$	0.5994 $\pm 0.0060$	0.5989 $\pm 0.0078$	0.6033 $\pm 0.0050$	
3.33	0.5874 $\pm 0.0054$	0.5940 $\pm 0.0070$	0.5963 $\pm 0.0050$	0.5974 $\pm 0.0045$		
6.52	0.4677 $\pm 0.0057$	0.5100 $\pm 0.0092$	0.5608 $\pm 0.0090$	0.5897 $\pm 0.0053$	0.5963 $\pm 0.0038$	0.5972 $\pm 0.0076$

c) Conclusion aux simulations

Les simulations que nous avons effectuées ont montré que les cinétiques tendent vers une courbe limite (apparente) pour une valeur finie de  $t_{max}$ . Pour des valeurs de  $R^*$  assez grandes, la probabilité de sortie d'un ou plusieurs piège(s) est suffisamment petite pour qu'il existe une plage de  $t_{max}$  assez large à l'intérieur de laquelle la cinétique observée est effectivement insensible au choix de  $t_{max}$ . A partir du moment où les cinétiques deviennent pratiquement indépendantes du paramètre  $t_{max}$ , nous admettons que nous disposons d'une estimation réaliste de la cinétique qui puisse être comparée aux résultats expérimentaux. On comprend donc que le paramètre  $t_{max}$  sert non seulement à limiter les temps de calcul, mais surtout à trier les particules qui peuvent atteindre la surface du point de vue géométrique de celles qui n'ont qu'une chance très réduite d'y parvenir dans un temps comparable à celui de l'expérience.

## 2) Approche théorique

Les problèmes soulevés par le caractère séquentiel du modèle présenté ci-dessus peuvent en principe être résolus par une approche théorique en présence d'un champ gravitationnel, visant à déterminer le flux d'adsorption d'un ensemble de particules, comme cela a été proposé au paragraphe A-VII-2 pour la diffusion pure. Dans cet ordre d'idées, une approche théorique de l'adsorption irréversible de particules colloïdales à une interface solide/liquide a été proposée récemment par Adamczyk *et al.* [ADA99], tenant compte de la diffusion dans un champ gravitationnel et de l'interaction hydrodynamique particule/surface. L'idée de base est que la probabilité d'adsorption d'une particule située à la hauteur  $z_0$  au-dessus du plan adsorbant ne dépend pas seulement de la fonction de surface accessible au niveau de ce plan, mais résulte de l'effet cumulé des fonctions de surface accessible,  $\Phi(z, \theta)$ , correspondant à toutes les hauteurs comprises entre 0 et  $z_0$ . En d'autres termes, on retrouve ici le concept de diffusion dans les canaux formés par les particules adsorbées, utilisé (en l'absence de gravité) par Schaaf *et al.* [SCH91].

L'élément clé de l'approche d'Adamczyk *et al.* est la fonction  $\Phi(z, \theta)$ . Dans le cas particulier de sphères dures de rayon  $R$ , ces auteurs ont montré que la fonction de surface accessible résultante, donc celle qui gouverne la cinétique d'adhésion, est donnée par :

$$\Phi_a(\theta) = \int_{\frac{1}{8}}^1 h(E, \zeta) d\zeta / \int_{\frac{1}{8}}^1 \frac{h(E, \zeta)}{\Phi(\zeta, \theta)} d\zeta \quad [\text{A42}]$$

où  $h(E, \zeta) = e^{E\zeta} / F(\zeta)$ , où  $F(\xi)$  est définie à l'équation suivante (équation [A43]). Dans cette expression apparaît le paramètre  $E$  qui est relié au paramètre  $R^*$  par  $E = 2R^{*4}$  si la densité des particules est supérieure à celle du liquide. La variable  $\zeta$  représente simplement l'altitude  $z$  exprimée en unités du diamètre des particules :  $\zeta = z/2R$ . Si l'on ne tient compte que de l'interaction hydrodynamique de la particule mobile avec le plan adsorbant, le coefficient de diffusion  $D(\zeta)$  ne dépend que de l'altitude  $z$  (ou  $\zeta$ ) de cette

particule. Happel et Brenner <sup>[HAP86]</sup> ont montré qu'une bonne approximation de  $D(\zeta)$  est donnée par :

$$D(\zeta) = D_s \frac{2\zeta}{2\zeta+1} = D_s F(\zeta) \quad [A43]$$

où  $D_s$  est le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein. La borne inférieure d'intégration,  $\bar{\delta}$ , représente une distance petite, mais non nulle ( $\bar{\delta} \sim 0.01R$ ), à partir de laquelle on admet que la particule qui a atteint cette hauteur est adsorbée.

La fonction  $\Phi(\zeta, \theta)$  peut s'écrire sous la forme d'une série en  $\theta$  :

$$\Phi(\zeta, \theta) = 1 - C_1(\zeta)\theta + C_2(\zeta)\theta^2 + O(\theta^3) \quad [A44]$$

où les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  sont des fonctions de  $\zeta$  uniquement, si  $R^* = 0$ . Si  $R^*$  est non nul, le coefficient  $C_2$  contient en plus un terme qui dépend de  $R^*$ . En introduisant cette expression dans l'équation [A42], on obtient  $\Phi_a(\theta)$  également sous la forme d'une série en  $\theta$  :

$$\Phi_a(\theta) = 1 - f_1\theta + (f_1^2 - f_2)\theta^2 + O(\theta^3) \quad [A45]$$

avec :

$$f_1 = \int_{\bar{\delta}}^1 h(E, \zeta) C_1(\zeta) d\zeta / \int_{\bar{\delta}}^1 h(E, \zeta) d\zeta \quad [A46a]$$

$$f_2 = \int_{\bar{\delta}}^1 h(E, \zeta) [C_1^2(\zeta) - C_2(\zeta)] d\zeta / \int_{\bar{\delta}}^1 h(E, \zeta) d\zeta \quad [A46b]$$

Toutefois, cette approche n'a pas pu être exploitée dans le cadre de notre travail car seuls les coefficients  $f_1$  et  $f_2$  ont pu être déterminés jusqu'à présent. Il s'agit donc d'une théorie qui, pour l'heure, ne s'applique en pratique qu'aux faibles taux de recouvrement. En principe, l'approche d'Adamczyk *et al.* pourrait s'étendre à tous les ordres en  $\theta$ , mais la détermination théorique des coefficients  $C_3(\zeta)$  et suivants (nécessaire à celle des coefficients  $f_3$  et suivants) s'avère une entreprise extrêmement difficile.

---

## **IX - Conclusion**

Quels que soient les mérites respectifs des approches que nous venons de discuter, il serait intéressant de confronter les résultats auxquels elles donnent lieu à ceux issus d'une simulation "directe", c'est-à-dire une simulation parallèle par construction, soit sur réseau, soit, mieux, dans un espace continu. Luthi *et al.* ont proposé un modèle à (1+1) dimensions de diffusion sur réseau où plusieurs particules diffusent en même temps, appelé "Cellular Automaton" [LUT97]. D'après la figure 2 de cet article, la cinétique obtenue semble très voisine de celle prévue par le modèle RSA, avec toutefois une différence notable au début du processus. De leur côté, Oberholzer *et al.* ont employé leur algorithme pour étudier essentiellement l'influence des forces électrostatiques et de van der Waals sur le taux de recouvrement à saturation et la fonction de distribution radiale correspondante. Ils ont néanmoins indiqué que la cinétique de la phase finale du recouvrement simulée est en accord avec la loi asymptotique en  $t^{2/3}$  évoquée plus haut [OBE97].

# Chapitre B

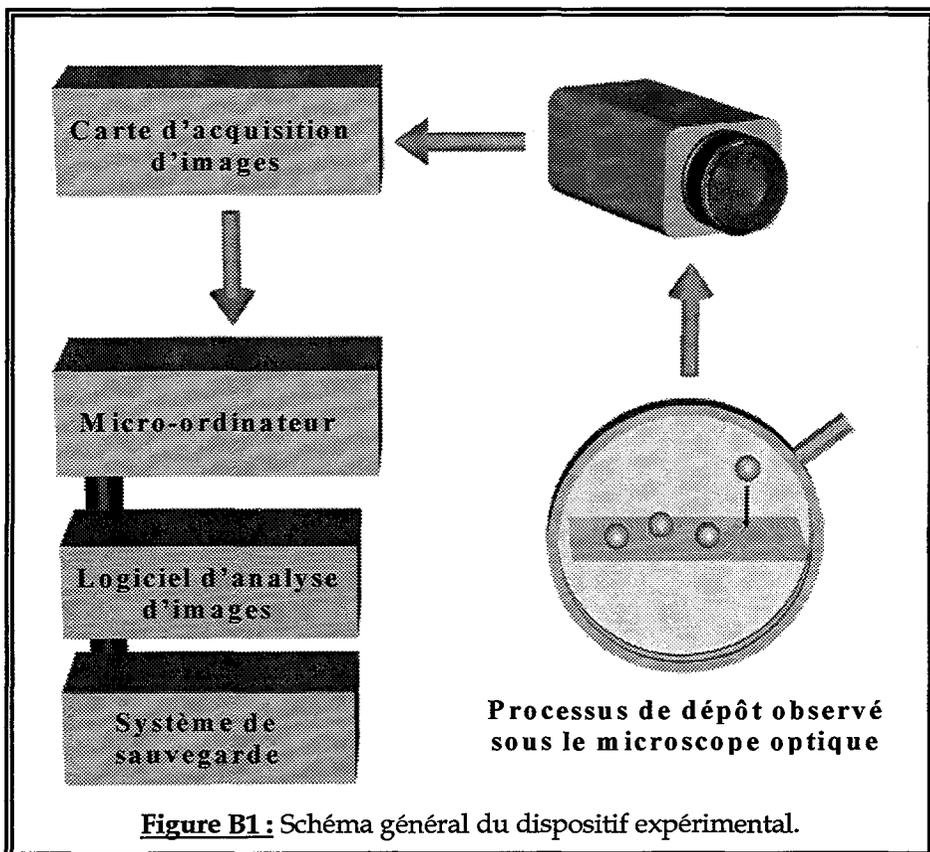
## Matériels

I - Introduction	92
II - Dispositif expérimental	93
1) La cellule de sédimentation	93
2) Les lamelles de microscope	95
3) Le système d'observation	95
a) Le microscope	95
b) La caméra CCD	96
c) La carte d'acquisition	96
d) Le logiciel de traitement d'images	96
III - Type de particules utilisées	97
1) Particules de mélamine formaldéhyde	97
a) Particules de mélamine de 8.74 $\mu\text{m}$ de diamètre	98
b) Particules de mélamine de 4.46 $\mu\text{m}$ de diamètre	99
c) Particules de mélamine de 3.31 $\mu\text{m}$ de diamètre	99
2) Les particules de polystyrène de 4.00 $\mu\text{m}$ de diamètre	101



## I - Introduction

Certaines expériences de sédimentation de particules colloïdales se déroulent sur des temps pouvant atteindre plusieurs heures. Ceci implique la prise d'un nombre important de photographies de la surface afin d'en suivre l'évolution temporelle. Etant donné qu'il sera ensuite nécessaire d'analyser l'ensemble de ces images, un logiciel de traitement d'images, ainsi qu'un micro-ordinateur, sont indispensables.



Le processus de sédimentation proprement dit se déroule dans une cellule de sédimentation, où sont injectées les différentes suspensions. Il est judicieux de concevoir une cellule ayant une hauteur relativement importante, afin que la suspension de particules puisse être suffisamment

diluée. Ceci permet de limiter la présence de multiplets dans la suspension, ainsi que l'existence d'interactions des particules entre elles dans le volume qui ne permettraient plus de comparer les expériences réalisées avec les modèles théoriques existants, ces derniers considérant des particules qui s'adsorbent sur la surface de manière séquentielle.

L'observation de la sédimentation est réalisée grâce à l'utilisation d'un microscope optique à géométrie inversée. Il permet de suivre en temps réel le processus de dépôt et est relié au micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une caméra CCD et d'une carte d'acquisition. La figure B1 donne un schéma de l'ensemble de ces éléments. Ces derniers seront décrits plus en détail dans la suite du chapitre.

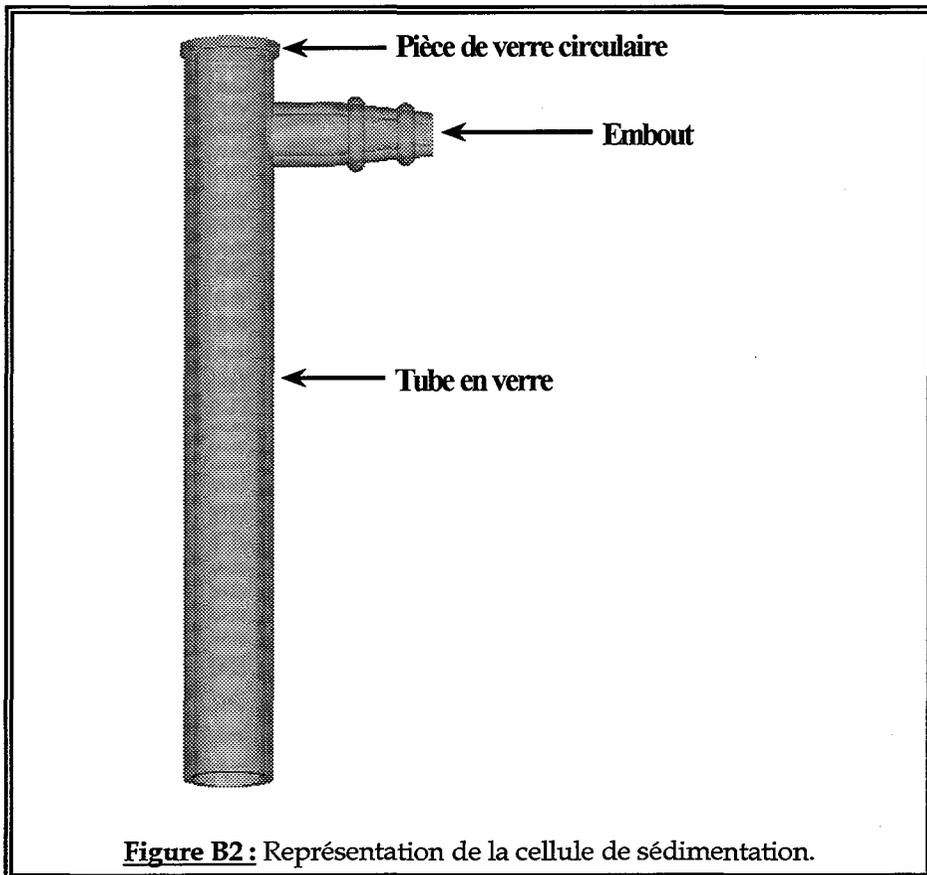
## **II - Dispositif expérimental**

Pour l'étude de la cinétique de sédimentation des particules colloïdales, nous avons utilisé une méthode d'observation directe à l'aide d'un microscope optique à champ clair. Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule, connectée à un réservoir. La cellule, dans laquelle les particules sédimentent, est placée sous le microscope. Celui-ci est équipé d'une caméra CCD et d'une carte d'acquisition qui permettent la digitalisation des images du processus expérimental.

### **1) La cellule de sédimentation**

La cellule de sédimentation, dont nous nous sommes servi lors de nos travaux, est du même type que celle utilisée par l'équipe du Professeur Z. Adamczyk [ADA96b], [ADA98]. Elle est constituée d'un tube de verre vertical, de diamètre intérieur 5.3 mm, fermé à son extrémité supérieure par une pièce de verre circulaire fixée par collage. Près de cette extrémité se trouve un embout

permettant de connecter la cellule à un réservoir par l'intermédiaire d'un tube souple.



**Figure B2 :** Représentation de la cellule de sédimentation.

Pour nos expériences, nous avons utilisé trois cellules dont les hauteurs respectives étaient de 72.5 mm, 56.5 mm et 38.5 mm, les trois cellules ayant un diamètre de 5.3 mm. Nous utilisons des cellules de hauteurs différentes selon le type de particules considéré. En effet, pour des particules de petite taille ou de faible densité, le temps nécessaire pour atteindre la saturation dans les expériences devient très grand. Pour le diminuer, il est nécessaire d'augmenter la concentration en particules de la suspension utilisée, ce qui entraîne, en contrepartie, une perte de contraste des images obtenues. Pour améliorer le contraste, il faut alors diminuer la hauteur de liquide traversé par la lumière, c'est-à-dire utiliser une cellule de hauteur plus faible.

L'extrémité inférieure de la cellule est fermée à l'aide d'une lamelle de microscope. C'est sur cette lamelle que se déroule l'adsorption des particules, et donc l'observation du processus.

## **2) Les lamelles de microscope**

Nous utilisons des lamelles couvre objet (Micro Cover Glass Esco 100, Erie Scientific, Portsmouth, N. H., USA) de dimension  $18 \times 18 \text{ mm}^2$ . Pour pouvoir être utilisées comme support à l'adsorption de particules colloïdales, ces lamelles doivent au préalable être nettoyées très soigneusement afin d'éliminer toute impureté ou poussière susceptible de modifier l'adhésion des particules. Les procédés utilisés pour le nettoyage des lamelles, ainsi que leur préparation, sont exposés au chapitre IV-2.

## **3) Le système d'observation**

### **a) Le microscope**

Nous avons utilisé un microscope à géométrie inversée (Axiovert 100, Carl Zeiss GmbH, Iena, Allemagne), particulièrement adapté à l'étude de la sédimentation, car il permet le suivi en temps réel du processus de dépôt, les objectifs étant placés en-dessous de l'échantillon. Ce microscope est muni d'une lampe halogène (100 W) et d'un filtre infrarouge destiné à réduire les radiations thermiques. Il possède en outre trois objectifs  $\times 32$ ,  $\times 40$  et  $\times 63$ . Chacun de ces grossissements peut être multiplié par un facteur 2.5 par insertion d'un multiplicateur, qui est constitué d'une lentille additionnelle. Ce type de microscope garantit un éclairage uniforme de l'objet étudié, ce qui est indispensable pour permettre l'utilisation correcte d'un logiciel de traitement d'images. Un porte échantillon, conçu pour recevoir la cellule de

sédimentation, est disposé sur la platine du microscope et permet un déplacement très précis du système à l'aide d'une commande coaxiale surbaissée.

b) La caméra CCD

Le microscope à optique inversée est couplé, par l'intermédiaire d'une caméra CCD et d'un logiciel d'analyse d'images, à un micro-ordinateur qui permet l'acquisition et la sauvegarde d'images pour une exploitation ultérieure. La caméra CCD (dispositif à couplage de charge) est de type noir et blanc (VCB 3512P, Sanyo Electric CO. Ltd., Osaka, Japon), dont la cellule CCD est constituée de  $795 \times 596$  éléments. Sa sensibilité est de 0.07 lux.

c) La carte d'acquisition

Le transfert des images de la caméra au micro-ordinateur s'opère par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition vidéo (Matrox-Image 1280, Dorval, Québec, Canada). Cette carte numérise les images dans un élément de mémoire de 8 octets, permettant d'obtenir des images de  $256 \times 256$  pixels (picture element). La carte d'acquisition permet de visualiser le signal issu de la caméra sur un écran différent de l'écran principal du micro-ordinateur, ce qui permet de contrôler en permanence le déroulement de l'expérience.

d) Le logiciel de traitement d'images

Le logiciel de traitement d'images (VISILOG 4.1.3.9) est commercialisé par la société NOESIS (Velizy, France). Ce logiciel permet la prise automatique des images à intervalles réguliers, et la mise en œuvre de fonctions de base d'analyse d'images. Néanmoins, vu les difficultés

rencontrées lors de l'exploitation des expériences de cinétique, il nous a été nécessaire de développer un programme dont nous détaillerons les principes, l'élaboration et les fonctionnalités au chapitre D.

### **III - Type de particules utilisées**

Nous avons étudié quatre systèmes de particules, soit de mélamine formaldéhyde, soit de polystyrène. Ces systèmes ont été choisis en fonction de la valeur de leur paramètre  $R^*$ , qui a été défini au chapitre A. Ce paramètre est un nombre sans dimension, qui quantifie l'influence relative de l'effet de la pesanteur par rapport à celui de la diffusion brownienne. Il dépend du rayon et de la densité des particules considérées, ainsi que d'autres paramètres qui restent constants dans nos expériences. L'étude de ces différents systèmes nous a permis d'explorer un domaine de  $R^*$  allant de 1.32 à 6.52, ce qui correspond au passage d'un comportement de type RSA à un comportement de type BD. La zone de transition se situe dans la région :  $1 \leq R^* \leq 3$ .

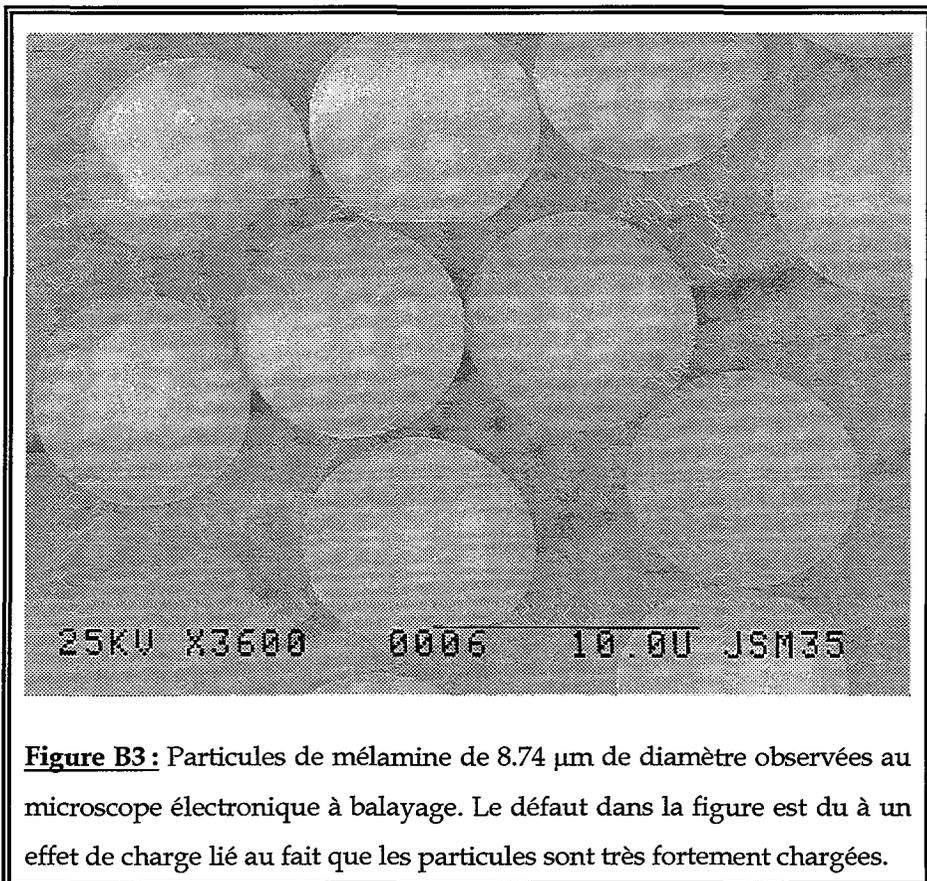
#### **1) Particules de mélamine formaldéhyde**

La masse volumique des particules de mélamine est de  $1.5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Elles sont chargées positivement pour un pH compris entre 0 et 5 et négativement pour un pH compris entre 5 et 14, du fait de la présence de groupements  $\text{NH}_2$  à leur surface.

Nous avons travaillé avec trois diamètres différents.

a) Particules de mélamine de 8.74  $\mu\text{m}$  de diamètre

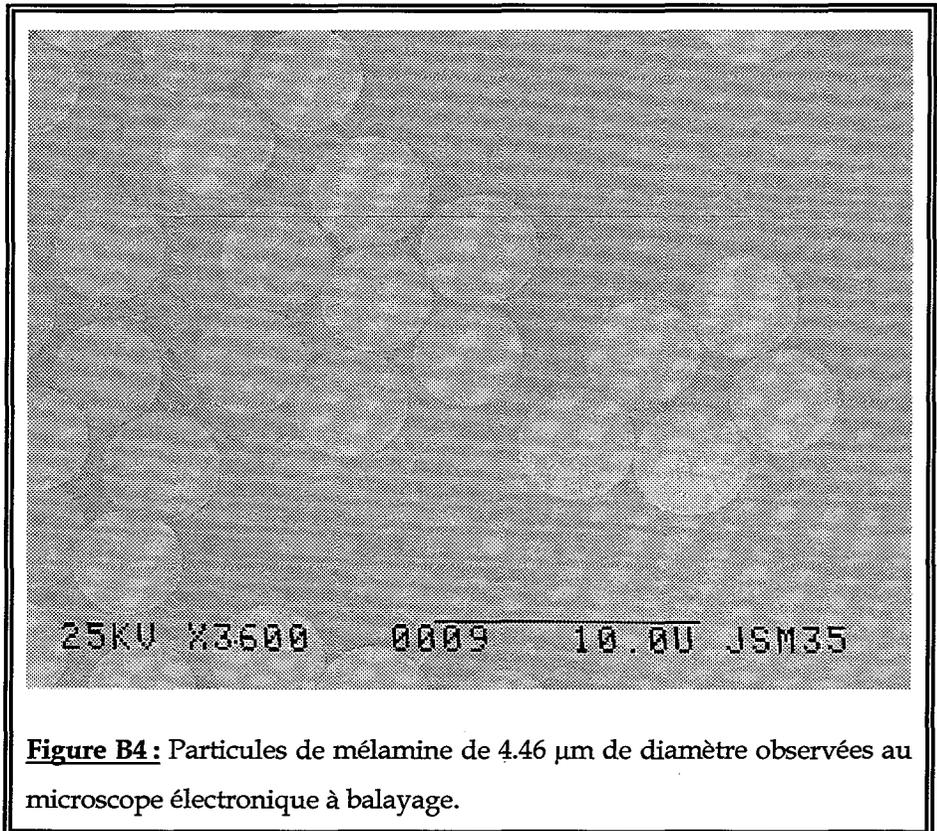
Il est très délicat d'obtenir des particules de mélamine de diamètre supérieur à 5  $\mu\text{m}$  qui soient suffisamment monodisperses en taille. C'est pourquoi, pour les tailles supérieures, nous nous sommes procuré les particules chez un fournisseur (Polysciences Europe GmbH, Eppelheim, Allemagne). La taille des particules a été mesurée par la société Polysciences à l'aide d'un compteur de Coulter. Le diamètre moyen est de 8.742  $\mu\text{m}$ , avec un écart type de 0.136  $\mu\text{m}$ . Cependant, le spectre des dispersions en tailles s'étend de 8.1 à 9.5  $\mu\text{m}$  environ.



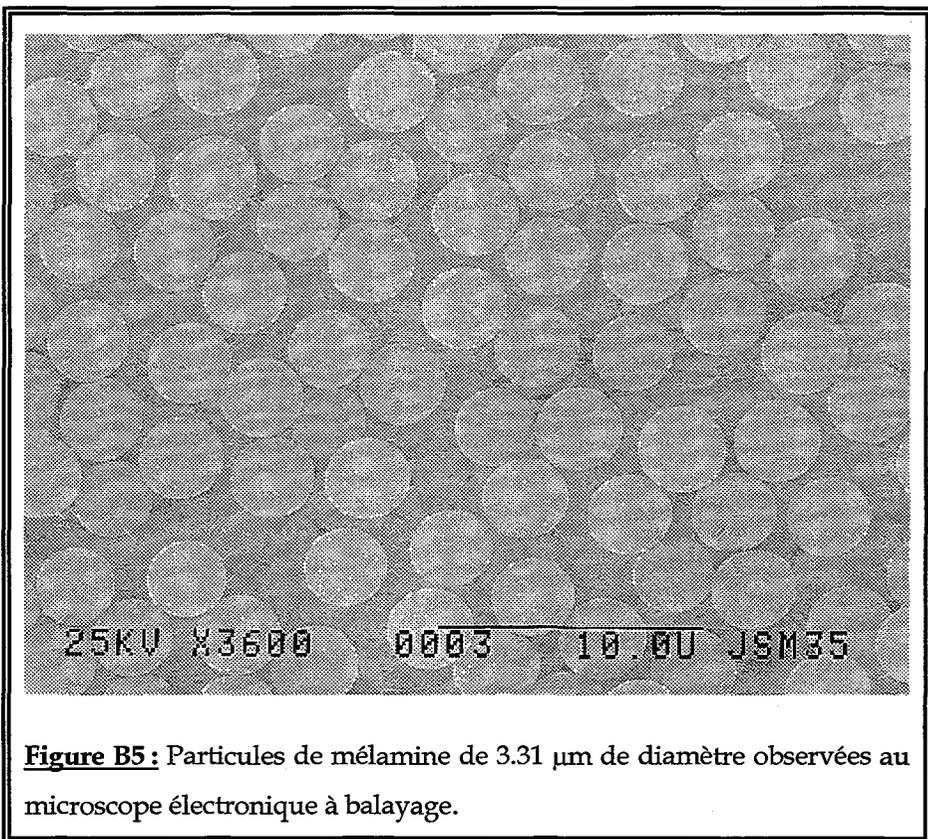
**Figure B3 :** Particules de mélamine de 8.74  $\mu\text{m}$  de diamètre observées au microscope électronique à balayage. Le défaut dans la figure est du à un effet de charge lié au fait que les particules sont très fortement chargées.

**b) Particules de mélamine de 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre**

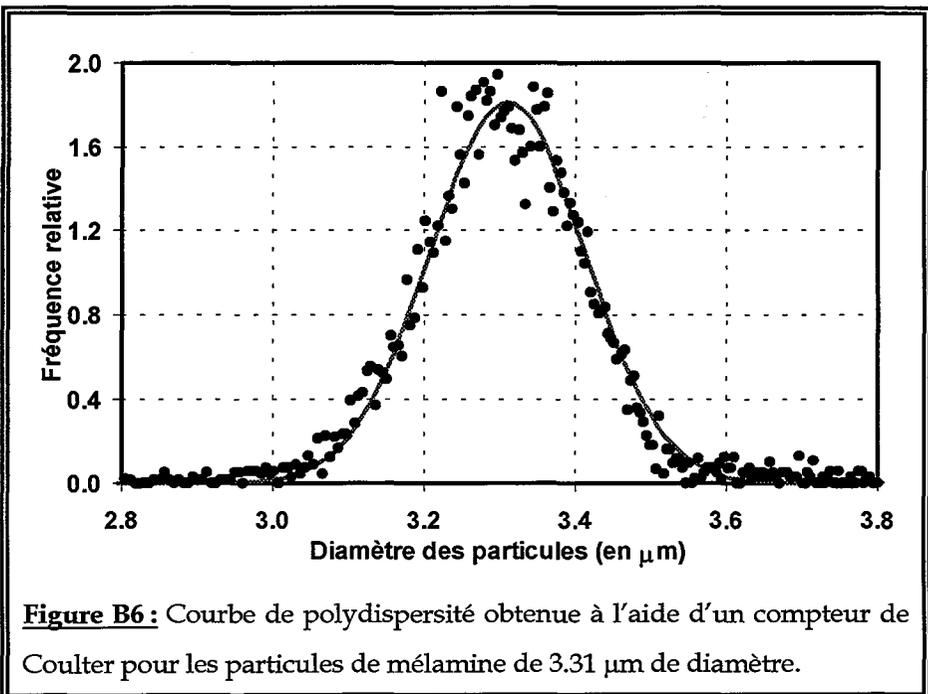
Ces particules ont été synthétisées au laboratoire [ZUB70]. La taille des particules ( $4.46 \pm 0.25 \mu\text{m}$ ) a été mesurée par compteur de Coulter par M. ZEMBALA à l'Institut de Catalysis et Surface Chemistry en Pologne.

**c) Particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre**

Ces particules ont également été synthétisées au laboratoire. La taille des particules ( $3.31 \pm 0.13 \mu\text{m}$ ) a été mesurée par compteur de Coulter.



**Figure B5 :** Particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre observées au microscope électronique à balayage.



**Figure B6 :** Courbe de polydispersité obtenue à l'aide d'un compteur de Coulter pour les particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La distribution de taille est représentée dans la figure B6, et s'étend de 3.0 à 3.6  $\mu\text{m}$ .

## **2) Les particules de polystyrène de 4.00 $\mu\text{m}$ de diamètre**

Le choix des particules ayant une densité plus faible que celle de la mélamine a soulevé quelques difficultés. Au début, nous nous étions orientés vers des particules de latex chargées positivement, afin de permettre leur adhésion sur la silice, chargé négativement, par interactions électrostatiques. Mais les particules commercialisées étant recouvertes de tensioactif pour augmenter leur stabilité, nous n'avions pas observé d'adhésion.

Nous nous sommes ensuite tournés vers des particules de polystyrène, qui sont chargées négativement et dont la masse volumique est de  $1.055 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer un traitement de surface des lamelles de silice (détaillé dans la suite du chapitre), afin de permettre l'adhésion des particules sur la surface.

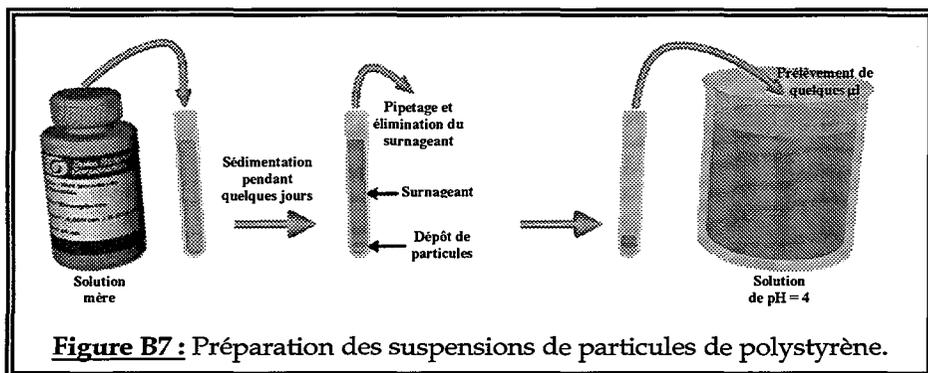
Malheureusement, nous avons obtenu de nombreux lots de particules de polystyrène constitués de plusieurs populations de tailles bien distinctes. Or, le but de nos expériences étant de déterminer la cinétique de sédimentation pour une valeur de  $R^*$  donnée, la présence de deux tailles de particules, voire plus, aurait compliqué énormément l'exploitation des résultats, puisqu'il aurait fallu tenir compte de la contribution des différentes populations à la cinétique.

C'est pourquoi nous avons opté pour des particules de polystyrène de calibration, obtenues auprès de la société Duke Scientific Corporation (Palo Alto, California, USA), dont la dispersion en taille est très faible et garantie par le fournisseur.

Les particules de polystyrène que nous utilisons sont caractérisées par un diamètre de  $4.000 \pm 0.033 \mu\text{m}$ . La détermination de cette taille a été réalisée par microscopie optique en utilisant un micromètre calibré, par le fabricant.

Pour ces particules, nous avons observé un problème d'adhésion lié à la présence de tensioactif, comme cela avait été le cas pour les particules de latex chargées positivement. Ce problème a pu être réglé en concentrant la solution mère 10 fois ce qui a permis de diminuer la concentration de tensioactif dans la solution finale. Pour cela, un certain volume  $X$  de solution commerciale est introduit dans un tube en polypropylène. Puis, après avoir laissé sédimenter les billes au fond du tube, on prélève un volume  $0.9 \times X$  de solvant du surnageant.

Les suspensions de particules, ainsi reconcentrées, ont été ensuite rediluées dans une solution à  $\text{pH} = 4$ . Ce procédé permet de diminuer la quantité de tensioactif présent dans la suspension finale, tout en choisissant une dilution adéquate, permettant d'avoir assez de particules dans la solution pour obtenir la saturation des surfaces à couvrir.





# Chapitre C

## Méthodologies expérimentales

I - Introduction	104
II - Nettoyage de la cellule	104
III - Préparation des lamelles	104
1) Nettoyage des lamelles	104
2) Lamelles sans traitement de surface	105
3) Lamelles avec traitement de surface	106
IV - Préparation des suspensions de particules	108
V - Montage de la cellule	108
VI - Déroulement d'une expérience	109



## **I - Introduction**

En vue d'obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de préparer les expériences avec un très grand soin, et d'assurer une extrême propreté de la cellule de sédimentation, des lamelles utilisées comme surface d'adhésion, ainsi que des suspensions de particules. En effet, quelques impuretés (poussières) ou des contaminations bactériennes peuvent rendre l'expérience de cinétique inexploitable.

Les procédés utilisés pour la préparation des expériences, ainsi que le montage de la cellule et le déroulement d'une expérience, sont exposés dans ce chapitre.

## **II - Nettoyage de la cellule**

La cellule est plongée dans une solution de 10 % de détergent tensioactif (RBS® 50, Traitements Chimiques de Surfaces, Frelinghien, France) durant une nuit pour éliminer les particules adsorbées sur les parois lors des expériences précédentes. Elle est ensuite rincée abondamment à l'eau (super Q Millipore). Des bains de rinçage sont répétés pendant plusieurs heures pour éliminer toute trace de tensioactif.

## **III - Préparation des lamelles**

### **1) Nettoyage des lamelles**

L'état de la surface des lamelles étant un paramètre important pour le bon déroulement de l'expérience, il est nécessaire de traiter les lamelles avant leur utilisation. Ces lamelles sont nettoyées avec une solution à base

d'hydroxyde de potassium et d'éthanol, qui assure l'élimination efficace de toute impureté à la surface de silice.

La composition du mélange à base d'hydroxyde de potassium et d'éthanol est la suivante :

- 2.88 g d'hydroxyde de potassium (KOH)
- 3.00 g d'eau (super Q Millipore)
- 16.20 g d'éthanol ( $C_2H_5OH$ ).

L'hydroxyde de potassium, par sa forte basicité, et l'alcool, au pouvoir bactéricide, rendent la lamelle parfaitement propre. L'hydroxyde de potassium, qui se dissout très mal dans l'alcool, est préalablement dissous dans l'eau (réaction exothermique). L'alcool est rajouté après refroidissement.

Le nettoyage des lamelles se déroule de la manière suivante : les lamelles sont plongées durant 20 minutes dans la solution à base d'hydroxyde de potassium et d'éthanol. Elles sont ensuite abondamment rincées sous un flux d'eau (super Q Millipore), puis plongées pendant 2 heures dans de l'eau (super Q Millipore). Après cette durée, elles sont de nouveau abondamment rincées sous un flux d'eau (super Q Millipore).

## **2) Lamelles sans traitement de surface**

Pour les lamelles servant aux expériences avec les particules de mélamine, la procédure de préparation des lamelles se termine par un séchage des lamelles avec de l'air chaud pulsé, ou sous un flux d'azote. Comme nous l'avons déjà précisé dans le paragraphe B-III-1, les particules de mélamine, du fait de la présence de groupements  $NH_2$  à leur surface, sont chargées positivement pour un pH compris entre 0 et 5. En travaillant à  $pH = 4$ , l'adsorption des particules de mélamine sur la silice (chargée négativement du fait de la présence de groupements OH) se déroule par l'intermédiaire des interactions électrostatiques. Avec ce type de particules, il

n'est donc pas nécessaire de procéder à un traitement particulier de la surface de silice.

### **3) Lamelles avec traitement de surface**

Les particules de latex sont constituées de polystyrène. Ces particules sont chargées négativement. Un traitement de la surface de silice est donc indispensable pour rendre l'adsorption possible. Nous avons opté pour l'utilisation d'une protéine extraite du plasma sanguin, le fibrinogène, pour recouvrir la surface. Le fibrinogène que nous avons utilisé se présente sous forme lyophilisée et est issu de plasma bovin (Sigma F8630 - Type I-S Free bovine plasma, Fraction I, Sigma Chemical CO., MI, USA). Le point isoélectrique du fibrinogène, c'est-à-dire le pH où la charge globale de la protéine est nulle, se situant approximativement à  $\text{pH} = 5,8$ , cette protéine est chargée positivement à  $\text{pH} = 4$  et permet l'adhésion des particules de polystyrène. La molécule de fibrinogène joue un rôle important dans les processus de coagulation sanguine en se transformant en une substance protéique filamenteuse (fibrine). La couche de protéine, à la manière d'une colle, crée un "pont" entre la surface de silice et la particule, empêchant ainsi la désorption de cette dernière. De plus, le fibrinogène possède une forte affinité pour les surfaces de verre et une faible capacité de désorption [FEN95], ce qui explique notre choix pour l'utilisation de cette protéine.

La quantité de fibrinogène utilisée dans la solution pour recouvrir les lamelles a été déterminée de façon empirique. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été optimisés, comme le taux de NaCl dans la solution, la concentration en fibrinogène utilisée ou encore les temps de séjour des lamelles dans les différents bains. En effet, dans de l'eau pure, le fibrinogène ne semble pas s'adsorber sur la silice. Le sel est nécessaire ; il diminue l'épaisseur de la double couche ionique (longueur de Debye) qui entoure, dans un électrolyte, une particule chargée.

Au moment de la mise au point du mode opératoire, nous avons également essayé un mélange 50 %/50 % en masse de NaCl et  $\text{NaN}_3$  à  $10^{-1}$  M, le nitrure de sodium étant destiné à empêcher le développement de bactéries. Toutefois dans les temps expérimentaux considérés, nous n'avons jamais observé de bactéries en utilisant le NaCl seul. Nous avons donc opté pour des solutions sans addition de  $\text{NaN}_3$ .

**Premier bain (solution saline : 1 heure) :** les lamelles servant aux expériences avec les particules de latex, après un rinçage sous flux d'eau, sont plongées dans une solution saline ( $\text{H}_2\text{O}$ , NaCl  $10^{-1}$  M) pendant 1 heure, afin de préparer la surface à la solution de fibrinogène.

**Deuxième bain (solution de fibrinogène : 4 heures) :** les lamelles sont ensuite immergées dans un bain contenant la solution de fibrinogène (80 mg de fibrinogène pour 100 mL d'une solution aqueuse de NaCl à  $10^{-1}$  M), préalablement filtrée pour éliminer d'éventuels agrégats (filtre Millex-GV 0.22  $\mu\text{m}$ , Millipore S.A., Molsheim, France), pendant 4 heures.

Durant cette période, le fibrinogène s'adsorbe sur la surface. On peut considérer qu'après 3 heures de contact entre la solution et les lamelles, le système a atteint un équilibre entre la quantité de fibrinogène s'adsorbant et se désorbant de la surface. Nous avons donc laissé la surface de silice durant 4 heures en contact avec la solution de fibrinogène.

**Troisième bain (solution de rinçage : 12 heures) :** après avoir laissé le fibrinogène s'adsorber sur les lamelles, ces dernières sont à nouveau plongées dans une solution aqueuse de NaCl ( $10^{-1}$  M) pendant 12 heures. Ce bain est destiné à éliminer le fibrinogène qui n'est pas adsorbé sur la surface de silice.

**Quatrième bain (solution à pH = 4 : 1 heure) :** Le changement de pH et de concentration en sel qui précède pourrait provoquer une désorption du fibrinogène. C'est pourquoi les lamelles sont plongées dans un bain aux mêmes pH et concentration saline que ceux de la suspension de particules utilisée pendant l'expérience. Cette période d'une heure est destinée à permettre au système d'atteindre son état d'équilibre.

#### **IV - Préparation des suspensions de particules**

Les suspensions de particules sont préparées à une dilution appropriée à partir de la suspension mère dans une solution à pH = 4. La concentration (exprimée en nombre de particules par unité de volume) dans les suspensions est déterminée à partir du rapport de dilution et de la concentration  $N_v$  (exprimée en nombre de particules par unité de volume) dans la suspension mère. Cette dernière est calculée à partir de sa concentration en masse,  $C_m$ , déduite du pourcentage en produit sec, par l'équation :

$$N_v = \frac{3C_m}{4\pi R^3 \rho} \quad [C1]$$

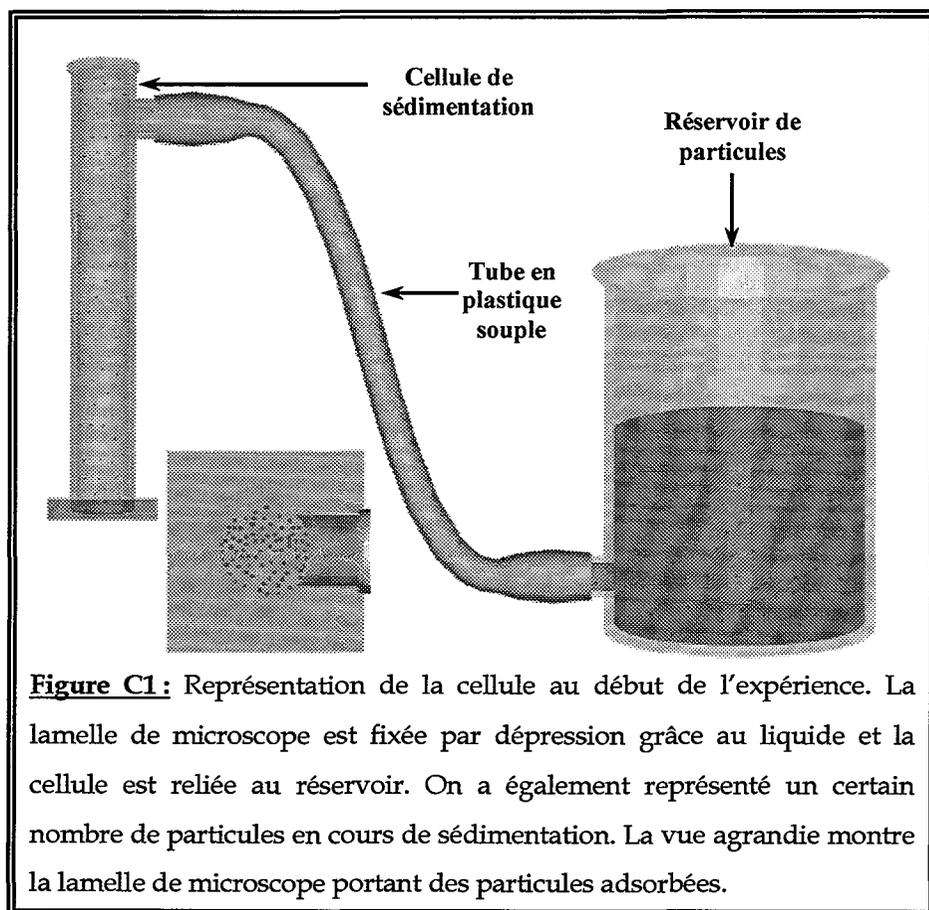
où  $R$  représente le rayon des particules, et  $\rho$  la masse volumique des particules.

La valeur du pourcentage en produit sec est fournie par le fabricant pour les particules ayant été achetées. Pour les particules qui ont été synthétisées au laboratoire, nous avons déterminé cette valeur de manière expérimentale en pesant un certain volume de la suspension mère avant et après séchage dans une étuve et en déterminant le rapport de ces deux masses.

#### **V - Montage de la cellule**

La cellule de sédimentation est branchée à un réservoir, constitué d'un becher muni d'un embout permettant de relier la cellule par l'intermédiaire d'un tube. Le réservoir est d'abord rempli par la suspension, qui contient les particules à une dilution appropriée dans une solution à pH = 4. Puis la cellule est remplie en ajustant sa position à une hauteur inférieure à celle du réservoir (l'embout de la cellule se trouvant vers le bas durant la procédure

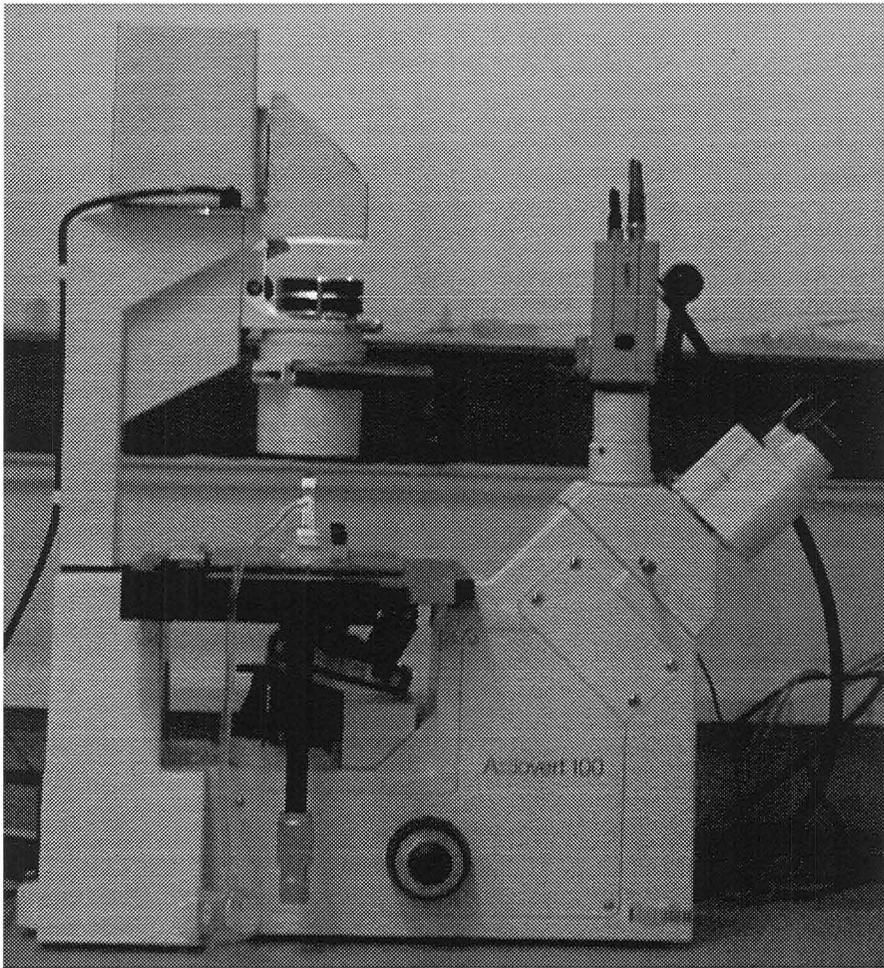
de remplissage). Ceci provoque la montée du liquide dans la cellule, selon le principe des vases communicants.



**Figure C1 :** Représentation de la cellule au début de l'expérience. La lamelle de microscope est fixée par dépression grâce au liquide et la cellule est reliée au réservoir. On a également représenté un certain nombre de particules en cours de sédimentation. La vue agrandie montre la lamelle de microscope portant des particules adsorbées.

## **VI - Déroulement d'une expérience**

Après avoir monté la cellule, comme indiqué ci-dessus, celle-ci est fixée sur la platine du microscope. A l'aide d'une commande coaxiale surbaissée, nous déplaçons la platine de telle manière à placer l'objectif du microscope le plus près possible du centre de la cellule, donc à l'éloigner des parois de la cellule, au voisinage desquelles les effets de bords sont très importants. La focale du microscope est ensuite réglée de telle manière que les particules



**Figure C2:** Vue du montage expérimental : la cellule est placée sur la platine du microscope.

apparaissent avec une partie centrale claire. Une fois tous ces réglages réalisés, on commence la prise périodique des images de la lamelle, ainsi que leur stockage sur le disque dur du micro-ordinateur.

Le premier cliché de la lamelle que l'on aura pris servira à choisir l'origine des temps expérimentaux. Or, ce cliché comporte une ou plusieurs particules qui se trouvent déjà adsorbées à la surface. Il ne se rapporte donc pas au vrai temps initial expérimental, qui correspond au moment où nous retournons la cellule après avoir fixé la lamelle. Il nous sera donc nécessaire



**Figure C3 :** Détail de la cellule de sédimentation et de la platine.

de réajuster l'origine des temps, et cette partie du traitement sera exposée dans le paragraphe D-V-2-b.

Pour l'ensemble des systèmes expérimentaux que nous avons étudiés, nous avons utilisé l'objectif  $\times 40$  au moins pour le début de l'expérience. Celui-ci permet une identification précise des particules arrivant sur la surface tant qu'il n'y a pas de formation de pièges. Cette identification devient néanmoins moins aisée à partir du moment où les premiers pièges apparaissent. Nous introduisons donc un multiplicateur  $\times 2.5$ , afin de pouvoir suivre plus précisément le déroulement de l'expérience. Ce multiplicateur  $\times 2.5$  n'a pas été nécessaire pour les particules de mélamine de  $8.74 \mu\text{m}$ . En effet, la taille de ces particules est suffisante pour qu'elles puissent être discernées sans ambiguïté à l'aide de l'objectif  $\times 40$  durant tout le processus.

Nous aurions également pu réaliser nos expériences en utilisant l'objectif  $\times 40$  et le multiplicateur  $\times 2.5$  durant toute la cinétique, ce qui nous aurait évité ensuite des difficultés dans le dépouillement des cinétiques, ainsi

que le risque d'un saut important du taux de recouvrement, qui peut survenir au moment de l'introduction du multiplicateur.

Toutefois, l'utilisation de l'objectif  $\times 40$  seul, au début de l'expérience, présente deux avantages importants.

Le premier avantage est de permettre de suivre la cinétique sur une surface plus grande, ce qui permet de réaliser l'ajustement des données expérimentales aux courbes théoriques sur un nombre de points plus important, donc avec une meilleure précision.

Le deuxième avantage que présente l'utilisation de l'objectif  $\times 40$  seul, au début de l'expérience, est de limiter les effets liés au déplacement du système expérimental. En effet, de ce fait, la durée totale de l'expérience est divisée en deux domaines, chacun des domaines étant traité de manière indépendante. Et les déplacements du système expérimental, qui auraient pu survenir au début de l'expérience avec l'utilisation de l'objectif  $\times 40$ , ne sont pris en compte que pour cette partie de l'expérience. Ceci est d'autant plus intéressant que ces déplacements surviennent surtout au début de l'expérience, quand la température de la cellule est en cours de stabilisation.

Conjointement à l'introduction du multiplicateur  $\times 2.5$ , nous fixons une feuille transparente sur l'écran de contrôle qui est relié à la caméra. Sur cette feuille transparente, nous marquons ensuite la position des particules se trouvant sur la surface, ainsi que la position des particules piégées pendant tout le déroulement de l'expérience. Le repérage des particules se trouvant sur la surface nous permettra d'estimer le déplacement du système expérimental. Si ce déplacement devient trop important, la feuille transparente nous servira de repère pour déplacer la platine à l'aide de la commande coaxiale surbaissée et pour replacer le système expérimental à sa position initiale. Ceci permettra de limiter le déplacement total effectué par le système expérimental durant toute l'expérience. Pour les expériences réalisées avec les particules de  $8.74 \mu\text{m}$  de diamètre, nous avons commencé le repérage des particules à l'aide d'une feuille transparente dès le début de l'expérience.



# Chapitre D

## Méthodologies de calculs

I - Introduction	115
II - Calibrage du système optique	115
1) Procédures employées lors du traitement d'images	116
2) Résultats du calibrage	119
III - Extraction des coordonnées des particules	120
IV - Exploitation des résultats issus du logiciel de traitement d'images	122
1) Déplacement de l'image	124
2) Traitement des particules piégées	126
3) Dénombrement des particules adsorbées	128
V - Normalisation des courbes expérimentales	129
1) Introduction	129
a) Définition du temps caractéristique $\tau$	130
b) Calcul de la vitesse de sédimentation des particules	131
c) Expression du temps caractéristique de sédimentation	132
2) Définition du temps caractéristique pour les expériences	133
a) Calcul du temps caractéristique pour les expériences réalisées avec l'objectif sans multiplicateur	133
b) Calcul du temps caractéristique pour les expériences réalisées avec l'objectif et le multiplicateur	137
VI - Effet de la digitalisation	138

VII - Détermination des courbes cinétiques moyennes	143
1) Introduction	143
2) Calcul des moyennes	144
3) Estimation de l'incertitude	147
VIII - Détermination des cinétiques	147
IX - Particules atypiques	152

## **I - Introduction**

Pour déterminer les cinétiques de sédimentation à partir des images acquises à l'aide de la caméra CCD, il est nécessaire d'avoir recours à un logiciel de traitement d'images. Dans ce chapitre, nous décrirons l'utilisation de cet outil. Au préalable, nous expliquerons comment nous avons effectué le calibrage du système expérimental (microscope et caméra). Nous verrons ensuite comment il est possible d'extraire les coordonnées des particules se trouvant sur les images. Enfin, nous expliquerons les méthodes que nous avons employées afin d'obtenir les cinétiques à partir de ces coordonnées. Nous développerons en particulier les solutions que nous avons proposées pour résoudre les problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés, et aborderons les effets de la digitalisation liés à notre système expérimental.

## **II - Calibrage du système optique**

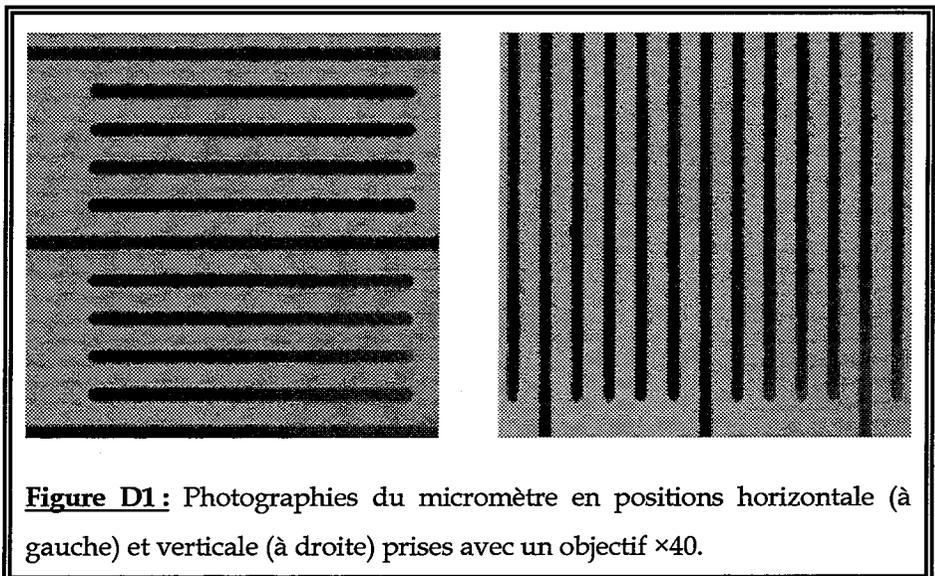
Les images obtenues après numérisation par la carte d'acquisition sont des images "bitmap" de  $256 \times 256$  pixels comportant 256 niveaux de gris. Afin de pouvoir relier les pixels à des grandeurs physiques (exprimées en  $\mu\text{m}$ ), il est nécessaire de calibrer le dispositif optique. Ce calibrage a été réalisé à l'aide d'un micromètre (LEITZ : 2 mm/200 graduations, soit  $10 \mu\text{m}$  par graduation). Ce micromètre se présente sous la forme d'une lame porte-objet avec, en son centre, une pastille où sont gravées les graduations. La mesure du nombre de pixels séparant les graduations du micromètre permet de déterminer la taille des pixels pour chaque objectif.

Comme nous l'avons indiqué précédemment (cf. paragraphe B-II-3-b), la caméra CCD que nous utilisons possède des nombres d'éléments d'image horizontaux et verticaux différents. Ceci entraîne une définition différente

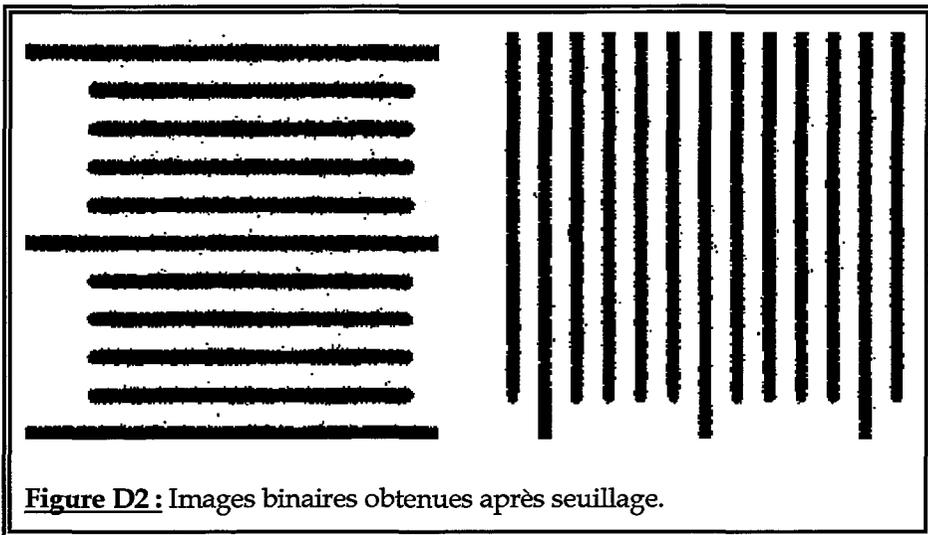
selon l'axe d'observation, du fait que les pixels ne sont pas carrés, mais rectangulaires.

### ***1) Procédures employées lors du traitement d'images***

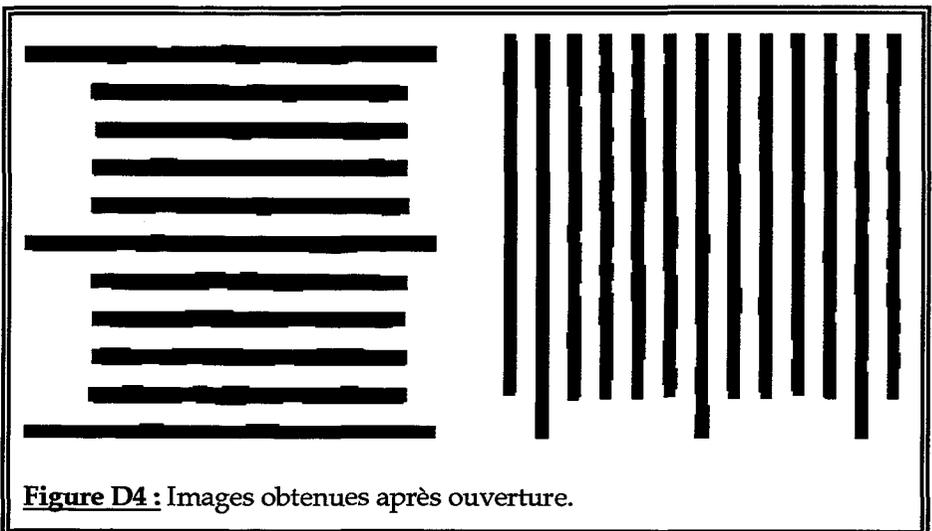
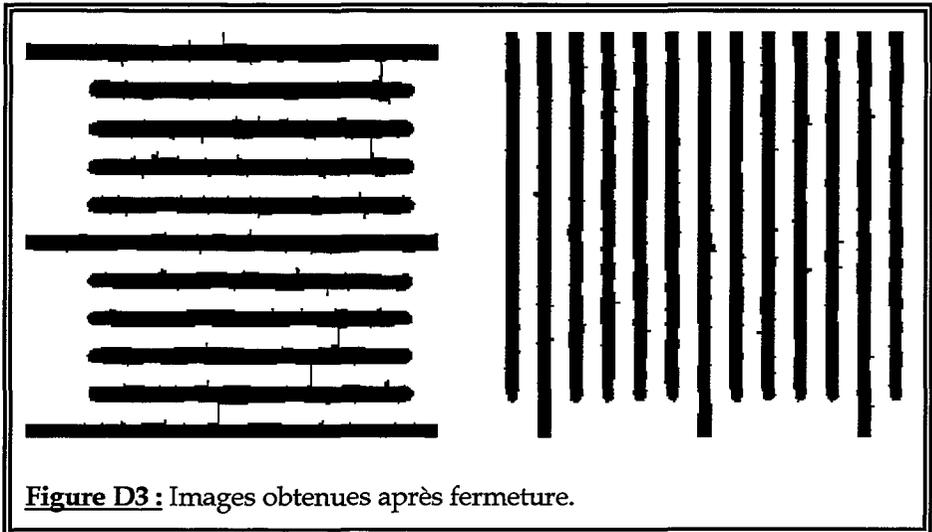
Pour chaque objectif (avec ou sans multiplicateur associé), nous avons réalisé deux séries de dix photographies du micromètre : une série de dix images, où les graduations sont positionnées verticalement, et une seconde série où les graduations sont positionnées horizontalement (figure D1), chaque image étant obtenue en un endroit différent du micromètre. Il est difficile de déterminer sur ces images le nombre de pixels séparant deux graduations ; il est donc nécessaire de procéder à un traitement d'images. Une présentation des différentes fonctions du traitement d'images utilisées lors de notre travail, ainsi qu'une explication détaillée de leur application, est donnée en annexe b.



Pour commencer, nous avons procédé à un **seuillage par borne inférieure** (figure D2), qui permet de passer d'une image à 256 niveaux de gris à une image binaire (deux niveaux de gris : 0 et 1) en utilisant un filtre. Ce filtre attribue à un pixel la valeur 1 si son niveau de gris se trouve entre 0 et la valeur seuil, et attribue 0 dans le cas contraire. Dans notre cas, nous avons utilisé une valeur seuil de 127. Par convention, le niveau 0 est attribué à la couleur noire et le niveau 255 à la couleur blanche.

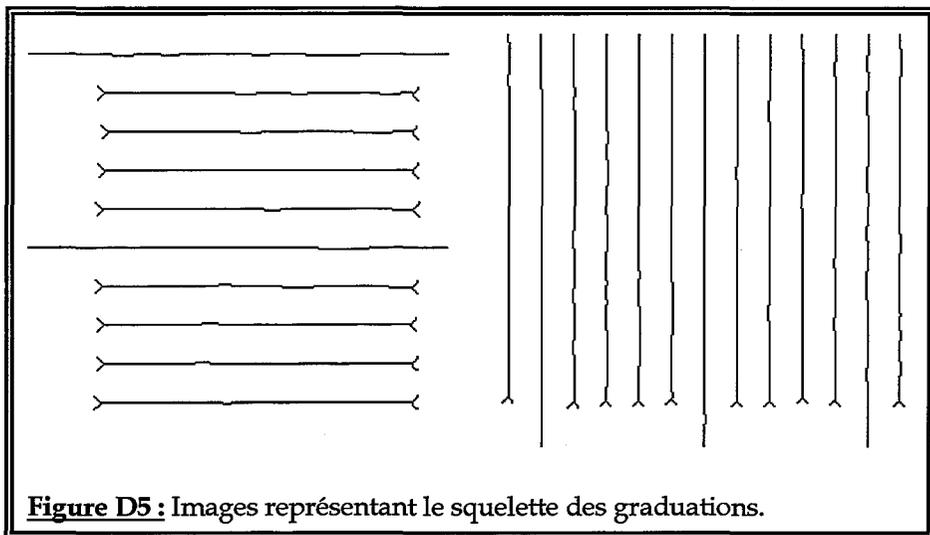


Afin d'homogénéiser les contours des graduations, nous avons procédé à une **fermeture** (figure D3) suivie d'une **ouverture** (figure D4). Ces opérations agissent comme des filtres et permettent de lisser les contours des objets. Pour l'image horizontale, nous avons utilisé cinq itérations pour la fermeture et l'ouverture. Par contre, pour l'image verticale, nous n'avons utilisé que quatre itérations. En effet, étant donné que les graduations sont plus rapprochées, l'utilisation de cinq itérations supprimerait l'intervalle existant entre deux graduations successives lors de la dilatation.



A la suite de ces opérations, nous avons obtenu un profil relativement régulier des graduations, dont nous avons déterminé le **squelette** (figure D5), afin d'obtenir le centre des graduations du micromètre.

Sur ces dernières images, l'épaisseur des graduations n'est plus que d'un pixel. Il est donc relativement aisé de déterminer, à l'aide d'un curseur, le nombre de pixels séparant des graduations, et finalement la taille des pixels.



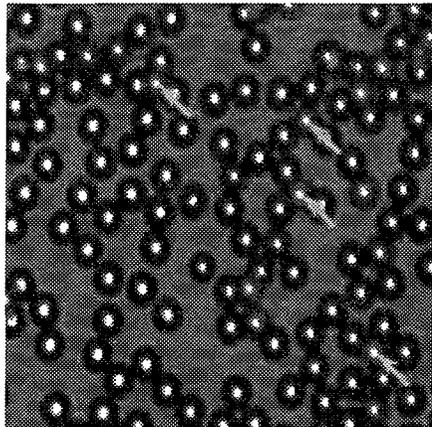
## 2) Résultats du calibrage

La taille moyenne d'un pixel ainsi que l'écart type sont déduits des dix valeurs de la distance séparant deux graduations successives, et sont reportés dans le tableau suivant :

Objectif	Multiplicateur	Longueur en $\mu\text{m}$ des côtés d'un pixel	
		Horizontalement	Verticalement
×32		$0.625 \pm 0.001 \mu\text{m}$	$0.523 \pm 0.001 \mu\text{m}$
×32	×2.5	$0.254 \pm 0.001 \mu\text{m}$	$0.211 \pm 0.001 \mu\text{m}$
×40		$0.502 \pm 0.002 \mu\text{m}$	$0.418 \pm 0.001 \mu\text{m}$
×40	×2.5	$0.204 \pm 0.001 \mu\text{m}$	$0.170 \pm 0.001 \mu\text{m}$
×63		$0.385 \pm 0.001 \mu\text{m}$	$0.321 \pm 0.001 \mu\text{m}$
×63	×2.5	$0.155 \pm 0.001 \mu\text{m}$	$0.130 \pm 0.001 \mu\text{m}$

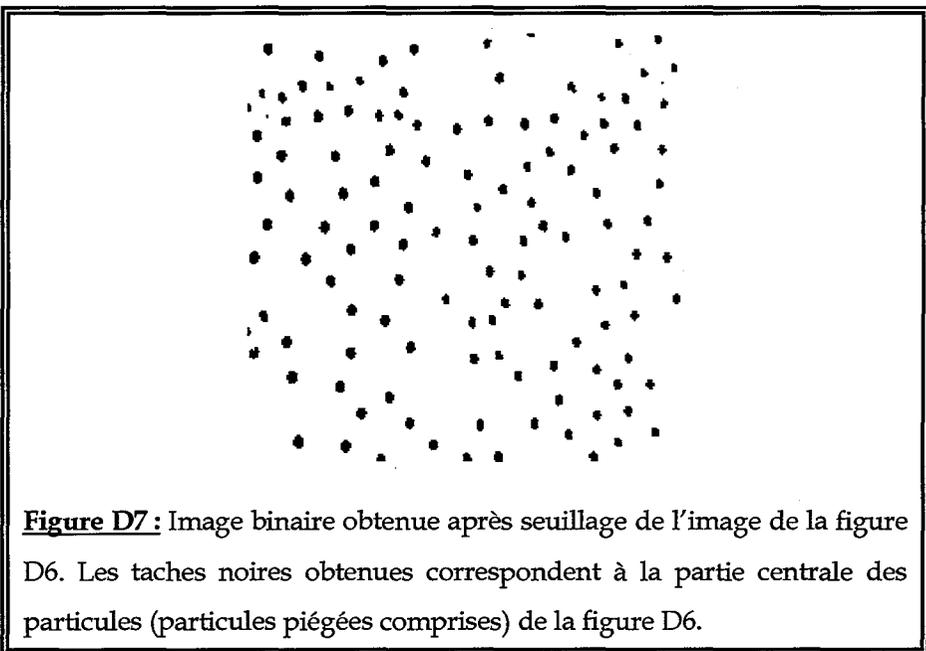
### **III - Extraction des coordonnées des particules**

Pour chaque expérience, environ un millier de clichés (figure D6), pris à intervalles de temps réguliers, sont mis en mémoire dans le micro-ordinateur. Chaque image se présente sous la forme d'un carré de  $256 \times 256$  pixels.

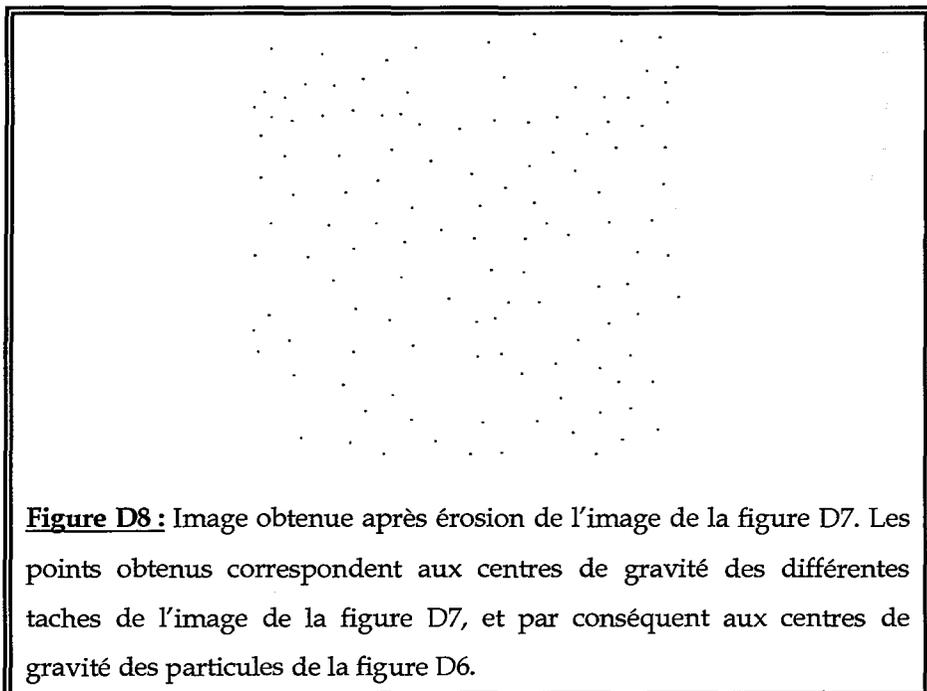


**Figure D6 :** Image à 256 niveaux de gris obtenue après numérisation pour des particules de mélamine de  $8.74 \mu\text{m}$  de diamètre. Plusieurs particules piégées sont visibles (flèches jaunes).

L'étape suivante consiste à déterminer les positions des particules sur la surface. Pendant les expériences, le microscope a été focalisé de manière à ce que la zone centrale des particules apparaisse claire, avec une bordure sombre. Il est donc relativement aisé d'isoler la partie centrale des particules par un seuillage par borne supérieure, dont la valeur est ajustée de manière à collecter toutes les particules (figure D7). On peut constater que les particules piégées n'ont pas été éliminées lors de ce traitement et sont donc comptabilisées. Il est de ce fait nécessaire de les enlever par un traitement complémentaire (cf. chapitre D-IV-2).



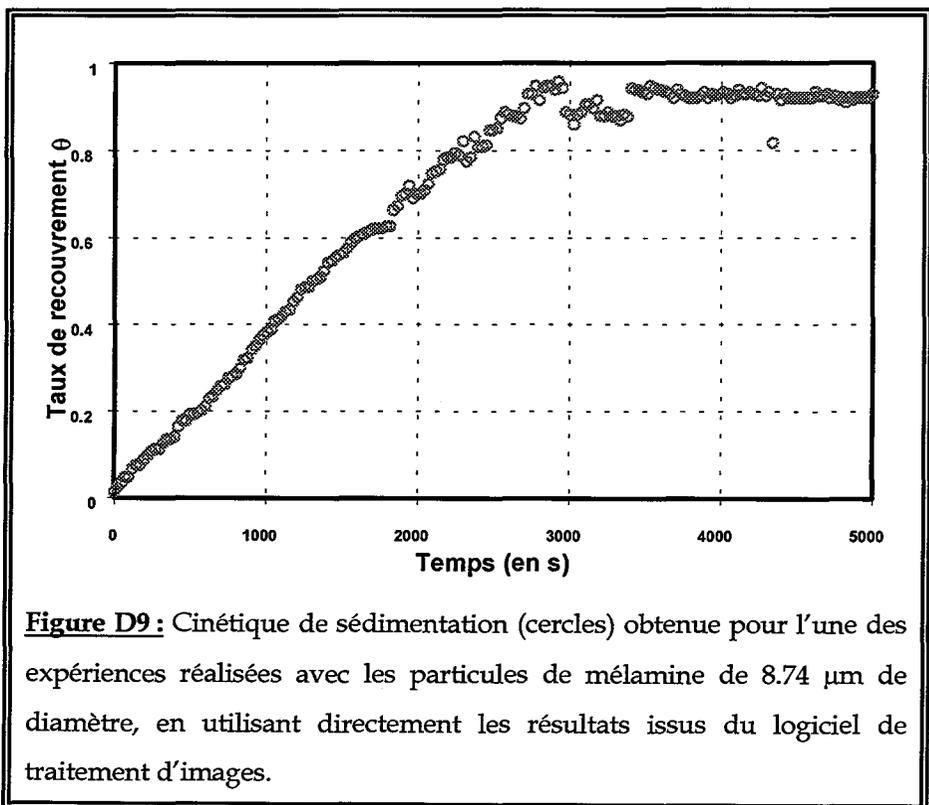
Les centres des particules, particules piégées incluses, sont ensuite localisés par érosions successives en utilisant la fonction "centroïde"



(figure D8). Les coordonnées des centres des particules sont ensuite stockées dans un fichier pour la suite du traitement.

#### **IV - Exploitation des résultats issus du logiciel de traitement d'images**

La figure D9 présente la courbe de cinétique<sup>1</sup> obtenue en utilisant directement les résultats issus du logiciel de traitement d'images. Nous pouvons d'une part constater que le taux de recouvrement dépasse la valeur



<sup>1</sup> Le taux de recouvrement a été calculé, comme dans tout le reste du mémoire, en considérant que le rayon des particules est égal au rayon moyen obtenu lors de la caractérisation de ces dernières (cf. chapitre B).

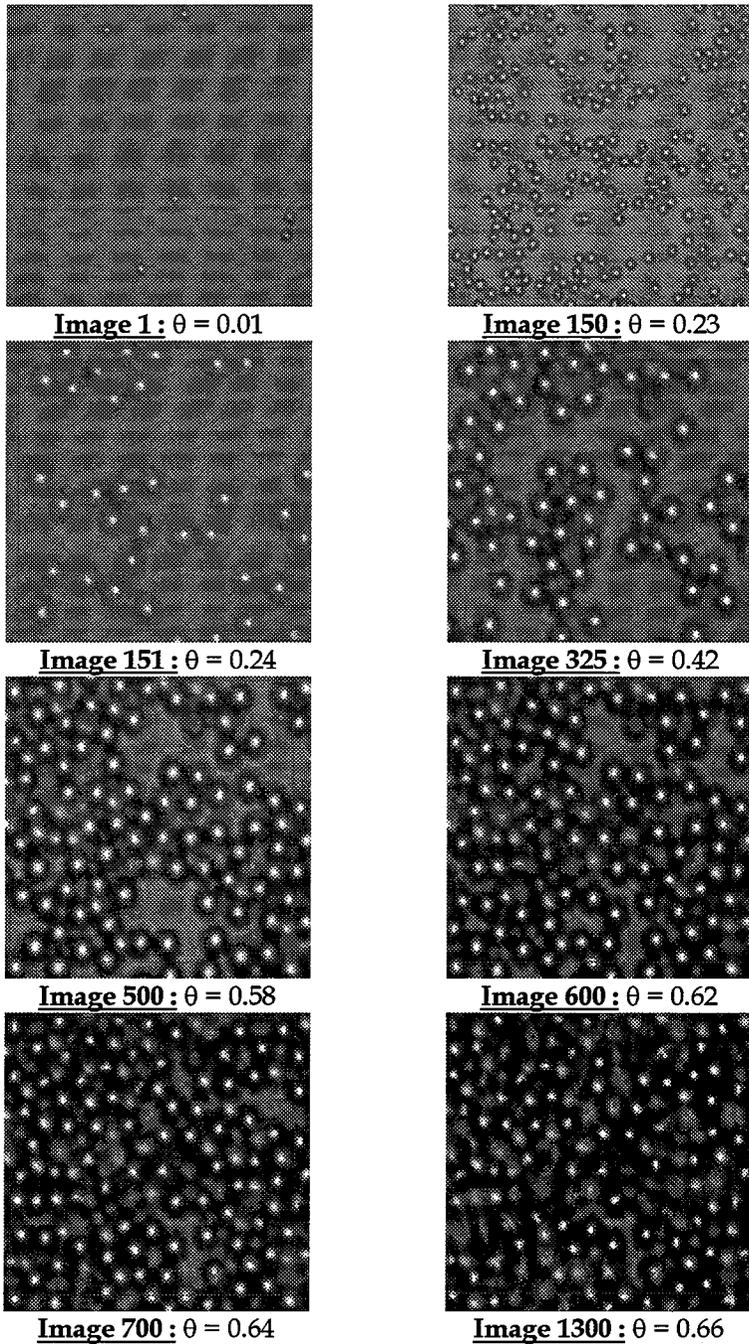
de 0.907, correspondant à un empilement hexagonal compact, qui est le taux de recouvrement maximum qui puisse être atteint en déposant des particules sur une surface. D'autre part, nous observons que la courbe de cinétique n'est pas strictement croissante, mais que le taux de recouvrement peut atteindre, pour certaines valeurs du temps, des valeurs inférieures à ce qu'elles étaient précédemment, ce qui signifierait physiquement que des particules se seraient désorbées. Ces deux constatations sont incompatibles avec les processus de dépôt que nous étudions, et illustrent bien que les données issues du logiciel de traitement d'images ne peuvent pas être utilisées sans un traitement préalable des informations qu'elles contiennent.

Pour comprendre l'origine de cette difficulté, il faut rappeler que le logiciel de traitement d'images détermine la présence ou l'absence d'une particule sur la surface uniquement en fonction du niveau de gris de la partie centrale de cette particule. Cette procédure ne pose pas de problèmes majeurs au début de l'expérience, car les particules restent bien individualisées. Par contre, au fur et à mesure du déroulement du processus, des particules restent bloquées entre trois particules adhérentes ou plus. Ces particules sont donc piégées et ne touchent pas la surface. Elles ne doivent donc pas être incorporées à la cinétique. Dans ces conditions, le logiciel de traitement d'images perd de sa fiabilité. En effet, soit il détecte la particule piégée, ce qui conduit à une surestimation de la vitesse de recouvrement, soit il ne la détecte pas, car trop défocalisée, mais ne considère pas davantage une (ou plusieurs) particules qui constitue(nt) le piège, car occultée(s) par la nouvelle particule, ce qui conduit à une sous-estimation de la vitesse. Par conséquent, il a été indispensable de mettre au point un protocole capable de corriger les résultats fournis par le logiciel de traitement d'images commercial.

### **1) Déplacement de l'image**

Comme nous l'avons remarqué précédemment (cf. paragraphe C-V), la position du système expérimental n'est pas stable. Durant l'expérience, il est nécessaire de déplacer régulièrement la cellule, à l'aide de la commande coaxiale surbaissée, pour la ramener à sa position d'origine. Cette dérive est principalement due à des déformations mécaniques du système expérimental exposé à l'échauffement engendré par la source lumineuse du microscope. L'introduction d'un filtre infrarouge dans le faisceau d'éclairage du microscope, et d'une boîte de Pétri contenant de l'eau afin de limiter les émissions infrarouges, n'ont pas réussi à éliminer complètement ces déformations.

Ces déplacements affectent les différents clichés pris au cours de l'expérience. Or, pour pouvoir suivre une expérience de cinétique, il faut que la portion du collecteur observée reste identique durant tout le processus. Pour ce faire, nous choisissons une particule qui joue le rôle de référence pour suivre le déplacement du système expérimental. Pour les expériences réalisées avec un seul objectif, nous utilisons une particule de référence durant toute l'expérience. Cette dernière est choisie sur l'une des premières images, et de telle manière qu'elle reste visible sans ambiguïté jusqu'à la fin de l'expérience. Pour les expériences réalisées avec un objectif et un multiplicateur, nous avons utilisé deux particules de référence différentes, l'une avant et l'autre après l'introduction du multiplicateur. Les positions de toutes les particules sur la surface sont repérées par rapport à cette (ces) particule(s) de référence, ce qui permet de compenser le déplacement de la platine du microscope.



**Figure D10 :** Images à différents taux de recouvrement correspondant à la cinétique de dépôt de particules de mélamine de 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre. Nous avons dessiné la particule de référence ainsi que la fenêtre d'exploitation qui lui est associée.

De plus, en suivant le déplacement de la particule de référence, on détermine les déplacements maxima qu'elle a effectués vers la droite, la gauche, le haut et le bas tout au long de l'expérience. Ces quatre valeurs de déplacement de la particule de référence dans les quatre sens du plan correspondent donc aux déplacements maxima de tout le système expérimental. Ces déplacements servent à définir des marges de l'image complète ( $256 \times 256$  pixels), dans lesquelles les particules ne sont pas prises en compte.

L'aire utile, ou fenêtre, ainsi définie est la plus grande possible demeurant visible durant tout le processus. C'est à l'intérieur de cette fenêtre, qui se déplace en même temps que la particule de référence, que sera calculé le taux de recouvrement image par image.

Dans une deuxième étape, il est nécessaire de s'assurer que les particules comptabilisées correspondent bien à des particules se trouvant en contact avec la surface adsorbante. En d'autres termes, il faut chercher à éliminer les particules piégées.

## **2) Traitement des particules piégées**

Comme indiqué au début du sous-chapitre D-IV, le logiciel de traitement d'images détecte la présence d'une particule si son contraste par rapport au fond de l'image est suffisant. Le système expérimental est réglé de telle sorte que les particules qui adhèrent à la surface présentent le contraste maximum par rapport au bruit de fond. Ceci, toutefois, ne prévient pas systématiquement la détection d'une particule piégée, bien que celle-ci ne se trouve pas, par définition, dans le même plan que les particules qui forment la couche adhérente. Il est donc nécessaire d'affiner les critères d'identification.

Les particules de mélamine et de polystyrène peuvent être considérées comme des sphères dures impénétrables. Par conséquent, chaque particule

qui se trouve adsorbée sur la surface crée une aire d'exclusion de rayon égal à son diamètre et centré sur la particule. Aucune nouvelle particule arrivant au voisinage de la surface ne pourra s'adsorber à l'intérieur de cette aire d'exclusion.

Nous avons utilisé cette propriété afin de pouvoir éliminer les particules piégées, qui auraient pu être comptabilisées par le logiciel de traitement d'images. Lors du dépouillement d'une image donnée, nous ne nous intéressons en fait pas à l'ensemble des particules qui se trouvent sur la surface, mais uniquement à celles qui s'y sont nouvellement adsorbées. Pour détecter ces nouvelles particules, nous procédons comme suit. Nous traçons pour une particule quelconque  $p$  qui se trouve sur l'image  $i$ , l'aire d'exclusion centrée sur son centre de gravité et dont le rayon correspond à un certain diamètre d'exclusion. Si à l'intérieur de cette aire d'exclusion se trouve une particule qui était déjà adsorbée à la surface dans l'image précédente,  $i-1$ , alors le traitement de la particule  $p$  de l'image  $i$  s'arrête, et se porte sur une autre particule de l'image  $i$ , et ainsi de suite jusqu'à ce que toutes les particules de l'image  $i$  aient été examinées. Il est à noter que cette procédure n'élimine pas uniquement les particules piégées de l'image  $i$ , mais également les particules qui étaient déjà adsorbées à la surface dans l'image précédente. Le traitement de l'image  $i$  sélectionne donc exclusivement les particules arrivées depuis la prise de l'image  $i-1$ . Ainsi, image après image, on construit la liste chronologique des particules adhérant à la surface.

Le rayon d'exclusion considéré pour tracer le disque d'exclusion devrait en principe être égal au diamètre des particules. Mais comme nous le verrons au section D-VI, l'effet de la digitalisation des images rend nécessaire de considérer plusieurs rayons d'exclusion. A cet effet de la digitalisation il faudrait également ajouter l'influence de la polydispersité des particules. Toutefois, nous verrons au section D-VII que l'effet de cette polydispersité est négligeable devant celui de la digitalisation

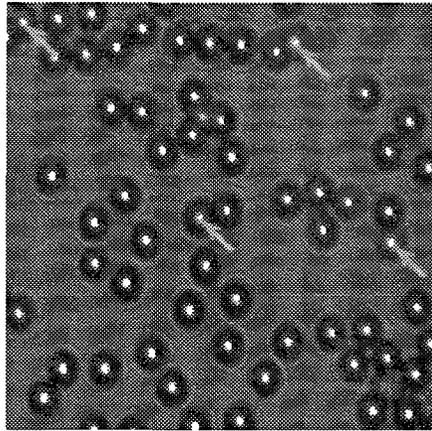
Pour compléter le rejet des particules piégées, nous inscrivons manuellement dans un fichier les coordonnées des particules dont nous

avons marqué la position sur une feuille transparente pendant l'expérience (cf. paragraphe C-V), ainsi que le numéro de la première image sur laquelle elles étaient apparues. Les particules, dont les coordonnées se trouvent dans ce fichier, sont ensuite systématiquement éliminées de la cinétique au cours du dépouillement. Nous appliquons également aux coordonnées qui se trouvent dans ce fichier le déplacement d'image, asservi à la particule de référence, que nous avons évoqué plus haut.

### **3) Dénombrement des particules adsorbées**

Les particules considérées comme adsorbées sur la surface sont celles se trouvant dans la fenêtre "active" de l'image, non reconnues comme des particules piégées, et dont la position n'a pas varié entre deux images consécutives. Cette dernière condition permet de ne prendre en compte que les particules stabilisées. On élimine ainsi les particules en phase de sédimentation, dont les positions auraient pu être enregistrées à tort lors du seuillage.

D'autre part, lors de certaines expériences, nous avons observé des particules se trouvant bloquées sur une (ou deux) particule(s) qui ne constitue(nt) évidemment pas de piège du point de vue géométrique (figure D11). Cette situation représente un cas atypique, car la particule incidente aurait dû rouler sur les particules déjà adsorbées pour atteindre elle-même la surface. Ces particules atypiques n'étant pas en contact avec la surface, elles ne sont pas détectées par le logiciel de traitement d'images. Pour intégrer ces particules à la cinétique, nous inscrivons manuellement dans un fichier, comme nous l'avons fait pour les particules piégées, leurs coordonnées ainsi que le numéro de la première image leur correspondant. Les particules dont les positions sont inscrites dans ce fichier seront ensuite incorporées à la cinétique comme si elles s'étaient réellement déposées sur la



**Figure D11 :** Image à 256 niveaux de gris obtenue après numérisation pour des particules de mélamine de 8.74  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les flèches jaunes indiquent des particules atypiques.

surface, à partir de l'instant correspondant à l'image sur laquelle elles sont apparues.

## **V - Normalisation des courbes expérimentales**

### **1) Introduction**

Afin de pouvoir relier les résultats expérimentaux avec ceux issus des simulations, il est nécessaire de normaliser les temps expérimentaux en un temps ayant la même échelle que celui utilisé lors des simulations. Dans cet ordre d'idées, il faut rappeler que la motivation des expériences que nous avons menées était de circonscrire le domaine de validité du modèle BD pour rendre compte des cinétiques d'adhésion de particules colloïdales. Il est donc naturel de chercher à définir *a priori* une échelle de temps expérimentale qui rende la loi cinétique linéaire au début du processus d'adhésion. Ceci signifie explicitement que nous admettons *a priori* la sédimentation (mouvement

déterministe) est suffisamment peu perturbée par la diffusion brownienne (mouvement aléatoire) pour que le nombre de particules à l'interface croisse en proportion du temps au cours de la phase initiale de l'expérience. Pour ne pas alourdir le corps de l'exposé, la justification détaillée de cette hypothèse est renvoyée en Annexe a. Cependant, pour souligner le rôle clé de cette hypothèse, il peut être intéressant de rappeler brièvement ici que les particules utilisées dans nos expériences se caractérisent par un paramètre  $R^*$  compris entre 1.72 et 6.52, et que le modèle BD correspond à  $R^* = \infty$ . On sait de plus que quand  $R^* < 4$ , le taux de recouvrement à saturation n'atteint pas celui prévu par le modèle BD [EZZ95a], [WO]95b]. En outre, on démontre qu'en l'absence de force gravitationnelle ( $R^* = 0$ ), l'augmentation de la quantité de matière accumulée à l'interface croît comme la racine carrée du temps et non comme le temps lui-même. Il ne va donc pas de soi que la cinétique de dépôt des particules utilisées dans ce travail soit justiciable d'une interprétation basée sur le modèle BD.

a) Définition du temps caractéristique  $\tau$

Au début du processus de sédimentation, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas eu formation de pièges, toutes les particules arrivant près de la surface y sont irréversiblement adsorbées. Dans ces conditions, le nombre de particules adsorbées,  $n_a$ , est égal au nombre total,  $n_t$ , de particules incidentes. Sous réserve que la sédimentation domine la diffusion, le flux de particules à l'interface est constant. Le taux de recouvrement  $\theta$  est donc proportionnel au temps d'observation du processus de dépôt  $t$  (exprimé en secondes par exemple). En choisissant le rapport  $\frac{\pi R^2}{A}$  comme nouvelle unité de temps, on peut définir un temps normalisé  $\tau$  par :

$$\tau = n_t \frac{\pi R^2}{A} \quad [D1]$$

où  $n_t$  est le nombre de particules de rayon  $R$  arrivant au voisinage de la surface d'aire  $A$  pendant le temps  $t$ . On peut remarquer que l'équation [D1] sert également à définir le temps dans les simulations basées sur le modèle BD (cf. chapitre A). Ainsi le temps expérimental  $t$  est introduit dans le temps normalisé  $\tau$  par le biais du nombre de particules  $n_t$ . Or le membre de droite de l'équation [D1] représente aussi la définition du taux de recouvrement  $\theta$  tant que  $n_a = n_t$ . On obtient donc entre  $\theta$  et  $\tau$  la relation simple :

$$\theta = \tau \quad [D2]$$

qui définit la cinétique au stade initial du processus de dépôt. Une autre façon de procéder consiste à introduire la notion de temps caractéristique  $t_{ch}$  dans la définition de  $\tau$  et à écrire :

$$\tau = \frac{t}{t_{ch}} \quad [D3]$$

tout en conservant l'égalité [D2]. La détermination de  $t_{ch}$  permettra de convertir les temps expérimentaux en temps normalisé et donc de comparer les résultats expérimentaux de cinétique d'adhésion à ceux issus de simulations numériques.

#### b) Calcul de la vitesse de sédimentation des particules

Nous admettons ici que la vitesse de sédimentation  $v_s$  d'une particule de rayon  $R$  dans un liquide est à tout instant égale à sa vitesse limite (vitesse de Stokes). Celle-ci correspond à une résultante nulle des forces agissant sur la particule. Ainsi, si la particule présente une différence de masse volumique  $\Delta\rho$  par rapport au liquide, le module de la force gravitationnelle qu'elle subit dans ce liquide est donné par :

$$F_g = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\rho g \quad [D4]$$

où  $g$  est l'accélération due à la pesanteur dans le vide. A cette force s'oppose la force de friction dont le module est :

$$F_f = \xi v \quad [D5]$$

où  $v$  est la vitesse de déplacement. Pour une sphère, le coefficient de friction  $\xi$  est défini par :

$$\xi = 6 \pi \eta R \quad [D6]$$

où  $\eta$  désigne la viscosité dynamique du fluide. L'égalité des modules de ces deux forces conduit à l'expression de la vitesse de Stokes :

$$v_s = \frac{2R^2 \Delta\rho g}{9\eta} \quad [D7]$$

c) Expression du temps caractéristique de sédimentation

Soit  $N$ , le nombre de particules se trouvant dans un volume cylindrique ou parallélépipédique de surface de base  $A$  et de hauteur  $L$ , et  $N_v$  le nombre de particules par unité de volume défini par :

$$N_v = \frac{N}{AL} \quad [D8]$$

Le nombre de particules arrivées sur la surface d'aire  $A$  après le temps  $t$  est égal au nombre de particules se trouvant initialement à une hauteur inférieure ou égale à  $h = v_s t$  et est donnée par :

$$n_t = N_v Ah = N_v A v_s t \quad [D9]$$

Si la densité de particules,  $n_t/A$ , est suffisamment petite pour que la probabilité de formation de pièges reste négligeable sur la durée  $t$ , toutes les particules arrivant au voisinage de la surface s'y adsorbent (formation d'une monocouche). Le taux de recouvrement correspondant est alors donné par :

$$\theta = n_t \frac{\pi R^2}{A} = n_t \frac{\pi R^2}{A} = N_v \pi R^2 v_s t \quad [D10]$$

En utilisant l'équation [D7], on peut également exprimer ce taux de recouvrement sous la forme :

$$\theta = \frac{2 \pi R^4 \Delta\rho g N_v t}{9 \eta} \quad [D11]$$

La combinaison des équations [D3] et [D11] conduit à la définition du temps caractéristique :

$$t_{ch} = \frac{9\eta}{2\pi R^4 \Delta\rho g N_v} \quad [D12]$$

On peut noter qu'au terme d'un temps de sédimentation égal à  $t_{ch}$ , le taux de recouvrement serait égal à 1. Ceci est évidemment impossible et cette remarque ne constitue qu'une autre manière d'illustrer la signification de  $t_{ch}$ .

## 2) Définition du temps caractéristique pour les expériences

L'utilisation de la relation [D12] obtenue ci-dessus pour calculer la valeur de  $t_{ch}$  nécessite de connaître notamment les valeurs de  $R$  et de  $N_v$  avec précision. Or, ces deux paramètres ne peuvent être estimés que de manière approximative. De plus le diamètre des particules n'a pas une valeur unique puisque tout échantillon de particules présente une dispersion non nulle de la taille des particules qui le constituent. Dans ces conditions on est amené à procéder de manière plus pragmatique en estimant le temps caractéristique à partir des cinétiques expérimentales.

### a) Calcul du temps caractéristique pour les expériences réalisées avec l'objectif sans multiplicateur

Pour les expériences de cinétique réalisées avec les particules de mélamine de 8.74  $\mu\text{m}$  de diamètre, nous avons utilisé l'objectif  $\times 40$  pendant tout le déroulement de l'expérience, la taille des particules étant assez importante pour permettre de les différencier sans multiplicateur.

Nous comptabilisons séparément les  $n_a$  particules adsorbées et les  $n_p$  particules piégées. Tant qu'il n'existe aucune ambiguïté quant à l'identification et la localisation de l'une quelconque de ces particules, la somme  $n_a + n_p$  est égale au nombre total  $n_t$  de particules arrivant au voisinage de la surface adsorbante. Or, dans le cadre de l'hypothèse discutée plus haut, ce nombre  $n_t$  est une fonction linéaire du temps (équation [D9]). Il en va donc

de même de la somme  $n_a + n_p$ , bien que chacun des termes de cette somme ne suive pas, en général, une croissance proportionnelle au temps. En combinant les équations [D1] et [D3] on obtient :

$$\frac{\pi R^2}{A}(n_a + n_p) = \frac{\pi R^2}{A}n_t = \frac{t}{t_{ch}} = \tau \quad [D13]$$

Cette relation montre que si l'on représente  $\frac{\pi R^2}{A}n_t$  en fonction de  $t$  (figure D12), on doit obtenir une droite dont la pente  $a$  est égale à  $1/t_{ch}$ . On pourra ainsi convertir le temps expérimental  $t$  en temps normalisé  $\tau$  en effectuant la simple transformation  $\tau = at$ , sans avoir à connaître précisément les paramètres qui définissent  $t_{ch}$  (cf. équation [D12])

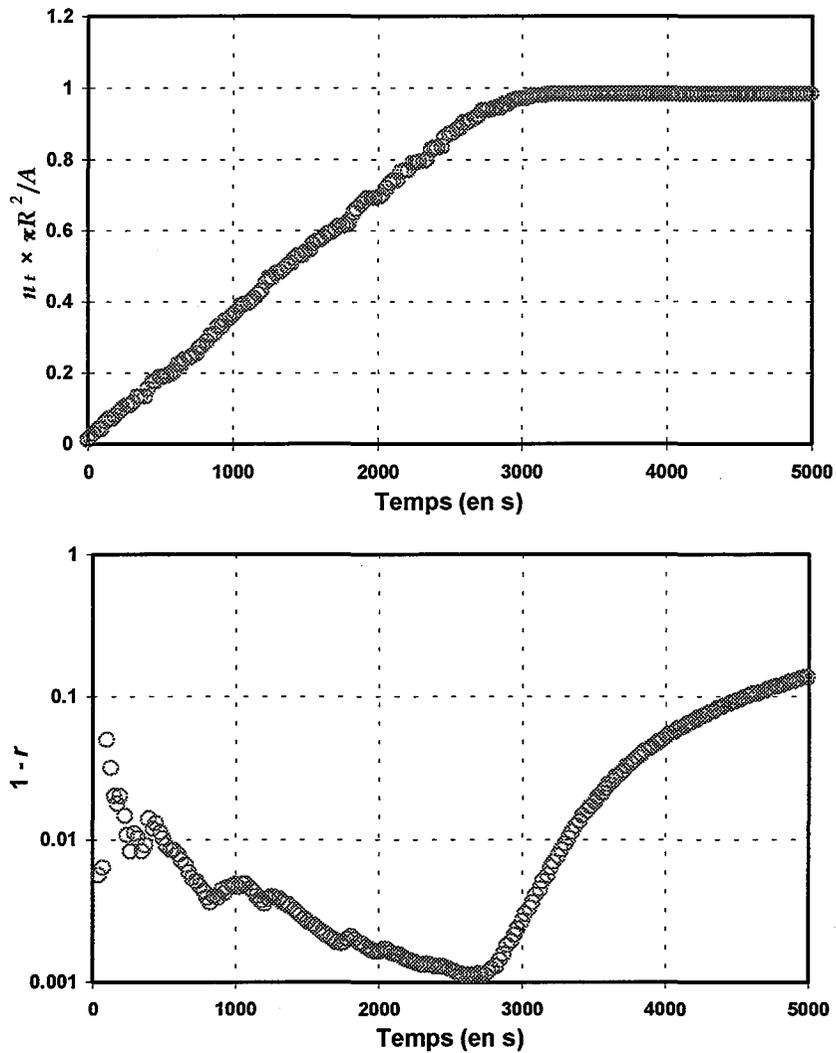
En pratique, toutefois, la relation entre  $n_t$  et  $t$  est affine et non pas linéaire :

$$\tau = \frac{\pi R^2}{A}n_t = at + b = a(t + \Delta t) \quad [D14]$$

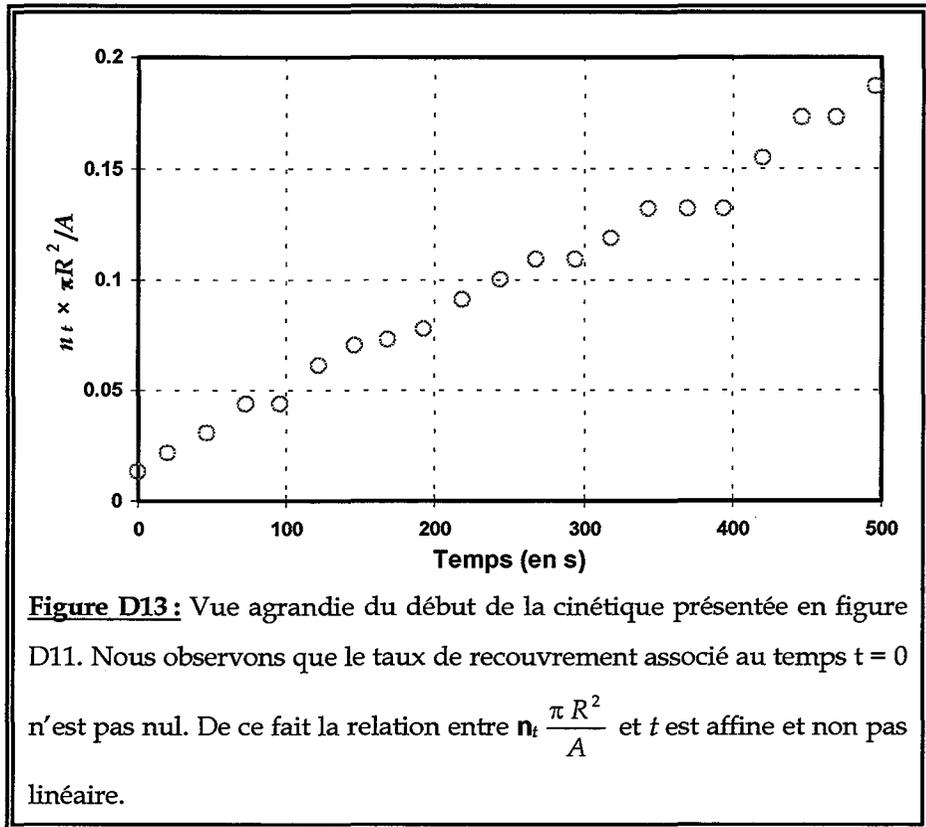
comme le montre la figure D13, qui est un agrandissement de la partie initiale de la cinétique présentée en figure D12.

L'existence d'une ordonnée à l'origine non nulle provient du fait que le temps expérimental est défini à une constante additive  $\Delta t$  près, dans la mesure où l'on associe (arbitrairement) l'heure " $t = 0$ " à la première image qui porte au moins une particule. Toutes les images qui suivent sont datées par rapport à cette première image.

A chaque cinétique expérimentale,  $\frac{\pi R^2}{A}n_t = f(t)$ , est ajustée une fonction affine par la méthode des moindres carrés destinée à déterminer la valeur des paramètres  $a$  et  $b$  figurant dans l'équation [D14]. Toutefois, compte tenu du bruit expérimental et du risque de prolonger la cinétique  $\frac{\pi R^2}{A}n_t = f(t)$  au delà de son domaine de linéarité observé, on procède comme suit. L'ajustement s'appuie toujours sur le premier point de mesure, puis s'étend progressivement jusqu'au  $n^{\text{ième}}$  point de la cinétique.



**Figure D12:** La courbe du haut présente la variation de  $n_t \times \frac{\pi R^2}{A}$  en fonction du temps. La courbe du bas représente la variation de  $1 - r$  en fonction du temps, où  $r$  est le coefficient de corrélation correspondant à l'ajustement d'une fonction affine du temps aux valeurs expérimentales de  $n_t \times \frac{\pi R^2}{A}$ . Nous observons que le minimum de la courbe, correspondant à un temps  $t \approx \cong 2730$  s, se trouve dans le domaine de linéarité de la cinétique.



Les valeurs de  $a$  et  $b$  (ou de  $\Delta t = b/a$ ) retenues correspondent à la valeur maximale du coefficient de corrélation, étant entendu que les premiers ajustements, qui ne portent que sur un nombre réduit de points expérimentaux, ne sont pas pris en compte (figure D12). Cette méthode permet d'obtenir les estimations les plus fiables possibles de  $a$  et  $b$  tout en évitant d'entacher celles-ci de l'influence de points de la cinétique qui seraient situés hors du domaine de linéarité observé. Ayant ainsi déterminé  $a$  et  $\Delta t$ , nous sommes en mesure de convertir le temps expérimental en un temps normalisé par une translation suivie d'une homothétie, conformément à l'équation [D14].

Le tableau ci-dessous indique à titre d'exemple les valeurs de  $t_{ch}$  ( $= 1/a$ ) obtenues pour chacune des six expériences réalisées avec des particules de mélamine de diamètre  $8.74 \mu\text{m}$ . Le temps caractéristique déduit de la relation [D12] vaut  $2650 \text{ s}$ , si l'on fixe  $R = 4.371 \mu\text{m}$ ,  $\Delta\rho = 500 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ,  $\eta =$

$0.8513 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (ou poiseuille) pour l'eau à  $27^\circ\text{C}$  [HAN69], et  $N_b = 2.57 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$ . Nous constatons que les valeurs expérimentales se distribuent bien autour de cette valeur calculée. Cependant, l'utilisation de la méthode d'ajustement décrite ci-dessus permet de tenir compte de l'inévitable variabilité des caractéristiques entre les différentes expériences, notamment celle de la concentration des suspensions, et ainsi de normaliser plus justement chaque expérience individuellement.

Expérience	Temps caractéristique <sup>2</sup>
	$t_{ch}$ (s)
M8742 1	2919
M8742 2	2828
M8742 3	2517
M8742 4	2639
M8742 5	2410
M8742 6	2844
Moyenne $\pm$ écart type	2693 $\pm$ 185

**b) Calcul du temps caractéristique pour les expériences réalisées avec l'objectif et le multiplicateur**

La taille des particules autres que les particules de mélamine de diamètre  $8.74 \mu\text{m}$ , que nous avons utilisées pendant notre travail, ne permet pas de les différencier pendant tout le processus à l'aide du seul objectif  $\times 40$ . C'est pourquoi nous avons introduit un multiplicateur  $\times 2.5$ , à partir du moment où nous avons constaté l'apparition des premiers pièges. Toutefois, la normalisation du temps expérimental n'est réalisée que sur la première

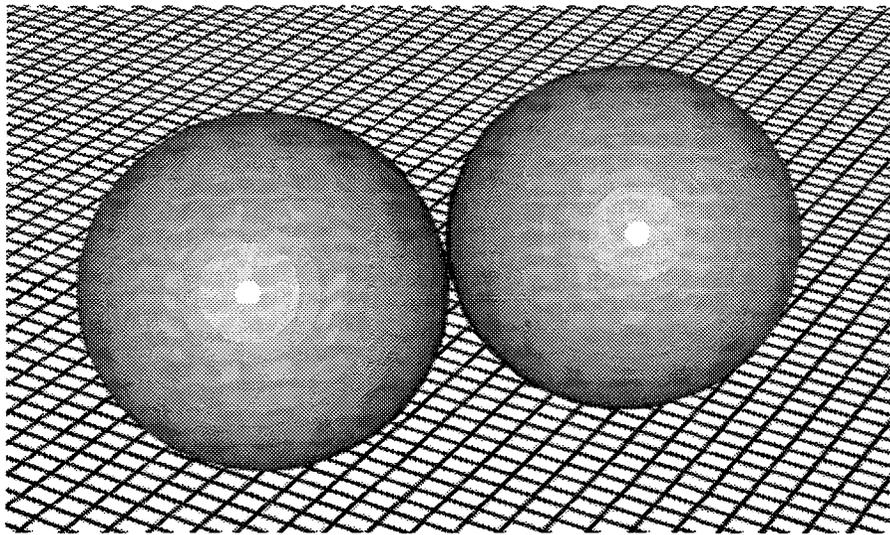
<sup>2</sup> Les valeurs sont celles qui ont été obtenues pour un rayon d'exclusion de  $7.5 \mu\text{m}$  qui, comme nous le verrons dans la suite du chapitre, permet de décrire au mieux les résultats concernant les particules de  $8.74 \mu\text{m}$  de diamètre.

phase de l'expérience où seul l'objectif  $\times 40$  a été utilisé. La méthode de détermination de  $a$  (ou de  $t_{ch}$ ) et de  $b$  (ou de  $\Delta t$ ) reste donc strictement identique à celle décrite au paragraphe précédent. La seule différence à noter est qu'il n'y a pas lieu de prendre en compte d'éventuelles particules piégées puisque le multiplicateur n'a été utilisé que dans la deuxième phase de l'expérience dont le début est précisément défini par l'apparition des premières particules piégées.

## **VI - Effet de la digitalisation**

Le fait que toute coordonnée du plan soit déterminée par un nombre entier de pixels introduit nécessairement un biais dans la mesure des distances. Cette observation est inhérente au principe même de la digitalisation, que les pixels soient carrés ou rectangulaires. Leur forme rectangulaire (cf. tableau chapitre D-II-2) ne fait que compliquer légèrement le traitement des données dans la mesure où il faut veiller à appliquer un coefficient de conversion différent suivant qu'on convertit les projections  $\Delta x$  ou  $\Delta y$  d'un segment de droite dont on cherche à connaître finalement la longueur en  $\mu\text{m}$ .

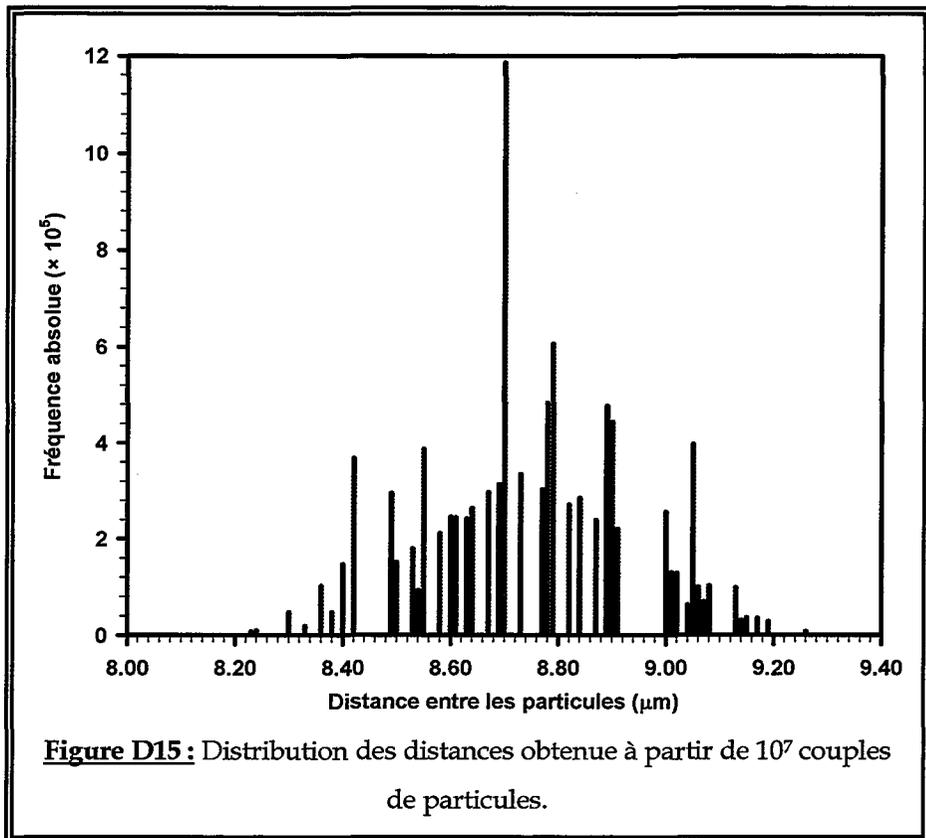
Pour mettre en évidence l'effet de cette digitalisation anisotrope nous avons procédé à une simulation numérique, en considérant deux particules de diamètre  $8.742 \mu\text{m}$  déposées sur une surface plane munie d'un réseau de pixels de dimensions  $(0.502 \times 0.418) \mu\text{m}^2$ . Les deux particules sont déposées successivement au hasard, mais avec la contrainte que la deuxième soit en contact avec la première (figure D14). La distance séparant les deux particules est donc exactement égale au diamètre des particules, soit  $8.742 \mu\text{m}$ . Les coordonnées des centres de ces deux particules sont ensuite exprimées en nombres entiers de pixels, comme le ferait la caméra, qui sont eux-mêmes reconvertis en  $\mu\text{m}$ . La distance centre à centre apparente est alors obtenue (en  $\mu\text{m}$ ) par application du théorème de Pythagore. Toute



**Figure D14:** Les positions des deux particules sont choisies au hasard, mais de telle sorte à ce qu'elles présentent un point de contact. En raison du caractère discret de leurs coordonnées mesurées, leur distance centre à centre peut être inférieure ou supérieure à sa vraie valeur (égale au diamètre des particules).

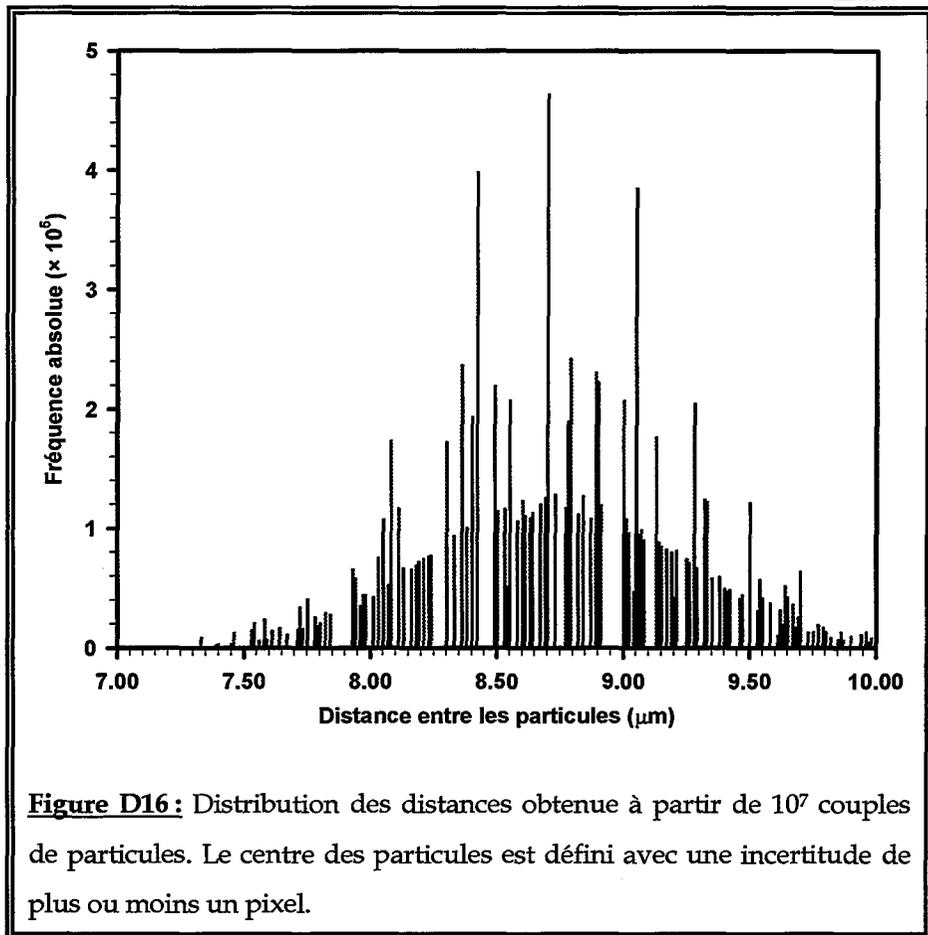
L'opération est répétée un grand nombre de fois pour déterminer la distribution statistique des distances mesurées. Si aucune erreur n'était introduite par la digitalisation, c'est-à-dire si les pixels étaient infiniment petits, cette distribution se réduirait à un pic de Dirac, centré sur la distance  $8.742 \mu\text{m}$  dans cet exemple.

La figure D15 représente la distribution des distances obtenue à partir de  $10^7$  couples de particules. L'élément principal qui ressort de cette figure est que la distance mesurée s'échelonne de  $8.11$  à  $9.35 \mu\text{m}$ , avec une probabilité sensiblement égale d'être inférieure ou supérieure à la valeur exacte ( $8.742 \mu\text{m}$ ). Il découle de cette observation que si le rayon d'exclusion utilisé pour rejeter les particules piégées est fixé à  $8.742 \mu\text{m}$ , il entraîne de nombreux rejets à tort de particules qui, en réalité, n'empiètent sur aucune autre particule. On est alors tenté de réduire la valeur du rayon d'exclusion. Ceci, toutefois, introduirait une augmentation du risque d'acceptation à tort.

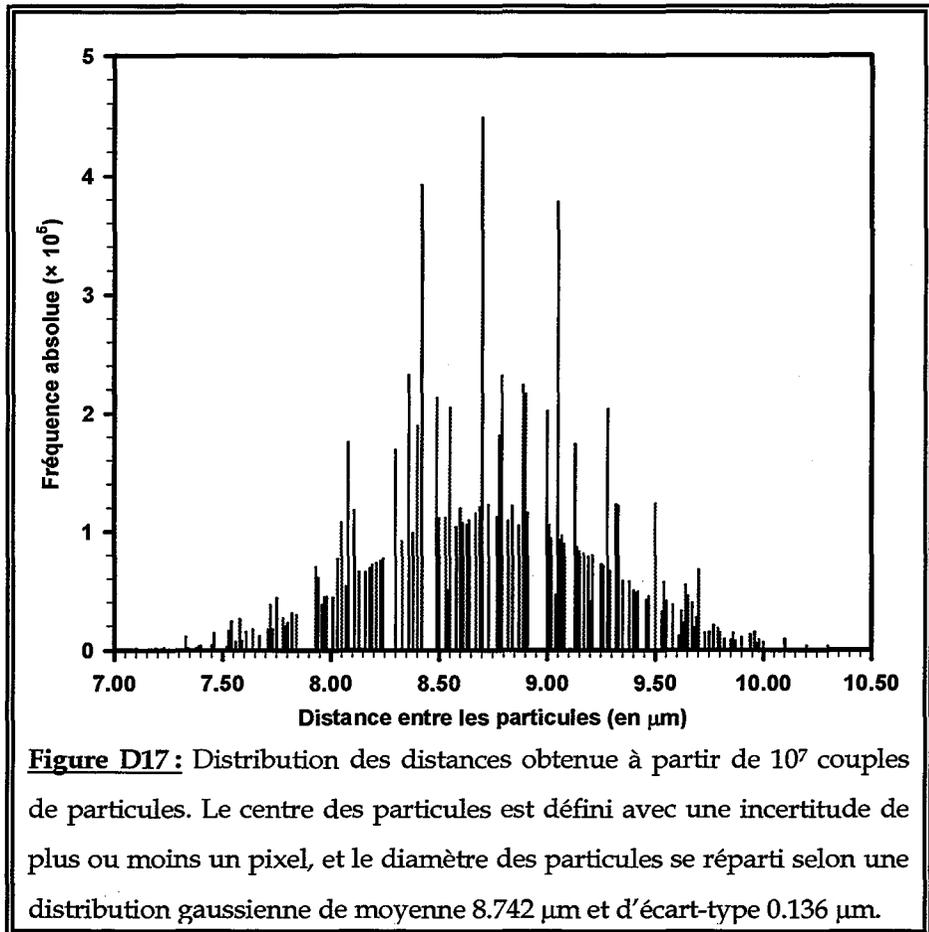


Nous proposerons au paragraphe suivant une approche qui permet de fortement limiter le nombre de décisions erronées.

Les résultats de la figure D15 ont été obtenus en considérant que les particules ont une taille strictement égale à  $8.742 \mu\text{m}$  de diamètre. Or les particules que nous avons utilisées lors de nos expériences possèdent en réalité une certaine dispersion en taille, ce qui entraîne que la distance entre les particules n'est pas exactement égale à  $8.742 \mu\text{m}$ , mais fluctue autour de cette valeur. De plus, lors du dépouillement de nos expériences, le centre des particules est obtenu en réalisant une opération de "centroïde" sur les taches claires isolées à partir des images expérimentales. Le centre des particules est donc également déterminé avec une certaine incertitude. Nous avons alors répété les simulations de la figure D15, en considérant une incertitude de plus ou moins un pixel sur la position du centre des particules.



Nous constatons sur la figure D16 que les distances mesurées s'échelonnent maintenant de 6.89 à 10.65  $\mu\text{m}$ . Comme nous le verrons au paragraphe D-VII, ces deux valeurs encadrent celles du rayon d'exclusion que nous avons obtenues lors de l'exploitation de nos expériences. Une autre manière de caractériser les résultats de la figure D16 consiste à calculer l'écart type de la distribution qui est égal à 0.500  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est à comparer à l'écart type du diamètre des particules obtenu à l'aide du compteur de Coulter, soit 0.136  $\mu\text{m}$ . Nous constatons donc que l'incertitude due à la digitalisation des images est nettement plus importante que celle provenant de la polydispersité des particules. Nous pourrions également réaliser cette comparaison à partir des résultats expérimentaux présentés au chapitre D-VII.



Pour aller plus loin dans l'estimation de l'influence relative de l'incertitude liée à la polydispersité des particules et celle liée à la digitalisation des images, nous avons réalisé des simulations identiques à celles réalisées dans la figure D16, en tenant compte de la distribution en diamètre des particules comme paramètre de la simulation. Pour ce faire, nous n'avons plus considéré que le diamètre des particules est strictement égal à  $8.742 \mu\text{m}$ , mais se distribue selon une loi normale de moyenne  $8.742 \mu\text{m}$  et d'écart type  $0.136 \mu\text{m}$ . La figure D17 présente la courbe obtenue à partir des résultats de ces simulations. L'écart type de la distribution représentée en figure D17 est égal à  $0.517 \mu\text{m}$ . Cette valeur est peu différente de celle de l'écart type de la distribution de la figure D16 qui est égal à  $0.500 \mu\text{m}$ . Ce résultat confirme le fait que l'incertitude liée à la digitalisation

des images est nettement plus importante que celle liée de la polydispersité des particules, et que l'influence de cette dernière sur les mesures est pratiquement négligeable dans le cas considéré ici.

Nous avons procédé aux mêmes simulations pour les trois autres systèmes de particules que nous avons étudiés durant notre travail. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_2$ ( $\mu\text{m}$ )
3.31	0.203	0.241
4.46	0.203	0.322
4.00	0.204	0.206

où  $\sigma_1$  représente l'écart type de la distribution en ne tenant pas compte de la polydispersité et  $\sigma_2$  celui obtenu en tenant compte de cette dernière.

Nous constatons que pour certaines particules, en l'occurrence les particules de mélamine de 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre, l'incertitude liée à la polydispersité des particules n'est pas négligeable devant celle liée à la digitalisation. Par conséquent lors de l'exploitation des expériences concernant ces particules il faudra considérer des rayons d'exclusion plus élevés et prendre en compte à la fois l'incertitude liée à la digitalisation et celle liée à la polydispersité des particules.

## **VII - Détermination des courbes cinétiques moyennes**

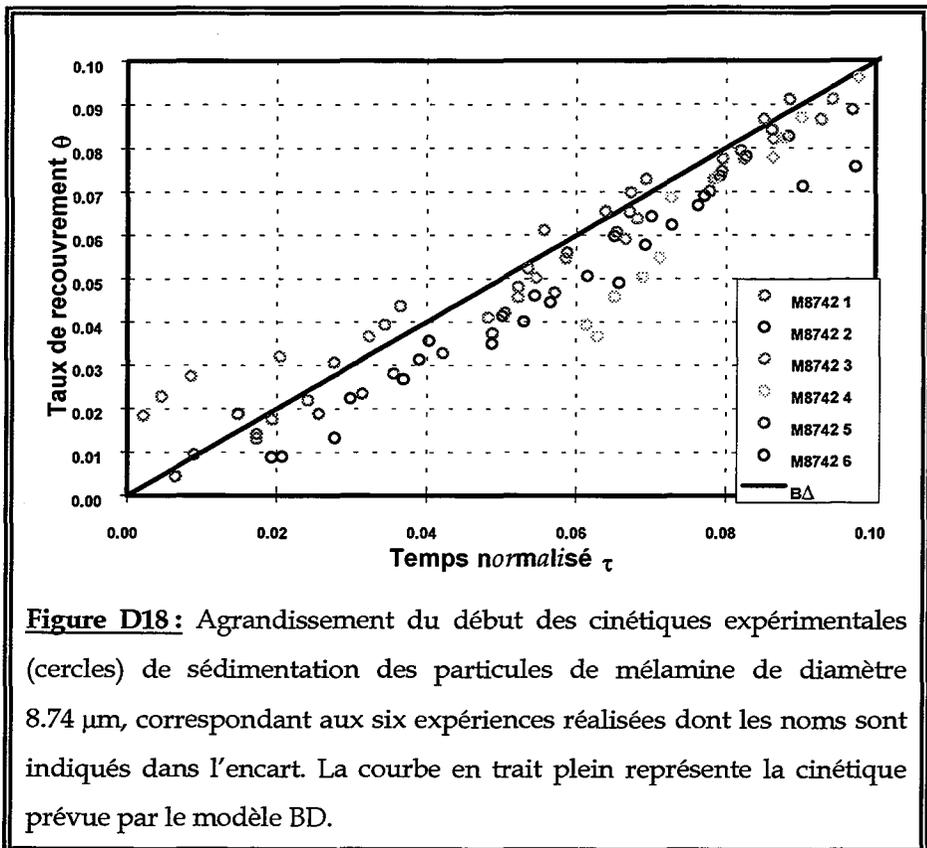
### **1) Introduction**

Après avoir calculé les cinétiques de dépôt pour chaque expérience, nous procédons à la détermination de la moyenne et de l'intervalle de confiance sur cette moyenne. L'estimation de la moyenne demande quelques

précautions dans la mesure où la suite des temps dans une expérience ne coïncide pas, en général, avec celle d'une autre expérience.

## 2) Calcul des moyennes

La figure D18 représente un agrandissement du début des six cinétiques expérimentales obtenues avec des particules de mélamine de  $8.74 \mu\text{m}$  de diamètre. Nous pouvons constater que les abscisses des points diffèrent d'une courbe à l'autre. Cette différence est d'une part liée au fait que la constante additive  $\Delta t$ , associée à la première image, n'est pas identique dans chacune des expériences, et d'autre part au fait que l'arrivée d'une particule sur la surface ne se produit pas au même moment dans chacune des



expériences.

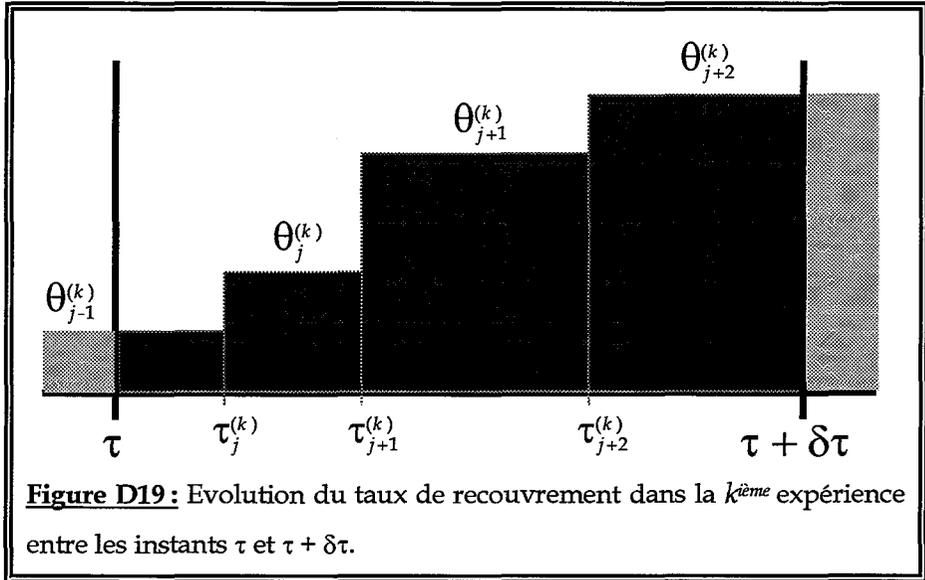
Il est également à noter que le taux de recouvrement, défini par  $\theta = n_a \frac{\pi R^2}{A}$ , devrait atteindre des valeurs identiques d'une expérience à l'autre pour des valeurs de  $n_a$  égales. En fait, ceci n'est pas strictement vérifié car les aires  $A$ , utilisées pour le calcul du taux de recouvrement dans les différentes expériences, correspondent aux aires des collecteurs auxquelles ont été retirées les aires des marges qui ne sont *a priori* pas identiques d'une expérience à une autre.

Afin de déterminer la cinétique moyenne pour un certain type de particules on procède comme suit. On définit tout d'abord pour la  $k^{\text{ème}}$  expérience ( $1 \leq k \leq n_{\text{exp}}$ ) une suite de temps  $\{\tau_j^{(k)}, j = 1, \dots, J^{(k)}\}$ , classés dans l'ordre croissant, qui correspond à la suite  $\{\Delta\theta_j^{(k)}, j = 1, \dots, J^{(k)}\}$  des variations (toutes positives) du taux de recouvrement. La borne supérieure  $J^{(k)}$  de l'indice  $j$  représente le nombre d'observations disponibles dans l'expérience  $k$ . Chaque cinétique expérimentale (figure D18) se présente donc sous la forme d'une fonction en escalier (schématiquement représentée en figure D19) qui s'écrit :

$$\theta^{(k)}(\tau) = \sum_{j=1}^{J^{(k)}} \Delta\theta_j^{(k)} H(\tau - \tau_j^{(k)}) \quad [\text{D18}]$$

où  $\theta^{(k)}(\tau)$  est le taux de recouvrement atteint au cours de l'expérience  $k$  après un temps  $\tau$ . Toute valeur de  $\theta^{(k)}(\tau)$  est donc égale à l'une de la suite  $\{\theta_j^{(k)}, j = 1, \dots, J^{(k)}\}$  où  $\theta_j^{(k)} = \theta_{j-1}^{(k)} + \Delta\theta_j^{(k)}$  et  $\theta_0^{(k)} = 0$ . Dans l'équation [D18],  $H$  représente l'échelon de Heaviside défini par  $H(x) = 1$  si  $x \geq 0$ ,  $H(x) = 0$  si  $x < 0$ .

Pour atténuer le bruit statistique qui entache inévitablement chaque cinétique et pour permettre le cumul de plusieurs expériences, on subdivise l'axe des temps en intervalles de largeur constante  $\delta\tau$ . Le choix d'une largeur constante n'est pas nécessaire, mais simplifie le dépouillement des données expérimentales. En pratique nous avons fixé  $\delta\tau = 1/100$ , ce qui revient à



effectuer la moyenne de 5 à 12 mesures par expérience. Dans l'intervalle  $[\tau, \tau + \delta\tau]$  le taux de recouvrement moyen (pour l'expérience  $k$ ) est donné par :

$$\langle \theta^{(k)}(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle = \frac{1}{\delta\tau} \int_{\tau}^{\tau + \delta\tau} \theta^{(k)}(\tau) d\tau \quad [D19a]$$

Notons que la valeur de  $\tau$  est *a priori* quelconque, mais qu'en pratique  $\tau$  est défini par un multiple entier de  $\delta\tau$ . L'application de [D19a] à l'exemple illustré par la figure D19 conduit à écrire :

$$\langle \theta^{(k)}(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle = \frac{1}{\delta\tau} \left[ (\tau_j^{(k)} - \tau) \theta_{j-1}^{(k)} + (\tau_{j+1}^{(k)} - \tau_j^{(k)}) \theta_j^{(k)} + (\tau_{j+2}^{(k)} - \tau_{j+1}^{(k)}) \theta_{j+1}^{(k)} + (\tau + \delta\tau - \tau_{j+2}^{(k)}) \theta_{j+2}^{(k)} \right] \quad [D19b]$$

Une fois la contribution de la  $k^{\text{ième}}$  expérience déterminée par [D19a ou b], la moyenne correspondant à l'ensemble des  $n_{exp}$  expériences s'exprime simplement par :

$$\langle \theta(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{k=1}^{n_{exp}} \langle \theta^{(k)}(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle \quad [D20]$$

### 3) Estimation de l'incertitude

On détermine le moment (non centré) du second ordre de  $\langle \theta^{(k)}(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle$  par une équation analogue à [D20] :

$$\langle \theta^2(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{k=1}^{n_{exp}} (\langle \theta^{(k)}(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle)^2 \quad [D21]$$

d'où l'on déduit d'abord le meilleur estimateur de la variance par la relation usuelle :

$$\sigma^2(\tau, \tau + \delta\tau) = \frac{n_{exp}}{n_{exp} - 1} (\langle \theta^2(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle - \langle \theta(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle^2) \quad [D22]$$

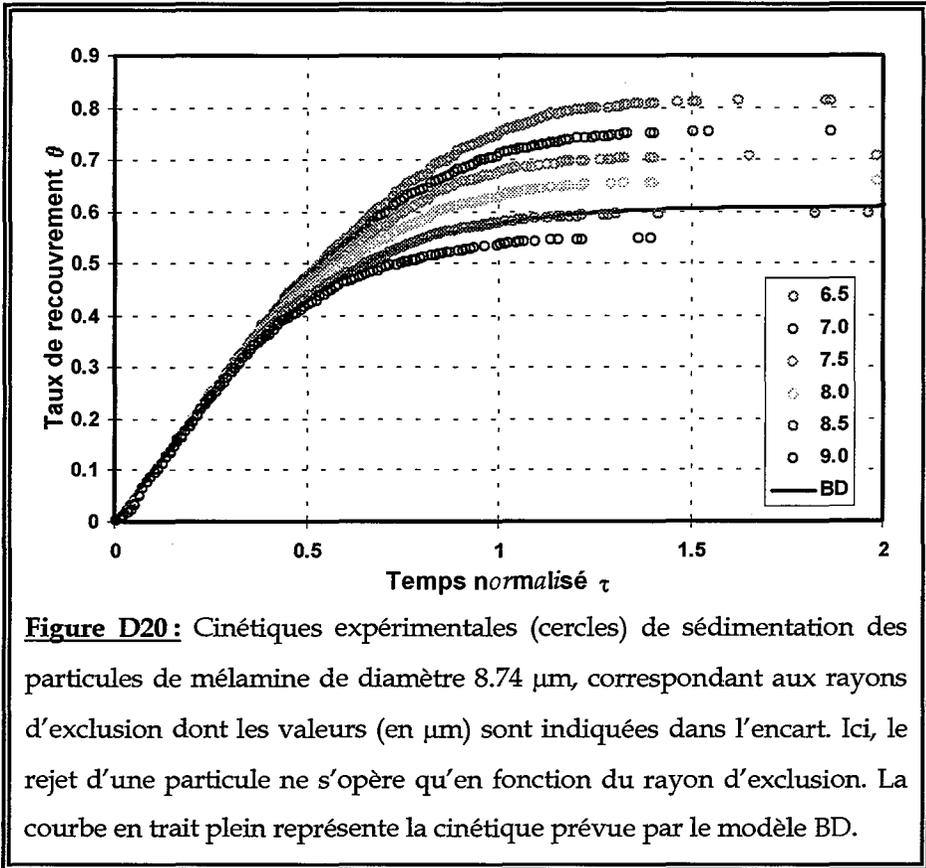
puis le demi intervalle de confiance à 95% par [AM89]:

$$\delta\theta_{0,95}(\tau, \tau + \delta\tau) = \kappa_{0,95}^{(n_{exp}-1)} \sqrt{\frac{\sigma^2(\tau, \tau + \delta\tau)}{n_{exp}}} \quad [D23]$$

Le coefficient de Student,  $\kappa_{0,95}^{(n_{exp}-1)}$ , correspond à  $(n_{exp} - 1)$  degrés de liberté et à une probabilité de 0.95 de trouver la vraie moyenne (qu'on obtiendrait à l'issue d'une infinité d'expériences toutes réalisées dans les mêmes conditions) dans l'intervalle  $\langle \theta(\tau, \tau + \delta\tau) \rangle \pm \delta\theta_{0,95}(\tau, \tau + \delta\tau)$ . Pour  $n_{exp} = 6$ , le coefficient de Student vaut 2.571 [ABR70].

## VIII - Détermination des cinétiques

En optant pour un rayon d'exclusion inférieur au diamètre des particules, nous réduisons le risque de rejet d'une particule qui est adsorbée, mais détectée comme si elle empiétait sur au moins une autre particule. Le corollaire est, évidemment, d'augmenter le risque d'acceptation à tort. En d'autres termes, le nombre de particules reconnues comme adsorbées, bien qu'elles soient piégées, augmente quand le rayon d'exclusion diminue. A titre d'exemple, la figure D20 met bien en évidence la croissance monotone du taux de recouvrement (à un temps donné) associé à la diminution du



rayon d'exclusion de 9.0 à 6.5  $\mu\text{m}$ . Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus en considérant le rayon d'exclusion comme unique critère d'acceptation ou de rejet d'une particule candidate à l'adsorption.

Il est clair qu'en passant de 9.0 à 6.5  $\mu\text{m}$  le nombre d'acceptations erronées ne cesse de croître. On ne peut d'ailleurs pas exclure que l'un des rayons utilisés réalise la compensation quasi exacte des acceptations et rejets à tort, donc conduise à la vraie cinétique du processus. Il est toutefois impossible de dire, au seul vu de la figure D20, quelle est la valeur juste du rayon d'exclusion. Il en découle qu'il faut éliminer toute particule manifestement piégée par un moyen complémentaire, et laisser à la procédure basée sur le rayon d'exclusion un rôle de contrôle plus que de décision. Ceci signifie explicitement que

(i) si l'on est capable de repérer toutes les particules piégées par un examen visuel des images

et

(ii) si le logiciel détecte toutes les particules présentes sur les images,

la différence entre ces deux nombres conduit au nombre de particules adsorbées à la surface. Il découle de ce raisonnement que la procédure d'acceptation/rejet basée sur le rayon d'exclusion ne doit que confirmer le rejet de particules qui ont par ailleurs été identifiées visuellement par l'expérimentateur, ou rejeter tout au plus un petit nombre de particules que l'expérimentateur, dans le doute, n'aurait pas inscrites dans le fichier des particules piégées. En d'autres termes, les particules rejetées par la procédure automatisée devraient constituer, idéalement, un sous-ensemble des particules sélectionnées par l'observateur. Une deuxième conséquence de cette analyse est que les cinétiques obtenues avec des rayons d'exclusion décroissants doivent converger vers une cinétique limite qui correspond à un tri parfait des particules adsorbées et non adsorbées.

Ainsi la procédure automatisée d'acceptation/rejet conserve un rôle important, quoique très différent de celui qui lui était dévolu lorsque nous avons entrepris le développement de la méthodologie d'exploitation des images. En effet, en comparant les résultats obtenus à l'aide de deux rayons d'exclusion consécutifs (par exemple 9.0 et 8.5  $\mu\text{m}$ ), on détecte aisément les particules qui avaient été déterminées à l'aide du rayon d'exclusion le plus élevé (9.0  $\mu\text{m}$  dans notre exemple), mais qui ne le sont plus à l'aide du rayon inférieur (8.5  $\mu\text{m}$  dans notre exemple). Si les particules ainsi détectées correspondent à des particules piégées, leurs coordonnées sont ajoutées au fichier des particules piégées. Si ces particules ne sont pas piégées, on en conclut qu'elles ont été rejetées à tort par le rayon le plus grand, ce qui signifie que ce rayon d'exclusion (ici 9.0  $\mu\text{m}$ ) conduit à une sélection trop sévère, donc à une cinétique sous-estimée. Nous poursuivons cette analyse à l'aide de deux rayons d'exclusion inférieurs (par exemple 8.5 et 8.0  $\mu\text{m}$ ), jusqu'à ce que nous n'observions plus de rejets à tort. En procédant ainsi,

nous pouvons d'une part repérer les particules piégées d'une manière efficace et rapide, et d'autre part déterminer le rayon d'exclusion à partir duquel il n'y a plus de rejets à tort, et ceci par le seul examen des images expérimentales, c'est-à-dire sans même tracer les courbes de cinétique.

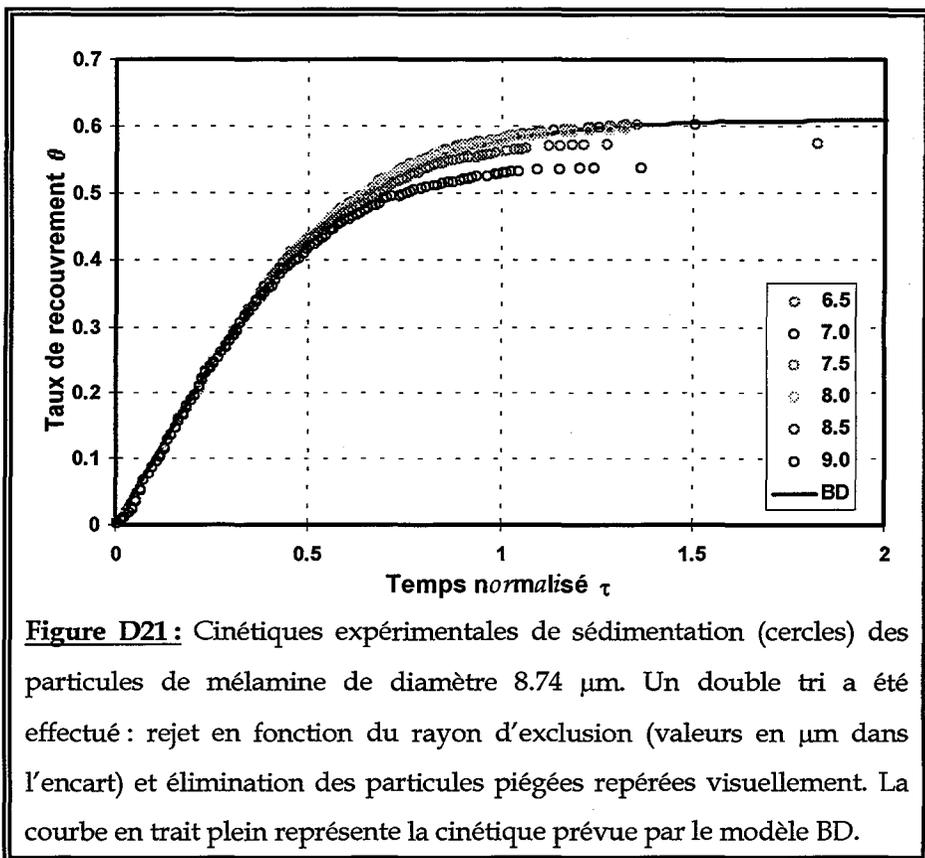
En outre, pour nous assurer que la méthode d'exploitation est effectivement en mesure de conduire à la loi cinétique correspondant à la réalité, nous traçons sur un graphique, à partir de leurs coordonnées, l'ensemble des particules qui ont été considérées comme adsorbées à la surface. Nous comparons ensuite les positions des particules qui se trouvent sur ce graphique avec les images obtenues à l'aide du microscope. Cette comparaison nous permet de valider l'exploitation des expériences de manière irréfutable en cas de concordance entre les deux.

S'il existe des différences, celles-ci correspondent à des particules qui sont soit présentes à tort soit absentes à tort sur le graphique. Dans le cas où les particules sont présentes à tort sur le graphique, elles correspondent à des particules piégées dont les coordonnées n'avaient pas été notées. Nous repérons donc les coordonnées de ces particules que nous notons ensuite dans le fichier des particules piégées. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si les particules sont absentes à tort sur le graphique, ces particules correspondent à des particules atypiques et nous rajoutons leurs coordonnées dans le fichier des particules atypiques. Après avoir réalisé l'ensemble de ces corrections, nous retraçons le graphique à partir des coordonnées des particules obtenues en effectuant le calcul avec les nouveaux fichiers des particules piégées et atypiques. Cette procédure est répétée jusqu'à nous n'obtenions plus de différence entre le graphique et les images expérimentales. Quand la concordance entre les deux est atteinte, les fichiers des particules piégées et atypiques ne comportent plus aucune erreur ou oubli. Nous pouvons alors tracer les courbes de cinétique.

La comparaison de ce graphique avec les images expérimentales nous permet également de nous assurer que nous avons obtenu la saturation du taux de recouvrement dans nos expériences en constatant qu'il n'y a plus

d'espace suffisant permettant à une particule de s'adsorber à la surface. De ce fait, nous pouvons admettre que le taux de recouvrement que nous obtenons à la fin de nos expériences correspond bien au taux de recouvrement à saturation expérimental.

La figure D21 présente les cinétiques obtenues en appliquant cette stratégie d'exploitation des images. Chacun des six ensembles de points correspond à un rayon d'exclusion donné (décroissant de 9.0 à 6.5  $\mu\text{m}$  par pas de 0.5  $\mu\text{m}$ ). Dans les six cas, le même ensemble de particules, reconnues comme piégées par l'expérimentateur, a été éliminé. La diminution progressive du rayon d'exclusion permet de réduire graduellement le nombre de particules rejetées à tort jusqu'à ce que toutes les particules acceptées le soient à juste titre, sachant que la liste des particules piégées sert constamment à fixer une borne supérieure à un éventuel excès de comptage.



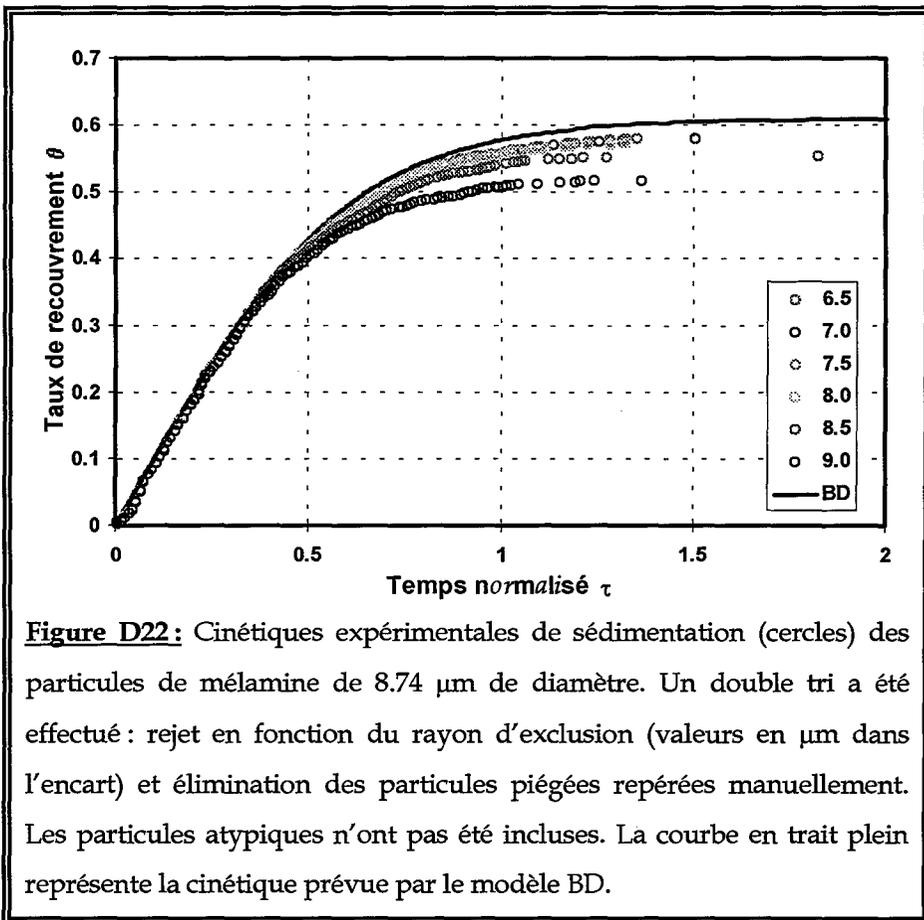
Dans ces conditions, les cinétiques convergent vers une loi limite. Sur la figure D21 on observe que cette courbe limite est pratiquement atteinte dès que le rayon d'exclusion est inférieur ou égal à 7.5 ou 8.0  $\mu\text{m}$ .

Il est à noter que cette valeur de 7.5  $\mu\text{m}$  se trouve bien dans l'intervalle 6.89 - 10.65  $\mu\text{m}$  dont les bornes correspondent respectivement aux limites inférieure et supérieure du spectre des distances séparant deux particules que nous avons obtenu par simulation (cf. figure D16 et D17 du paragraphe D-VI). Cet accord avec les résultats issus des simulations nous permet de valider l'ensemble de la méthode que nous avons employée pour l'exploitation des résultats expérimentaux et également de constater que l'effet de la polydispersité des particules est négligeable par rapport à celui lié à la digitalisation des images.

L'obtention de cinétiques qui convergent vers une loi limite, qui de plus sont en accord avec les résultats issus des simulations, permet de valider l'ensemble de la méthode utilisée.

## **IX - Particules atypiques**

Au chapitre D-IV-3, nous avons soulevé le problème des particules qui, bien qu'elles ne soient pas piégées par trois particules ou plus, restent bloquées lorsqu'elles entrent en contact avec une ou deux particule(s) lors de leur sédimentation. Pour l'ensemble des expériences où nous avons rencontré ce problème, nous avons incorporé ces particules à la cinétique si, en les faisant virtuellement rouler jusqu'à la surface, elles pouvaient y adhérer sans empiéter sur une autre particule, compte tenu de toutes les particules présentes à la fin de l'expérience. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure D22 les cinétiques qui auraient été obtenues en négligeant ces particules atypiques. Il apparaît que l'écart entre les résultats des deux traitements est relativement faible, puisqu'il ne dépasse pas 6 % sur l'estimation du taux de recouvrement maximum. Nous rappelons que ces



**Figure D22 :** Cinétiques expérimentales de sédimentation (cercles) des particules de mélamine de 8.74  $\mu\text{m}$  de diamètre. Un double tri a été effectué : rejet en fonction du rayon d'exclusion (valeurs en  $\mu\text{m}$  dans l'encart) et élimination des particules piégées repérées manuellement. Les particules atypiques n'ont pas été incluses. La courbe en trait plein représente la cinétique prévue par le modèle BD.

particules ne sont pas détectées par le logiciel de traitement d'images, et que seul un examen visuel minutieux des images expérimentales permet de les intégrer à la cinétique.



# Chapitre E

## Résultats expérimentaux

I - Introduction	155
II - Particules de mélamine formaldéhyde	156
1) Particules de mélamine de 8.74 $\mu\text{m}$ de diamètre	156
a) Caractéristiques principales	156
b) Courbes de cinétique	156
1) Particules de mélamine de 4.46 $\mu\text{m}$ de diamètre	160
a) Caractéristiques principales	160
b) Courbes de cinétique	160
3) Particules de mélamine de 3.31 $\mu\text{m}$ de diamètre	163
a) Caractéristiques principales	163
b) Courbes de cinétique	164
III - Particules de polystyrène de 4.00 $\mu\text{m}$ de diamètre	171
a) Caractéristiques principales	171
b) Courbes de cinétique	172
IV - Conclusion	177



## **I - Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de l'étude expérimentale des cinétiques de sédimentation concernant les quatre systèmes colloïdaux que nous avons utilisés au cours de notre travail. Ces systèmes ont été choisis en fonction de la valeur du paramètre  $R^*$ . Le but est d'étudier les cinétiques obtenues pour des particules ayant un rayon réduit  $R^*$  élevé, ainsi que la transition d'un comportement de type RSA à un comportement de type balistique qui se produit dans la région  $1 < R^* < 3$ . Nous confronterons ensuite les résultats expérimentaux obtenus à ceux issus des modèles BD et DRSAGM.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, nous avons chaque fois réalisé six expériences, ce qui nous a permis d'obtenir un relativement bon compromis entre le nombre d'expériences réalisées et le bruit statistique, puisque la taille maximale des barres d'erreurs, correspondant au demi intervalle de confiance, représente moins de 9 % du taux de recouvrement à saturation et ce pour tous les systèmes de particules que nous avons étudiés. Nous présenterons d'abord les cinétiques individuelles correspondant à chacune des six expériences réalisées par système. Nous donnerons ensuite la moyenne expérimentale relative au rayon d'exclusion le plus grand qui conduit à une cinétique indiscernable de la cinétique limite (cf. paragraphe D-VIII).

## **II - Particules de mélamine formaldéhyde**

### **1) Particules de mélamine de 8.74 $\mu\text{m}$ de diamètre**

#### **a) Caractéristiques principales**

Nous présentons dans le tableau suivant les principales caractéristiques correspondant aux particules de mélamine de 8.74  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le temps caractéristique correspond à celui prévu de manière théorique par l'équation [D12] (cf. chapitre D-V-1-c). Rappelons que ce dernier correspond au temps qu'il faudrait pour atteindre un taux de recouvrement égal à l'unité dans l'hypothèse où toutes les particules pourraient s'adsorber sur la surface sans empiétement. Le temps de sédimentation moyen représente la durée d'une expérience nécessaire à l'obtention de la saturation de la surface.

Diamètre des particules	8.742 $\pm$ 0.136 $\mu\text{m}$
Rayon réduit, $R^*$	6.52 $\pm$ 0.10
Concentration des particules	2.57 $\times 10^5$ particules . $\text{cm}^{-3}$
Temps caractéristique, $t_{ch}$	2650 s
Temps de sédimentation moyen	1 h 25 min
Hauteur de la cellule de sédimentation	72.5 mm
Objectif utilisé	$\times 40$

#### **b) Courbes de cinétique**

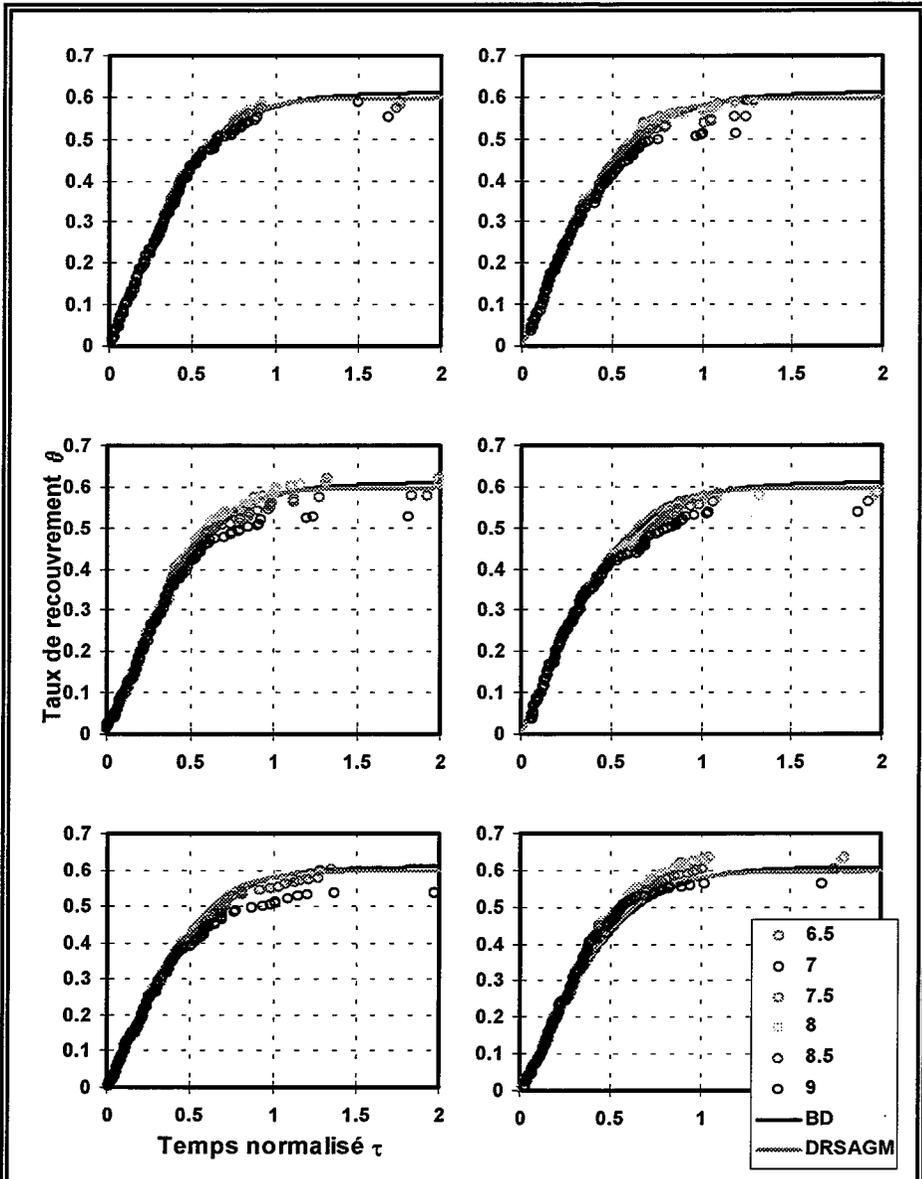
Comme nous pouvons le voir sur la figure E1, certaines des courbes de cinétique obtenues expérimentalement sont légèrement bruitées. Ceci découle du fait que nous observons un processus de dépôt aléatoire et, de plus, sur un seul collecteur. Il est donc nécessaire de répéter les expériences,

afin d'en tirer une cinétique moyenne, et d'estimer leur reproductibilité et l'incertitude sur cette moyenne.

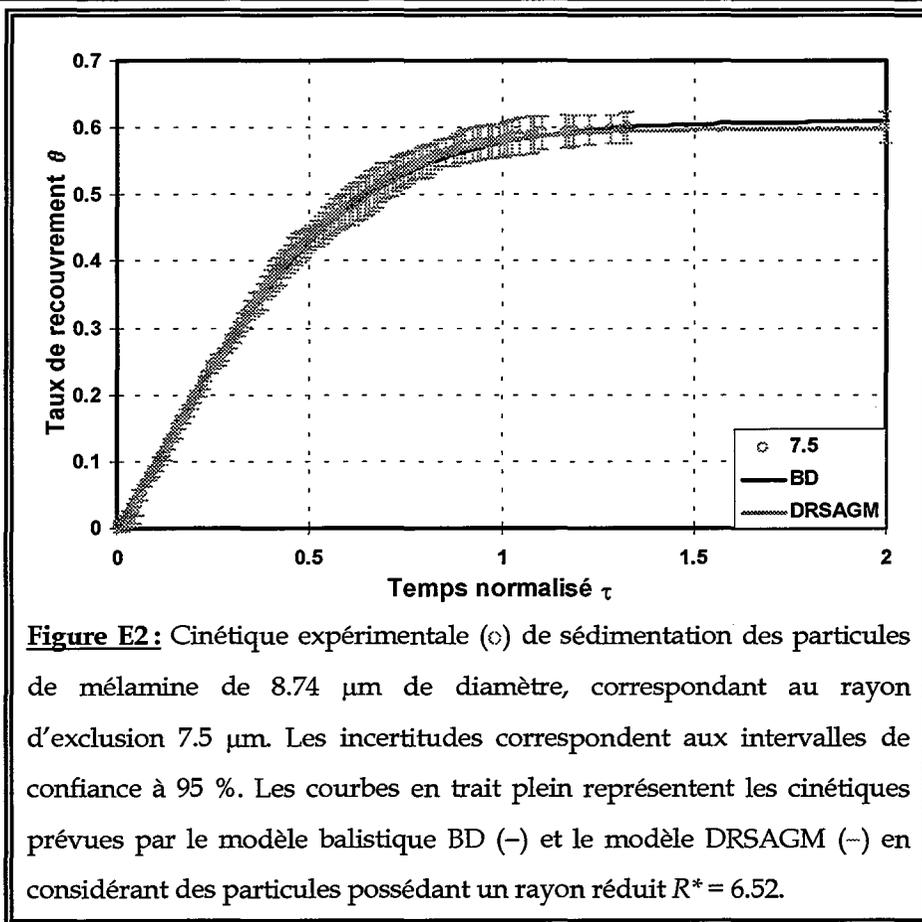
En réalisant la moyenne des six expériences présentées sur la figure E1, nous obtenons la cinétique donnée sur la figure E2. Cette cinétique a été déterminée en ne considérant que le rayon d'exclusion égal à  $7.5 \mu\text{m}$  qui, comme nous l'avons précisé au paragraphe D-VII, représente le choix optimum pour les particules de diamètre  $8.74 \mu\text{m}$ .

Nous constatons sur la figure E2 que le modèle DRSAGM permet d'interpréter la cinétique expérimentale de sédimentation des particules de mélamine de  $8.74 \mu\text{m}$  de diamètre sur tout le domaine de temps exploré. On peut en particulier souligner que le taux de recouvrement à saturation expérimental ( $\theta_\infty = 0.601 \pm 0.023$ ) est proche de  $0.5972 \pm 0.0076$  qui est la valeur prévue par le modèle DRSAGM (cf. chapitre A). Le taux de recouvrement à saturation expérimental correspond à celui que nous observons à la fin de nos expériences. Nous savons que ce dernier correspond effectivement à la saturation du fait qu'en dessinant les particules qui se trouvent adsorbées sur la surface à la fin de l'expérience à partir de leurs coordonnées, et en comparant le graphique aux images expérimentales, il ne reste plus de surface suffisante qui permettrait l'adsorption d'une particule supplémentaire (cf. paragraphe D-VIII).

En outre, étant donné la différence très faible entre les cinétiques de dépôt correspondant au modèle BD et au modèle DRSAGM, ainsi que les incertitudes expérimentales, il ne peut pas être exclu que le modèle BD permette également d'expliquer les résultats expérimentaux. Il découle de cette observation que le modèle BD ne permet pas seulement de rendre compte des résultats expérimentaux concernant la fonction de distribution radiale ou les fluctuations du nombre de particules denses ou de tailles élevées déposées sur des sous-systèmes [WOJ93], [SCH95b], [WOJ95a], mais également les aspects cinétiques du processus de dépôt. Ceci valide les nombreuses études théoriques et par simulation qui ont été consacrées à ce modèle.



**Figure E1:** Cinétiques expérimentales individuelles (cercles) de sédimentation pour les six expériences réalisées avec des particules de mélamine de 8.74  $\mu\text{m}$  de diamètre, correspondant aux rayons d'exclusion dont les valeurs (en  $\mu\text{m}$ ) sont indiquées dans l'encart. Les courbes en trait plein représentent les cinétiques prévues par le modèle balistique BD (—) et le modèle DRSAGM (---) en considérant des particules possédant un rayon réduit  $R^* = 6.52$ .



A la lumière de l'étude réalisée avec les particules de mélamine de diamètre 8.74 μm il apparaît qu'il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de l'influence éventuelle de la formation d'une multicouche. En tout état de cause, pour rendre compte de la cinétique de sédimentation de particules ayant un rayon réduit  $R^*$  élevé (ici égal à 6.52), il n'est pas nécessaire de tenir compte de la formation d'une multicouche, son effet ayant une intensité plus faible que les incertitudes expérimentales. Ainsi le modèle BD peut être utilisé pour prévoir la cinétique du processus de dépôt [CAR98].

Nous verrons dans la suite du chapitre si cette observation reste vérifiée pour des particules ayant un rayon réduit plus petit.

## **2) Particules de mélamine de 4.46 $\mu\text{m}$ de diamètre**

### **a) Caractéristiques principales**

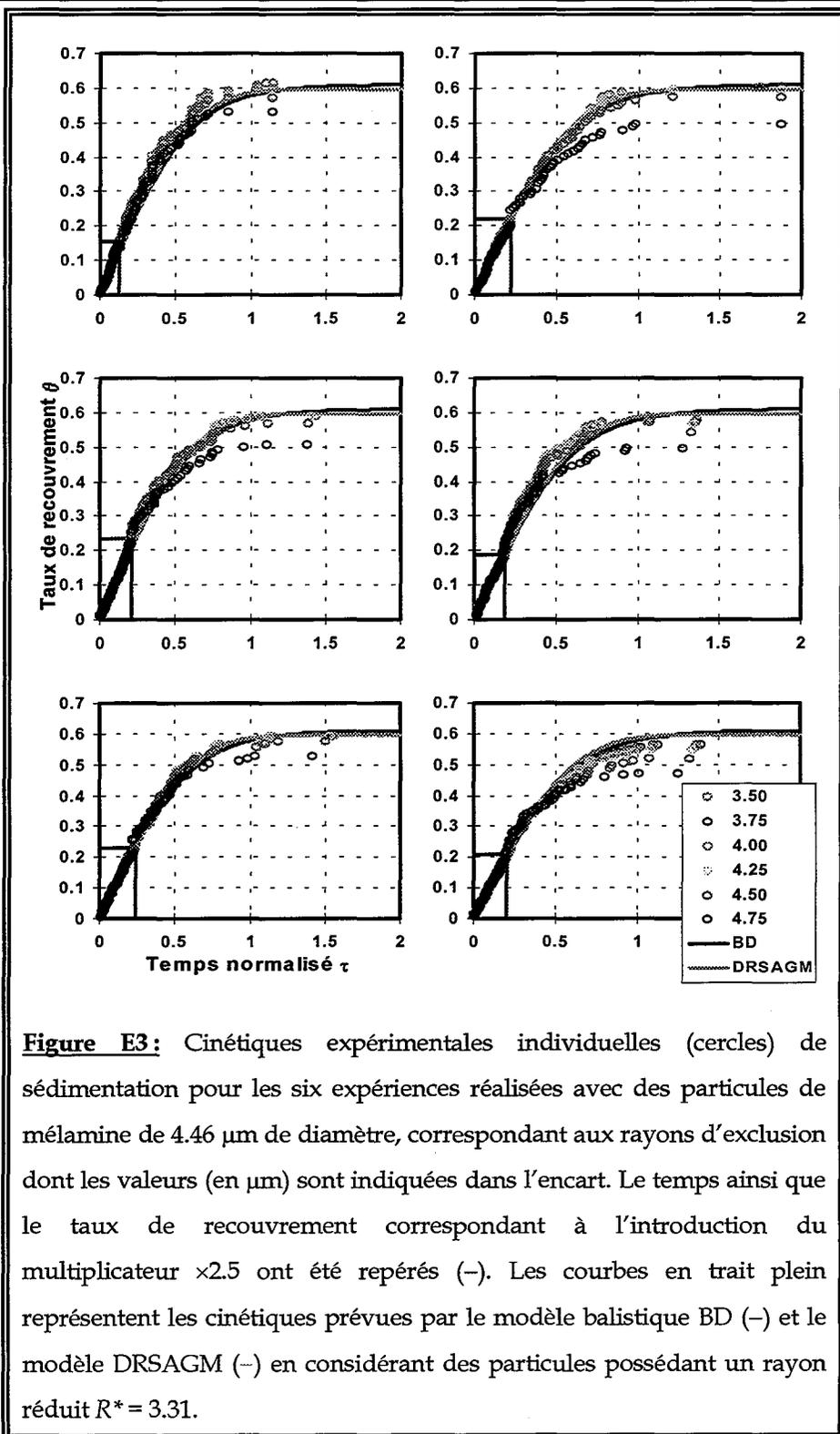
Nous présentons dans le tableau ci-dessous les principales caractéristiques correspondant aux particules de mélamine de 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le temps caractéristique correspond à celui prévu de manière théorique par l'équation [D12] (cf. chapitre D-V-1-c). Le temps de sédimentation moyen représente la durée d'une expérience nécessaire à l'obtention de la saturation de la surface.

Diamètre des particules	4.46 $\pm$ 0.25 $\mu\text{m}$
Rayon réduit, $R^*$	3.33 $\pm$ 0.19
Concentration des particules	8.29 $\times 10^5$ particules . $\text{cm}^{-3}$
Temps caractéristique, $t_{ch}$	12100 s
Temps de sédimentation moyen	4 h 10 min
Hauteur de la cellule de sédimentation	56.5 mm
Objectif utilisé	$\times 40$ et multiplicateur $\times 2.5$

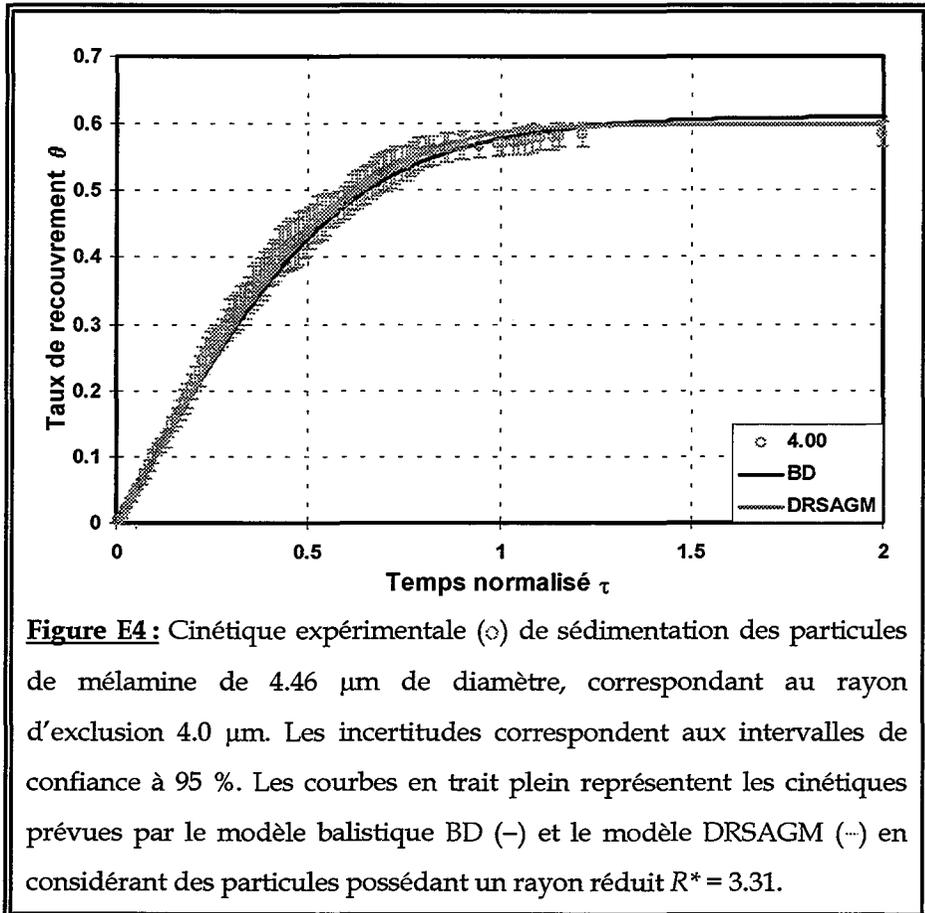
### **b) Courbes de cinétique**

Les particules de mélamine de 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre ont une taille trop faible pour pouvoir être observées uniquement à l'aide de l'objectif  $\times 40$  pendant toute l'expérience. C'est pourquoi, dès l'apparition des premières particules piégées, nous avons introduit le multiplicateur  $\times 2.5$ .

Nous constatons sur la figure E3 que l'introduction du multiplicateur ne provoque pas de discontinuité notable dans les courbes de cinétique.



**Figure E3:** Cinétiques expérimentales individuelles (cercles) de sédimentation pour les six expériences réalisées avec des particules de mélamine de  $4.46 \mu\text{m}$  de diamètre, correspondant aux rayons d'exclusion dont les valeurs (en  $\mu\text{m}$ ) sont indiquées dans l'encart. Le temps ainsi que le taux de recouvrement correspondant à l'introduction du multiplicateur  $\times 2.5$  ont été repérés (-). Les courbes en trait plein représentent les cinétiques prévues par le modèle balistique BD (-) et le modèle DRSAGM (-) en considérant des particules possédant un rayon réduit  $R^* = 3.31$ .



**Figure E4 :** Cinétique expérimentale ( $\circ$ ) de sédimentation des particules de mélamine de  $4.46 \mu\text{m}$  de diamètre, correspondant au rayon d'exclusion  $4.0 \mu\text{m}$ . Les incertitudes correspondent aux intervalles de confiance à 95 %. Les courbes en trait plein représentent les cinétiques prévues par le modèle balistique BD (-) et le modèle DRSAGM (---) en considérant des particules possédant un rayon réduit  $R^* = 3.31$ .

Si nous pouvons détecter une légère fracture sur quelques expériences, celle-ci se trouve ensuite noyée dans les incertitudes expérimentales et ne se retrouve plus sur la courbe moyenne (figure E4). Cette constatation permet de valider la méthode consistant à réaliser une expérience en utilisant deux grossissements successifs différents. En effet, si nous avons obtenu une cassure de la courbe de cinétique correspondant à l'introduction du multiplicateur, nous aurions dû réaliser nos expériences en n'utilisant qu'un seul objectif durant toute l'expérience, en l'occurrence un objectif de plus fort grossissement (cf. chapitre D-V-2-b).

Sur la figure E4, nous observons que la cinétique expérimentale de sédimentation des particules de mélamine de  $4.46 \mu\text{m}$  de diamètre peut être interprétée par le modèle DRSAGM, sur tout le domaine de temps étudié. On

peut en particulier souligner que le taux de recouvrement à saturation expérimental ( $\theta_{\infty} = 0.584 \pm 0.018$ ) est compatible avec la valeur prévue par le modèle DRSAGM, soit  $0.5974 \pm 0.0045$ .

Pour les particules de mélamine de  $4.46 \mu\text{m}$  de diamètre, de même que pour celles de  $8.74 \mu\text{m}$  de diamètre, les différences entre les cinétiques de dépôt du modèle DRSAGM et du modèle BD sont très faibles. De ce fait, étant donné les incertitudes expérimentales, les résultats expérimentaux obtenus peuvent également être interprétés à l'aide du modèle BD, et ce sur une grande partie de la courbe cinétique. Quelques différences entre la cinétique expérimentale et celle prévue par le modèle BD apparaissent par contre dans la région asymptotique. En effet, le taux de recouvrement à saturation obtenu pour le modèle BD est de 0.61, donc supérieur à la valeur expérimentale.

Ainsi, étant donné les différences très faibles entre le modèle BD et les résultats expérimentaux, il est difficile de conclure que la cinétique de dépôt des particules de mélamine de  $4.46 \mu\text{m}$  de diamètre suit ou au contraire ne suit pas les prédictions de ce modèle. Le modèle BD peut donc, comme pour les particules ayant  $R^* = 6.52$ , être utilisé pour prévoir la cinétique du processus de dépôt de particules caractérisées par  $R^* = 3.33$ .

### **3) Particules de mélamine de $3.31 \mu\text{m}$ de diamètre**

#### **a) Caractéristiques principales**

Nous présentons dans le tableau suivant les principales caractéristiques correspondant aux particules de mélamine de  $3.31 \mu\text{m}$  de diamètre. Le temps caractéristique correspond à celui prévu de manière théorique par l'équation [D12] (cf. chapitre D-V-1-c). Le temps de sédimentation moyen représente la durée d'une expérience nécessaire à l'obtention de la saturation de la surface. Nous avons également mesuré le potentiel zeta des particules dans une

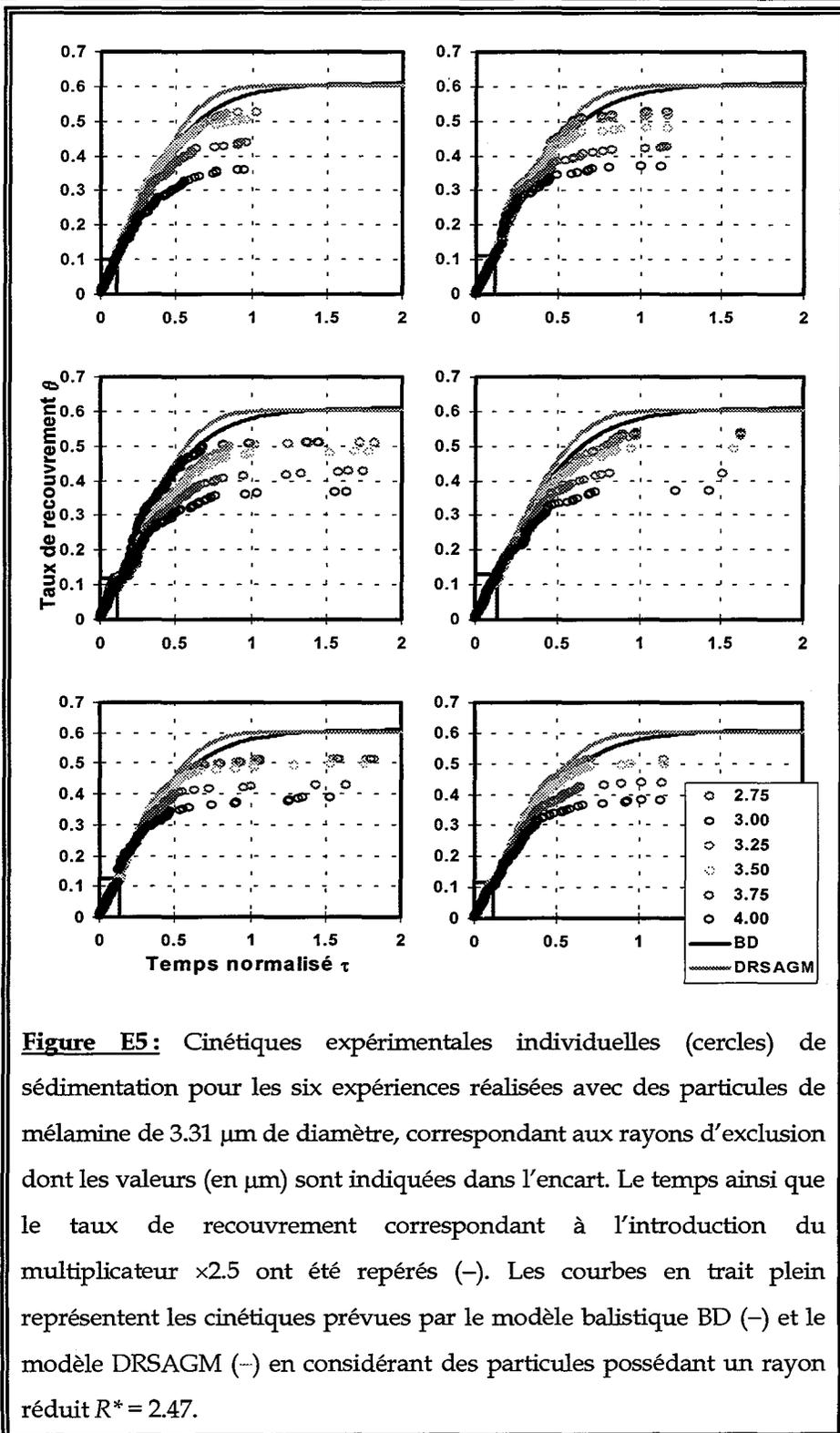
solution à pH = 4. Cette mesure n'a pas été réalisée pour les particules de mélamine de 8.742 et 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre du fait que l'effet de la gravité, trop importante pour ces particules, les rend impossibles avec l'appareil dont nous disposons. La mesure a été effectuée par J. Widmaier à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg. (Zetasizer 3, Malvern Instruments S.A., Orsay, France).

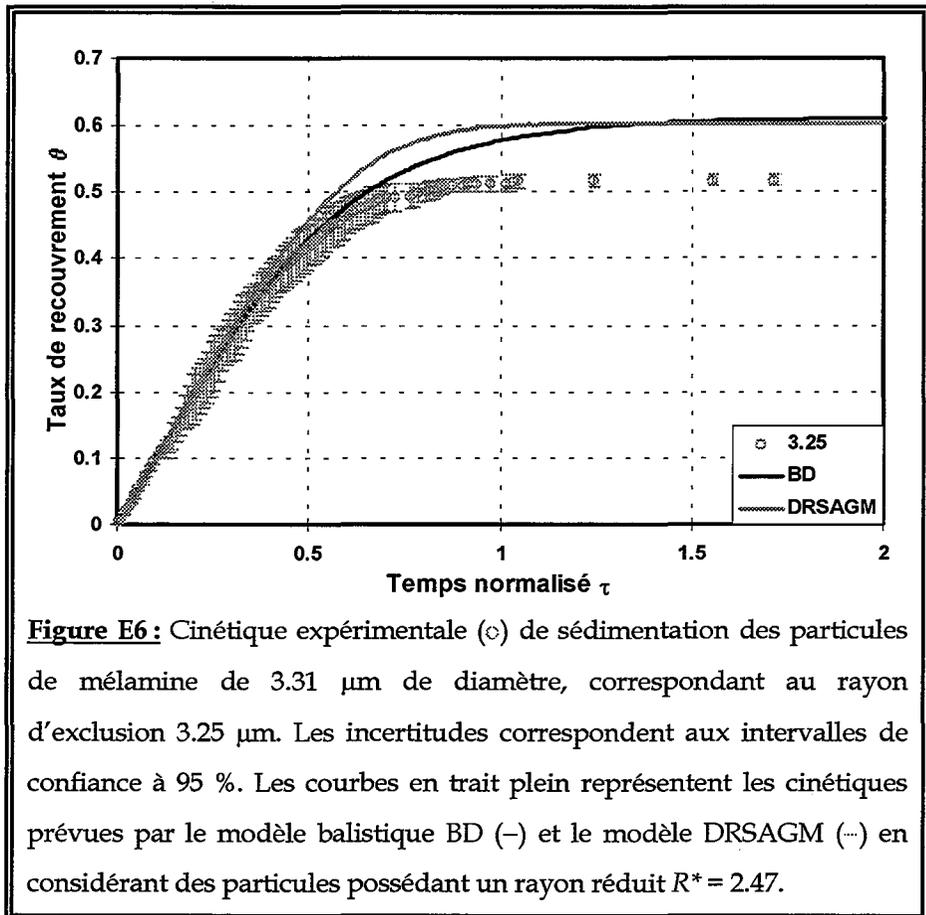
Diamètre des particules	$3.31 \pm 0.13 \mu\text{m}$
Rayon réduit, $R^*$	$2.47 \pm 0.10$
Potentiel Zeta	$+ 63 \pm 3 \text{ mV}$
Concentration des particules	$2.21 \times 10^6 \text{ particules.cm}^{-3}$
Temps caractéristique, $t_{ch}$	15000 s
Temps de sédimentation moyen	6 h 15 min
Hauteur de la cellule de sédimentation	56.5 mm
Objectif utilisé	$\times 40$ et multiplicateur $\times 2.5$

#### b) Courbes de cinétique

Les particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre ont une taille trop faible pour pouvoir être observées uniquement à l'aide de l'objectif  $\times 40$  pendant toute l'expérience. C'est pourquoi, dès l'apparition des premières particules piégées, nous avons introduit le multiplicateur  $\times 2.5$ . Nous constatons sur la figure E5 que l'introduction du multiplicateur ne provoque pas de discontinuité notable dans les courbes de cinétique.

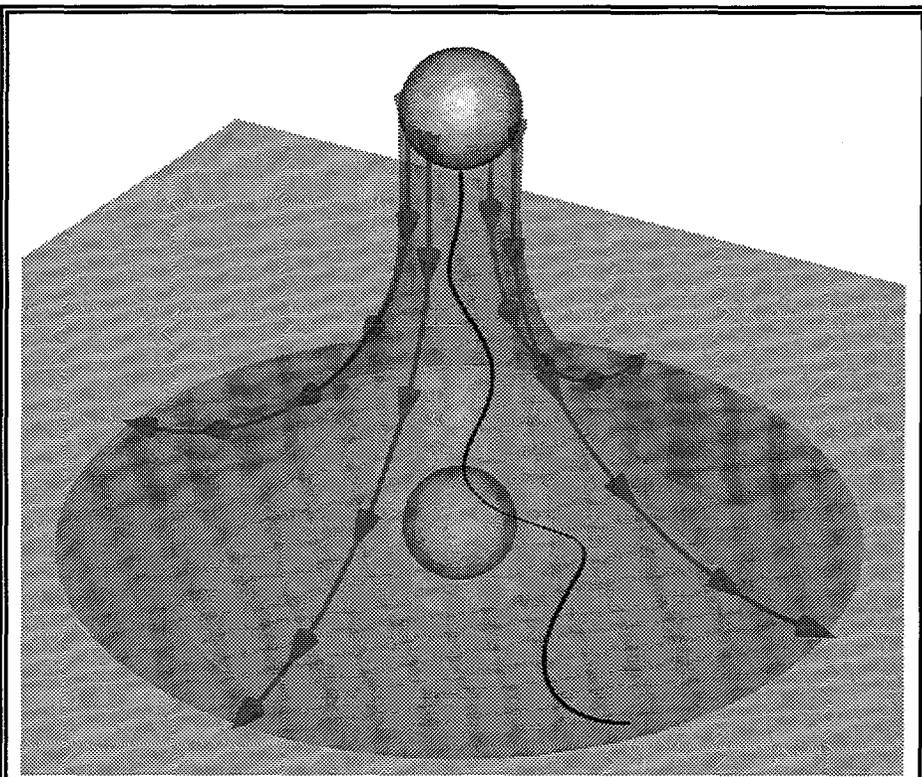
Nous observons sur la figure E5, et encore plus clairement sur la figure E6, que les cinétiques expérimentales des particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre sont en accord avec le modèle BD et le modèle DRSAGM au début de la cinétique, c'est-à-dire pour un temps  $\tau \leq 0.7$ .





Par contre, au-delà de cette valeur, les cinétiques expérimentales s'écartent des résultats déduits de ces deux modèles, en passant en-dessous des courbes prévues par ces derniers, le taux de recouvrement à saturation expérimental s'établissant à la valeur  $\theta_\infty = 0.518 \pm 0.008$ . Cette "faible" valeur du taux de recouvrement à saturation traduit une configuration des particules sur la surface moins compacte que celle prévue par ces modèles.

Une première remarque que l'on peut faire ici concerne les taux de recouvrement à saturation des modèles BD et DRSAGM, qui valent respectivement 0.6105 et 0.6033 (pour les particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre). Le fait d'introduire la diffusion dans la description du processus de dépôt, alors que  $R^*$  n'est plus très grand ( $R^* = 2.47$ ), entraîne une première diminution du taux de recouvrement par rapport à celui



**Figure E7 :** Schéma représentant le dépôt d'une particule sous l'effet des interactions hydrodynamiques et électrostatiques dues au plan adsorbant et à la particule présente sur la surface.

correspondant à  $R^* = \infty$ . Cependant, cette réduction reste très insuffisante pour expliquer la différence entre l'observation expérimentale et la prédiction du modèle DRSAGM. Deux autres causes peuvent alors être invoquées : les répulsions électrostatiques et les interactions hydrodynamiques (figure E7). Comme les particules de mélamine portent des charges électrostatiques, celles qui sont adsorbées exercent sur la particule s'approchant de l'interface des forces répulsives qui tendent à l'éloigner de toute particule déjà fixée. Ces répulsions créent nécessairement des configurations moins compactes qu'elles ne le seraient si ces particules étaient neutres. De plus, on sait que la mobilité (ou le coefficient de diffusion) parallèle au plan adsorbant décroît moins vite que la mobilité

perpendiculaire à ce plan quand la distance particule-plan diminue [BAF93]. Cette anisotropie de la mobilité favorise la thermalisation de la particule incidente au voisinage de l'interface et par voie de conséquence permet aux forces répulsives d'agir pendant un temps plus long avant que la nouvelle particule ne finisse par s'adsorber de façon irréversible. Par conséquent, l'intervention des interactions hydrodynamiques ne peut que renforcer la tendance déjà indiquée des forces électrostatiques à conduire à des configurations relativement peu compactes. Bien entendu l'intensité des effets conjugués des forces électrostatiques et des interactions hydrodynamiques dépend de la force gravitationnelle. Si l'on se réfère aux résultats obtenus pour les particules de mélamine de 8.74 et 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre, soit  $R^* = 6.52$  et 3.33, respectivement, il semblerait que l'effet de la gravitation y soit prédominant de telle sorte que le modèle DRSAGM, qui n'inclut ni répulsions électrostatiques ni interactions hydrodynamiques, soit à même d'expliquer les observations expérimentales.

A titre d'illustration de l'effet possible des interactions électrostatiques, nous allons estimer leur influence sur le taux de recouvrement à saturation. Les interactions électrostatiques confèrent à des particules de rayon géométrique  $R$  un rayon effectif  $R'$  qui peut être calculé à partir de l'équation [ADA96b], [ADA98]:

$$R' = R(1 + H') \quad [\text{E1}]$$

où  $H'$  est la portée des interactions électrostatiques (en unités de  $R$ ), qui peut être approximée par l'équation :

$$H' = \frac{1}{2\kappa R} \ln \frac{E_0}{E_{ch}} \quad [\text{E2}]$$

où  $\kappa^{-1}$  est la longueur de Debye donnée par [ISR92]:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{2.10^3 N M Z^2 e^2}} \quad [\text{E3}]$$

où

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $= 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ ),

$\epsilon$  la permittivité relative du solvant ( $\epsilon = 77.82$  pour l'eau à  $27^\circ\text{C}$  [HAN69]),

$k$  la constante de Boltzmann ( $= 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),

$T$  la température absolue du fluide,

$N$  le nombre d'Avogadro ( $= 6.02252 \times 10^{23}$ ),

$M$  la concentration de l'électrolyte (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ),

$Z$  la charge de l'anion ou du cation du sel pour un électrolyte symétrique (dans notre cas, il n'y a pas de sel dans la suspension, mais de l'acide chlorhydrique à  $\text{pH} = 4$  ; par conséquent nous utilisons  $Z = 1$ ),

$e$  la charge électrique élémentaire ( $= 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),

$E_0$  l'énergie d'interaction des particules définie par :

$$E_0 = 32 \pi \epsilon \epsilon_0 R \left( \frac{k T}{e} \right)^2 \text{th}^2 \left( \frac{\psi^0 e}{4 k T} \right) \quad [\text{E4}]$$

avec  $\psi^0$  le potentiel de surface des particules, et  $E_{ch}$  une énergie caractéristique estimée par Adamczyk à  $1.6 kT$  [ADA95], [ADA96], [ADA98].

En utilisant le rayon effectif  $R'$  à la place du rayon géométrique  $R$  pour le calcul du taux de recouvrement, on peut estimer le taux de recouvrement à saturation effectif,  $\theta_{\infty}'$ , qu'on obtient en tenant compte des interactions électrostatiques entre les particules :

$$\theta_{\infty}' = \frac{\theta_{\infty}}{(1 + H')^2} \quad [\text{E5}]$$

Nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\theta_{\infty}'$  à partir de la valeur déduite du modèle DRSAGM pour les particules de mélamine de  $3.31 \mu\text{m}$  de diamètre, à savoir  $\theta_{\infty} = 0.6033 \pm 0.0050$ .

Les valeurs de  $H'$  sont calculées pour  $M = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  correspondant à une suspension à  $\text{pH} = 4$  sans ajout de sel. Nous avons utilisé 20, 40 et 63 mV pour la valeur de  $\psi^0$  (cf. tableau ci-dessous), afin d'évaluer la sensibilité des résultats. La valeur de 63 mV correspond à la mesure expérimentale du potentiel Zeta des particules dans une solution à  $\text{pH} = 4$ . Remarquons que cette dernière ne correspond pas au potentiel de surface des particules, du fait que le potentiel Zeta n'est pas mesuré à la surface des particules mais au plan de cisaillement. Nous constatons que pour  $\psi^0 = 40$  et 63 mV, le taux de recouvrement à saturation effectif est proche du taux de recouvrement à

saturation expérimental ( $\theta_{\infty} = 0.518 \pm 0.008$ ). Nous avons également calculé la valeur du potentiel de surface nécessaire afin d'obtenir un taux de recouvrement à saturation effectif égal à 0.518, et trouvé  $\psi^0 = 86$  mV. Cette valeur est un peu élevée, ce qui suggère que les interactions électrostatiques seules ne permettent pas d'expliquer la valeur relativement faible du taux de recouvrement à saturation expérimental.

Le tableau suivant donne le taux de recouvrement à saturation effectif,  $\theta_{\infty}'$ , obtenu à partir de la prédiction du modèle DRSAGM en corrigeant celle-ci conformément à l'équation [E5] pour tenir compte des interactions électrostatiques :

$\psi^0$ (mV)	$\theta_{\infty}'$
20	0.541
40	0.529
63	0.522
86	0.518

En tout état de cause, il faut considérer les résultats du tableau ci-dessus à titre indicatif seulement. En effet, la correction du taux de recouvrement à saturation ou, réciproquement, l'estimation du potentiel de surface des particules, basées sur les équations [E1-5], ne peut être qu'approximative pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces équations ne tiennent compte ni de la diffusion, ni de l'effet de la gravitation qui, pour des particules caractérisées par  $R^* = 2.47$ , n'est pas nécessairement négligeable [OST99], ni des forces attractives de van der Waals. Or, si l'on tenait compte de l'action de ces deux types de force, qui tendent à former des configurations compactes, il faudrait encore augmenter la valeur de  $\psi^0$  pour retrouver la valeur expérimentale en partant de la prédiction du modèle DRSAGM. Par contre, les interactions hydrodynamiques, également omises dans la procédure de correction, agissent *a contrario* en diminuant la probabilité d'adhésion d'une particule dans le proche voisinage d'une autre [BAF93]. Elles permettraient

donc de réduire de nouveau la valeur de  $\psi^0$ . Il est donc difficile, sinon impossible, de savoir quelle serait la "vraie" valeur du potentiel de surface qui conviendrait, sans réaliser la simulation en y tenant compte de ces divers effets antagonistes.

### **III - Particules de polystyrène de 4.00 $\mu\text{m}$ de diamètre**

#### **a) Caractéristiques principales**

Nous présentons dans le tableau ci-dessous les principales caractéristiques correspondant aux particules de polystyrène de 4.00  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le temps caractéristique correspond à celui prévu de manière théorique par l'équation [D12] (cf. chapitre D-V-1-c). Le temps de sédimentation moyen représente la durée d'une expérience nécessaire à l'obtention de la saturation de la surface.

Diamètre des particules	$4.000 \pm 0.033 \mu\text{m}$
Rayon réduit, $R^*$	$1.72 \pm 0.01$
Potentiel Zeta	$-35 \pm 2 \text{ mV}$
Concentration des particules	$4.21 \times 10^6 \text{ particules.cm}^{-3}$
Temps caractéristique, $t_{ch}$	33700 s
Temps de sédimentation moyen	12 h 15 min
Hauteur de la cellule de sédimentation	38.5 mm
Objectif utilisé	$\times 40$ et multiplicateur $\times 2.5$

Nous pouvons noter à partir des valeurs du tableau que le temps de sédimentation moyen correspondant à la durée d'une expérience est inférieur au temps que mettrait une particule pour sédimenter d'une hauteur de 38.5 mm, qui est environ égal à 19 h. Ceci signifie que, contrairement à ce

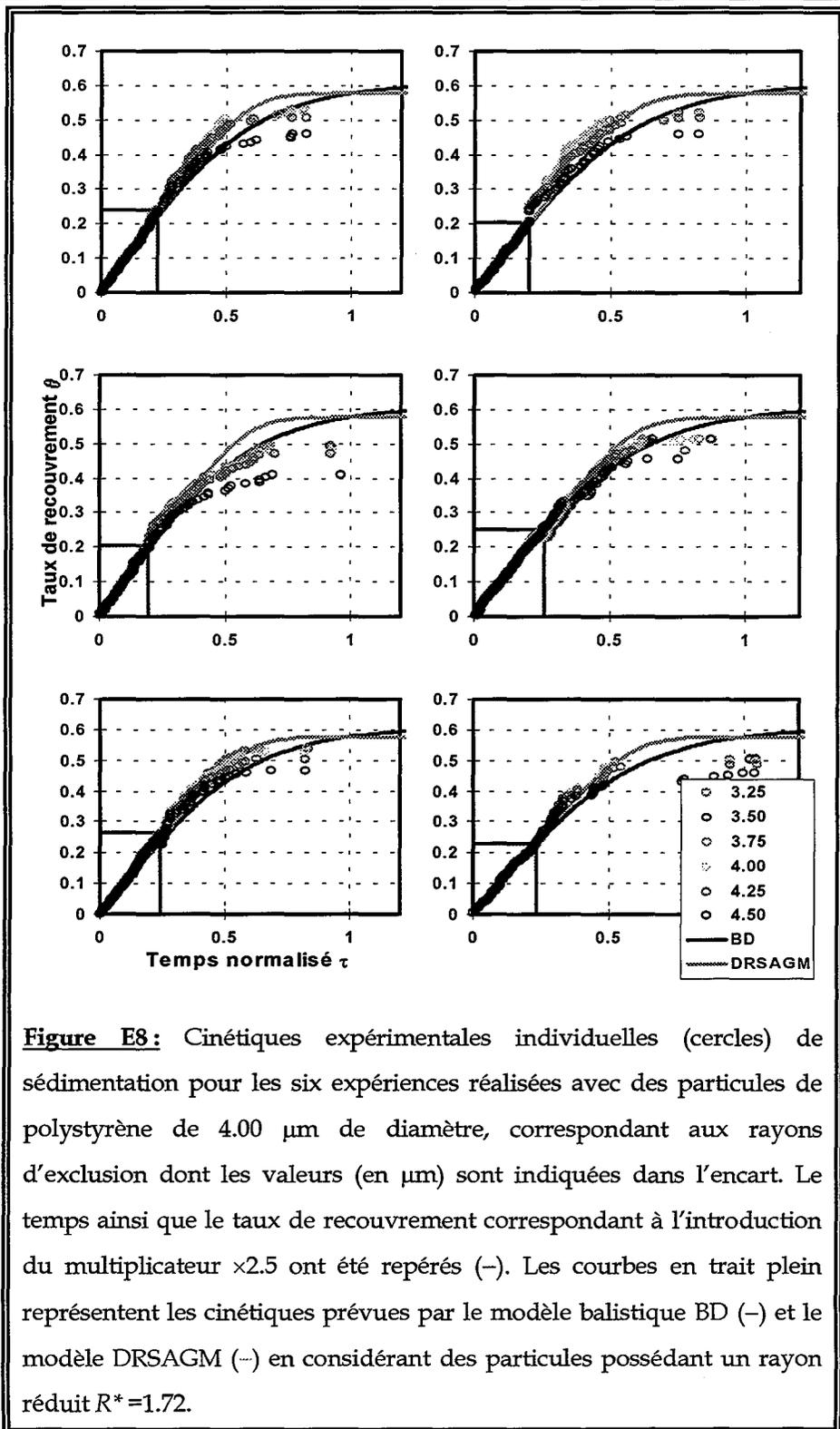
qui se passe dans les expériences réalisées avec les particules de mélamine, toutes les particules se trouvant dans la cellule de sédimentation n'ont pas réussi à atteindre la surface à la fin de l'expérience. Nous avons procédé ici de la sorte pour diminuer le temps nécessaire pour atteindre la saturation de la surface, du fait que la vitesse de sédimentation des particules est très faible.

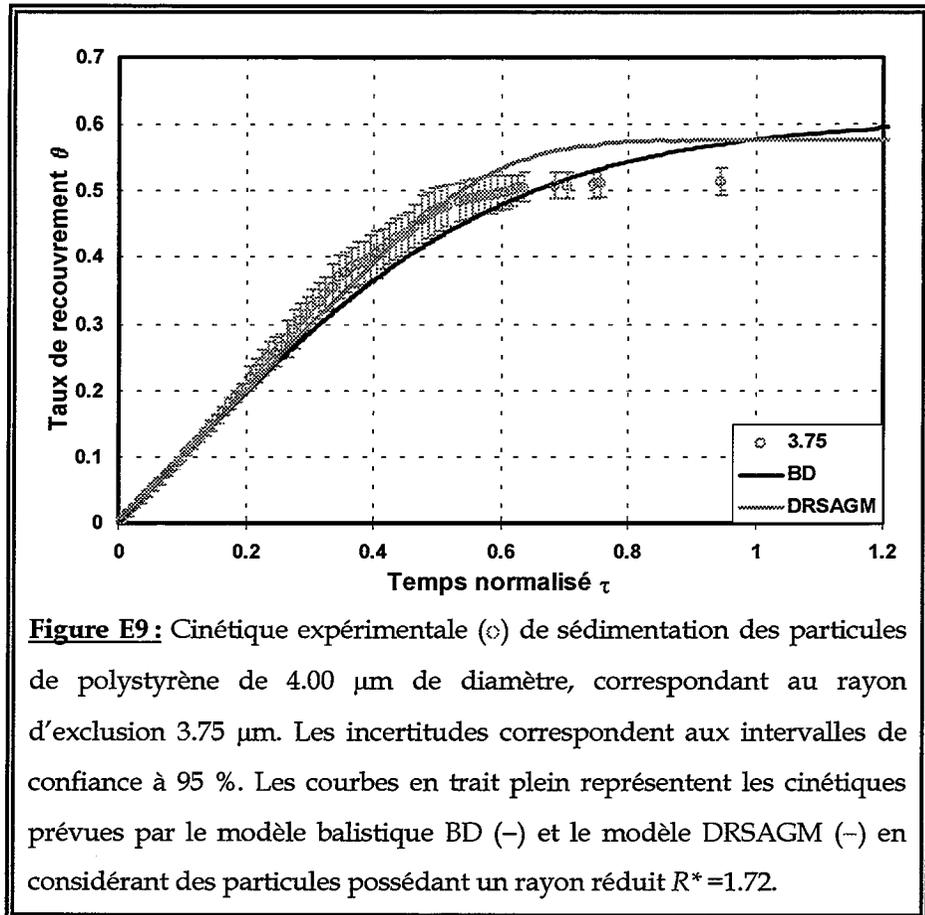
#### b) Courbes de cinétique

Les particules de polystyrène de 4.00  $\mu\text{m}$  de diamètre ont une taille trop faible pour pouvoir être observées uniquement à l'aide de l'objectif  $\times 40$  pendant toute l'expérience. C'est pourquoi, dès l'apparition des premières particules piégées, nous avons introduit le multiplicateur  $\times 2.5$ . Nous constatons sur la figure E8 que l'introduction du multiplicateur ne provoque pas de discontinuité notable dans les courbes de cinétique.

Nous observons sur la figure E8, et encore plus clairement sur la figure E9, que les cinétiques expérimentales relatives aux particules de polystyrène de 4.00  $\mu\text{m}$  de diamètre sont en très bon accord avec le modèle DRSAGM au début de la cinétique, c'est-à-dire pour un temps  $\tau \leq 0.6$ . Par contre, au-delà de cette valeur, les cinétiques expérimentales s'écartent des résultats prévus par ce modèle en passant en-dessous de la courbe cinétique déterminée à l'aide de ce dernier, pour aboutir à un taux de recouvrement à saturation dont la valeur est  $\theta_\infty = 0.514 \pm 0.021$ , alors que le modèle DRSAGM prévoit un taux de recouvrement à saturation  $\theta_\infty = 0.5744 \pm 0.0055$ . On peut noter que ce taux de recouvrement expérimental est très proche de celui que nous avons obtenu pour les particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre ( $\theta_\infty = 0.518 \pm 0.008$ ).

Nous pouvons également observer sur la figure E9 que le modèle BD ne permet pas de rendre compte des cinétiques expérimentales des particules de polystyrène de 4.00  $\mu\text{m}$  de diamètre.





Cette constatation s'explique par le fait que le modèle BD se place dans l'hypothèse d'une gravité infinie, c'est-à-dire pour des particules ayant un rayon réduit  $R^*$  infini. Dans ce cas, une particule tombant dans un piège est éliminée du système et ne contribue pas au taux de recouvrement  $\theta$  mais uniquement au temps  $\tau$ . Or, pour des particules possédant un rayon réduit  $R^*$  non infini, la diffusion permet en principe à des particules tombant dans un piège d'en ressortir pour s'adsorber à la surface sous réserve que la saturation de la surface n'est pas encore atteinte. Le modèle DRSAGM, prenant en compte ces effets, est plus proche de la réalité et permet de mieux décrire les cinétiques expérimentales, du moins qualitativement.

Pour essayer d'affiner l'interprétation de l'écart entre les taux de recouvrement à saturation expérimental et prévu par le modèle DRSAGM,

nous allons suivre la même approche que celle appliquée aux particules de mélamine de 3.31  $\mu\text{m}$  de diamètre (cf. E-II-3-b).

Nous calculons ainsi les valeurs de  $\theta_{\infty}'$  à partir de la valeur du taux de recouvrement à saturation déduit du modèle DRSAGM pour les particules de polystyrène de 4.00  $\mu\text{m}$  de diamètre ( $\theta_{\infty} = 0.5744 \pm 0.0055$ ) en utilisant les équations [E1-5]. Comme précédemment, les valeurs de  $H'$  correspondent à une valeur de  $M = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (suspension à pH = 4 sans ajout de sel).

Par ailleurs, nous avons utilisé - 20, - 35 et - 40 mV pour la valeur de  $\psi^0$ , afin d'évaluer la sensibilité des résultats, la valeur de - 35 mV correspondant à la mesure expérimentale du potentiel Zeta des particules dans une solution à pH = 4. Nous constatons que dans ces trois cas, les taux de recouvrement à saturation effectifs sont proches de celui obtenu expérimentalement ( $\theta_{\infty} = 0.514 \pm 0.021$ ) (cf. tableau ci-dessous). Ceci nous permet de supposer que les interactions électrostatiques expliquent en grande partie la valeur du taux de recouvrement à saturation expérimental.

Nous avons néanmoins calculé la valeur du potentiel de surface qu'il faudrait pour obtenir un taux de recouvrement à saturation effectif égal à la valeur expérimentale. Nous avons ainsi trouvé  $\psi^0 = - 39 \text{ mV}$ .

Le tableau donne les valeurs du taux de recouvrement à saturation,  $\theta_{\infty}'$ , pour quelques valeurs du potentiel de surface,  $\psi^0$ , des particules :

$\psi^0$ (mV)	$\theta_{\infty}'$
- 20	0.523
- 35	0.515
- 39	0.514
- 40	0.513

Afin d'estimer l'influence des interactions électrostatiques et de la diffusion des particules sur le processus d'adsorption il est également intéressant d'examiner les résultats obtenus à l'aide du modèle DRSAG dans ces conditions. En effet, en utilisant ce modèle, complété par la prise en

compte des interactions électrostatiques et de van der Waals entre la particule en train de sédimenter et celles se trouvant adsorbées à la surface et le plan adsorbant, Ezzeddine [EZZ95a] a déterminé le taux de recouvrement à saturation pour des particules de masse volumique égale à  $1.055 \text{ g.cm}^{-3}$ , un diamètre de  $4.00 \text{ }\mu\text{m}$  et plongées dans un fluide de molarité  $M = 10^{-4}$ , ce qui correspond exactement aux paramètres physiques qui caractérisent les particules de polystyrène utilisées dans le présent travail.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs du taux de recouvrement à saturation,  $\theta_\infty$ , pour quelques valeurs du potentiel de surface,  $\psi^0$ , des particules obtenues dans ces conditions [EZZ95a] :

$\psi^0$ (mV)	$\theta_\infty$
- 10	$0.5628 \pm 0.0036$
- 20	$0.5467 \pm 0.0046$
- 25	$0.5410 \pm 0.0035$
- 40	$0.5321 \pm 0.0029$

Ces résultats présentent l'avantage d'avoir été déterminés en tenant compte de la taille et de la densité des particules contrairement aux équations [E1-5] qui ne devraient s'appliquer en toute rigueur qu'à des particules possédant un rayon réduit  $R^* = 0$ . Nous constatons que lorsque  $\psi^0 = - 40 \text{ mV}$ , la prévision du modèle DRSAG, incluant les forces électrostatiques et de van der Waals s'approche assez bien du résultat expérimental  $\theta_\infty = 0.514 \pm 0.021$ . Ceci étaye l'hypothèse que l'écart observé entre le taux de recouvrement à saturation expérimental et la prévision du modèle DRSAGM est en grande partie dû à la répulsion électrostatique mutuelle des particules.

## IV - Conclusion

L'objet du travail exposé dans ce chapitre a été l'étude de cinétiques expérimentales de sédimentation de quatre systèmes de particules colloïdales dont le rayon réduit  $R^*$  s'échelonne entre 1.72 et 6.52.

En résumé, il découle de l'analyse que nous venons d'effectuer que le modèle BD permet de reproduire correctement les cinétiques de dépôt pour des particules relativement "lourdes" ( $R^* = 6.52$ ) [CAR98] et assez bien pour des particules caractérisées par  $R^* = 3.33$ . Ce résultat permet donc d'étendre l'applicabilité du modèle BD à l'interprétation et la prédiction des cinétiques de dépôt (quand le nombre de Péclet dépasse environ 120), ce modèle ayant déjà été validé pour rendre compte des fluctuations du nombre de particules déposées dans des sous-ensembles d'une surface adsorbante et des fonctions de distribution radiale. Cependant, dans le cas où  $R^* = 3.33$ , la prise en compte de la diffusion (modèle DRSAGM) permet d'améliorer encore l'accord entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle.

Pour les particules ayant  $R^* = 2.47$ , les modèles BD et DRSAGM sont à peu près équivalents jusqu'à un taux de recouvrement d'environ 0.4 et reproduisent les données expérimentales aussi bien l'un que l'autre. Au-delà de cette valeur du taux de recouvrement on note un net ralentissement de la cinétique expérimentale qu'aucun des deux modèles n'est en mesure d'expliquer. D'autres interactions que la répulsion de cœur dur doivent jouer un rôle important dans la phase finale du recouvrement de la surface, notamment les répulsions électrostatiques entre les particules. Au contraire, si  $R^*$  est suffisamment élevé, la gravité domine le processus et ne permet pas aux interactions électrostatiques de se manifester de façon significative.

Dans le dernier cas examiné, c'est-à-dire celui des particules de polystyrène ( $R^* = 1.72$ ), le modèle DRSAGM se révèle nettement plus approprié que le modèle BD pour expliquer la cinétique expérimentale jusqu'à un taux de recouvrement voisin de 0.47. En effet, il permet de rendre compte du fait le plus marquant qui ressort des expériences réalisées avec

---

des particules "légères", à savoir la très nette accélération du dépôt par rapport aux prévisions du modèle BD. Cette constatation semble donc valider les hypothèses qui sont à la base du modèle DRSAGM, c'est-à-dire :

- (i) une particule peut sortir d'un piège ce qui équivaut à caractériser la configuration de particules, à un instant donné ( $0 \leq \tau \leq 0.6$ ), par une fonction de surface accessible supérieure à celle correspondant au modèle BD,
- (ii) si néanmoins une particule ne parvient pas à s'extraire d'un piège au terme d'un temps donné, elle y reste bloquée pendant toute la suite de la simulation et peut ainsi servir de tremplin à une particule arrivant ultérieurement.

Pour des taux de recouvrement supérieurs à 0.47, l'expérience suggère que, comme dans le cas précédent ( $R^* = 2.47$ ), les répulsions d'origine électrostatique jouent un rôle dominant que, par construction, le modèle DRSAGM ne peut pas reproduire. Cependant, il peut être intéressant de mentionner que ce modèle conduit au plateau terminal de la cinétique à partir de  $\tau \approx 0.8$  en accord avec l'expérience, alors que le modèle BD prédit une valeur encore nettement positive de la dérivée  $\frac{d\theta}{d\tau}$  à cet instant.

# Chapitre F

## Les polynucléaires neutrophiles

I - Introduction	180
II - Description et fonction des polynucléaires neutrophiles	181
III - Préparation des polynucléaires neutrophiles	181
1) Prélèvement	181
2) Isolement des PNN	182
3) Lyse des hématies	183
4) Coloration des PNN	183
5) Fixation des PNN	184
IV - Réalisation des expériences	184
V - Résultats expérimentaux	184



## **I - Introduction**

Face à un agent infectieux (micro-organismes) ou toxique (venins, toxines de champignons), les organismes vivants ont développé deux mécanismes : l'immunité humorale assurée par les anticorps, substances chimiques solubles présentes dans le sérum, ainsi que l'immunité cellulaire réalisée par des globules blancs, les lymphocytes T.

Parmi les globules blancs, on peut citer les polynucléaires dont les plus nombreux, les neutrophiles (PNN), réagissent à un agent pathogène par phagocytose, c'est-à-dire en englobant les particules ou les cellules pathogènes. Afin de pouvoir englober des objets, la capacité d'adhésion des PNN sur une surface est très importante.

L'insuffisance fonctionnelle des PNN, notamment d'adhésion, entraîne un certain nombre de pathologies. L'ensemble des pathologies, qui sont pour la plupart d'entre elles d'origine héréditaire, mais peuvent également être acquises, sont souvent fatales ; c'est pourquoi une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la phagocytose et plus particulièrement lors de l'adhésion des PNN revêt un intérêt tout particulier.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier la cinétique de sédimentation, puis d'adhésion de polynucléaires neutrophiles sur une surface de silice. Ceci nous permet d'étudier le comportement des PNN lors de leur adhésion ainsi qu'au voisinage de l'interface solide/liquide et ce jusqu'à leur positionnement final sur la surface. Les résultats expérimentaux obtenus sont ensuite comparés avec des données issues de simulations numériques. La première partie détaille la morphologie, la structure et le mécanisme d'action des PNN. Puis nous expliquons la méthode de préparation et de fixation des PNN. Dans une troisième partie nous présentons les résultats expérimentaux des cinétiques d'adhésion ainsi que la comparaison avec celle prévue par le modèle BD.

## **II - Description et fonction des polynucléaires neutrophiles**

Les polynucléaires (ou granulocytes) neutrophiles (PNN) constituent 45 à 70 % des leucocytes, ou globules blancs, en circulation dans le sang [NAJ94]. Comme leurs deux appellations l'indiquent, ces cellules sont définies et reconnaissables, après coloration, par un noyau polylobé et par des granulations beiges ou marron qui parsèment le cytoplasme, l'affinité tinctoriale de ces granulations pour les colorants neutres définissant les polynucléaires neutrophiles (par opposition aux polynucléaires éosinophiles ou basophiles). Les PNN possèdent au repos une forme ronde et un diamètre de 12 à 14  $\mu\text{m}$  [DRE92]. Leur fonction principale est de détruire et d'éliminer les agents pathogènes, notamment bactériens, qui ont pénétré dans l'organisme humain [HAK84].

## **III - Préparation des polynucléaires neutrophiles**

La préparation des PNN a été réalisée au CRTS de Nancy par S. Viry et S. Balat sous la direction du Docteur V. Latger.

### **1) Prélèvement**

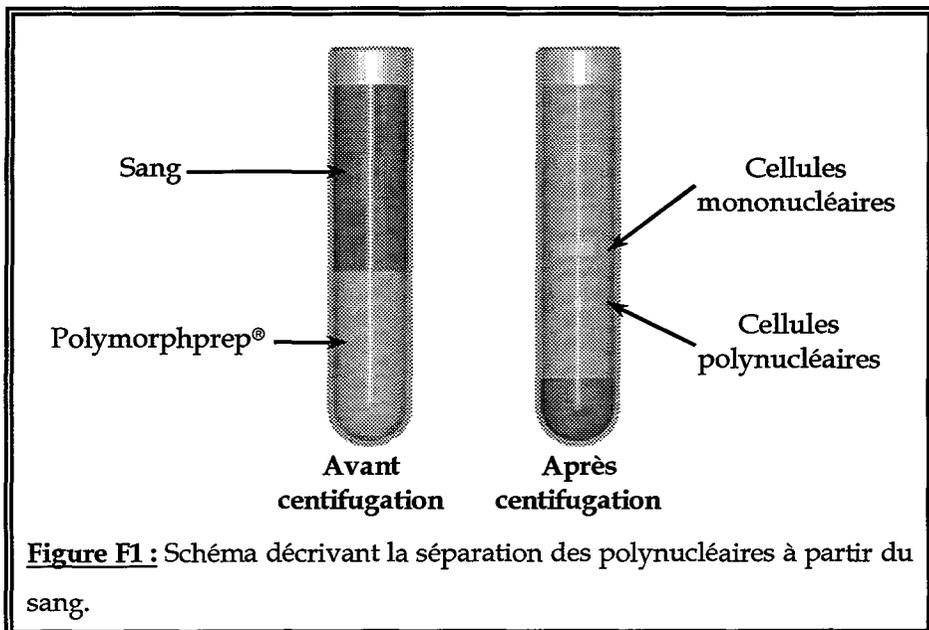
Le sang a été prélevé chez des donneurs volontaires sains adultes (entre 20 et 60 ans ; âge moyen 40 ans ; nombre de sujets masculins et féminins identiques). Un interrogatoire réalisé auprès des donneurs, associé à un bilan biologique minimum, permet d'écarter les sujets prenant des médicaments (sauf contraceptif oestro-progestatif) et d'éliminer un syndrome inflammatoire ou une infection (virus de l'hépatite B et C, virus de l'immuno-déficience humaine (VIH), virus HTLV-1 (Human T leukemia virus 1), *treponema pallidum* (syphilis)). L'échantillon est prélevé dans un

tube anticoagulant (Vacunainer, Becton Dickinson) contenant 1 mg/mL de K3 EDTA (éthylènediaminetétraacétique acide tripotassique).

## 2) Isolement des PNN

L'isolement des PNN est réalisé à l'aide d'une solution du type Polymorphprep® (Nycomed Pharma), permettant d'isoler les polynucléaires des autres cellules du sang du fait de la différence de densité entre les polynucléaires et les autres cellules du sang.

Pour réaliser la séparation, le sang est délicatement déposé, dans un tube de 15 mL en polypropylène, sur le milieu de séparation volume à volume, afin de respecter une interface nette entre les deux milieux. Tout mélange nuit à la bonne séparation des éléments cellulaires et est donc sanctionné par la répétition de cette étape dans de bonnes conditions. Après cette étape, les tubes sont soumis à une centrifugation à 500 g, pendant 30 minutes à température ambiante.



Après centrifugation deux bandes sont visibles :

- la bande supérieure à l'interface sang/Polymorphprep rassemble les cellules mononucléées.

- la bande inférieure correspond aux polynucléaires ; cette bande est aspirée à l'aide d'une propipette, et suspendue dans du tampon PBS (Phosphate-buffered saline) volume à volume, afin de rétablir une osmolarité normale.

Après une étape de lavage, les PNN sont remis en suspension dans 1 mL de PBS.

### **3) Lyse des hématies**

Les hématies résiduelles sont lysées à l'aide de la solution de lyse FACST<sup>™</sup> (Becton Dickinson). Un mL de suspension de PNN est incubé en présence de 3 mL de la solution de FACST<sup>™</sup> durant 10 minutes, à température ambiante. Après centrifugation à 120 g durant 5 minutes, le surnageant est décanté et le culot remis en suspension dans du tampon PBS pour un deuxième lavage. Les cellules sont remises en suspension dans 1.5 mL de PBS.

### **4) Coloration des PNN**

La suspension cellulaire (1.2 mL) est incubée en présence du colorant vital bleu de crésyl (2 mL) durant 30 minutes à 37°C. Après centrifugation (120 g, 5 minutes), le surnageant est décanté.

### **5) Fixation des PNN**

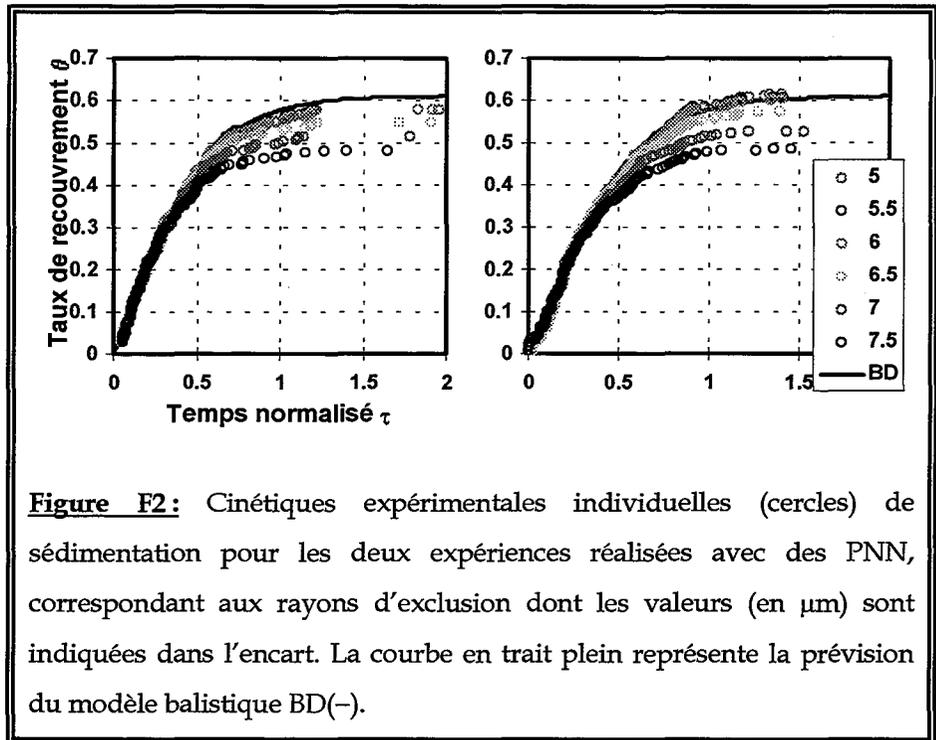
Le culot de PNN isolés et colorés est incubé en présence de 1 mL de paraformaldéhyde à 1 %, à température ambiante. La suspension cellulaire ainsi obtenue est filtrée à l'aide d'une toile à bluter afin d'éliminer tout amas cellulaire et/ou particules non cellulaires (cristaux, fibres de coton contenues dans les pipettes...).

## **IV - Réalisation des expériences**

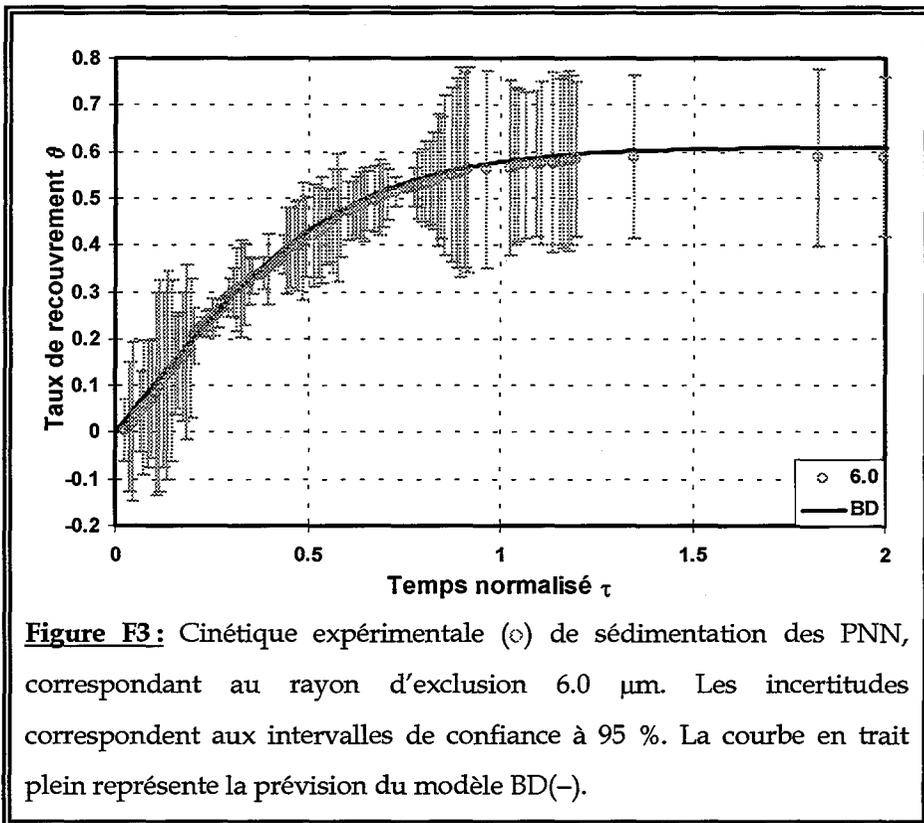
Après avoir isolé les PNN, nous avons ajusté la concentration des suspensions par ajout de tampon PBS. Les expériences de sédimentation ont été effectuées de manière identique à celles réalisées pour les particules de synthèse (cf. chapitres C et D). En ce qui concerne les lamelles de microscope, nous n'avons pas effectué de traitement de surface, les PNN pouvant s'adsorber directement sur la silice sans adsorption préalable de fibrinogène.

## **V - Résultats expérimentaux**

Contrairement aux expériences réalisées avec les particules de synthèse, nous n'avons réalisé que deux expériences en utilisant les PNN. Les raisons de cette limitation sont liées au fait que les possibilités d'obtenir des prélèvements de sang sont relativement limitées. De plus, pour un prélèvement donné, la quantité de PNN qui peut en être extraite est très faible. Ceci entraîne que la courbe de la figure F3, qui correspond à la moyenne obtenue à partir des deux expériences de la figure F2, présente une fluctuation statistique relativement importante. De plus, en déterminant l'intervalle de confiance à 95 % à partir de ces deux expériences, nous obtenons des valeurs de l'incertitude qui se situent entre  $7 \times 10^{-4}$  et 0.23.



Nous observons sur la figure F3 que la cinétique expérimentale de sédimentation des PNN peut être interprétée par le modèle BD sur tout le domaine de temps exploré compte tenu des valeurs expérimentales. Cependant il est à noter qu'à partir d'un taux de recouvrement de 0.37, certaines différences commencent à apparaître. Nous pouvons en particulier souligner que le taux de recouvrement à saturation expérimental ( $\theta_{\infty} \approx 0.59$ ) est légèrement différent de 0.61 qui est la valeur prévue par le modèle BD. Ceci laisse supposer que les PNN se comportent de manière pratiquement identique à des particules de synthèse possédant un rayon réduit  $R^*$  élevé lorsque l'on considère la cinétique de dépôt. Cette observation suggère, d'une part, que les PNN possèdent un rayon réduit  $R^*$  relativement élevé, en l'occurrence comparable aux résultats obtenus pour les particules de mélamine de  $4.46 \mu\text{m}$  de diamètre pour lesquels le taux de recouvrement à saturation était de  $\theta_{\infty} = 0.584 \pm 0.018$  (cf. chapitre E-II-2) et, d'autre part, que les mécanismes intervenant lors du processus de dépôt des PNN dépendent



principalement des paramètres physiques des cellules, qui se résument par le seul rayon réduit  $R^*$ .

Afin d'appuyer cette hypothèse, nous allons essayer d'estimer la valeur du rayon réduit des PNN. Pour calculer ce dernier, il est nécessaire de connaître deux paramètres physiques des PNN, à savoir leur masse volumique et leur taille. La taille des particules, qui correspond également à celle utilisée pour le calcul du taux de recouvrement des figures F2 et F3, a été déterminée à partir des images expérimentales en estimant la surface couverte par les PNN, et en les assimilant à des sphères. Dans cette hypothèse, nous avons trouvé que les PNN possèdent un diamètre moyen de 6.92 μm. En ce qui concerne leur masse volumique, cette dernière peut être évaluée à partir de la solution du type Polymorphprep® [BOY64], [BOY68] utilisée pour isoler les polynucléaires. Cette solution a une masse volumique indiquée par le fabricant égale à  $1.113 \pm 0.001 \text{ g.mL}^{-1}$ . Par conséquent, en

utilisant ces valeurs, nous obtenons une valeur du paramètre  $R^*$  égale à 3.6. Nous constatons que cette valeur est légèrement supérieure au rayon réduit correspondant aux particules de mélamine de 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre, ce qui permet de confirmer l'hypothèse que nous avons émise à partir de la courbe de cinétique et du taux de recouvrement à saturation, à savoir que la valeur de  $R^*$  des PNN est comparable à celle des particules de mélamine de 4.46  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ceci nous amène à la conclusion que les interactions biologiques, essentiellement liées à des interactions ligand-récepteur intervenant dans le processus d'adsorption des PNN sur la surface, n'ont quant à elles qu'une influence relativement faible sur la cinétique d'adsorption. En effet, les interactions ligand-récepteur [KUI97] interviennent spécifiquement au moment de l'adhésion des PNN sur la silice. Or, si la gravité est très importante, les PNN arrivés au voisinage de la surface ne pourront pas diffuser sur celle-ci, et de ce fait la configuration des cellules sur la surface est identique à ce que nous avons observé pour certaines particules de synthèse.

# Conclusion



---

Le travail exposé dans ce mémoire de thèse porte sur l'étude expérimentale et la modélisation de la cinétique d'adsorption de particules colloïdales de synthèse et d'intérêt biologique à une interface solide/liquide. Les motivations à l'origine de ce travail sont essentiellement liées au fait que l'adsorption de particules à des interfaces solides/liquides ne revêt pas seulement un intérêt fondamental, mais joue aussi un rôle important dans certains champs d'application de la physique, de la chimie ou de la biologie. Beaucoup de travaux ont donc porté sur l'étude de ce phénomène que ce soit du point de vue théorique, expérimental ou encore à l'aide de simulations numériques. Relativement peu d'études expérimentales par contre ont porté sur l'aspect cinétique du processus de dépôt, c'est-à-dire l'évolution temporelle du taux de recouvrement.

L'originalité de notre travail réside dans l'étude de la cinétique d'adsorption de particules colloïdales sur une surface suivant l'importance relative de la gravité par rapport à la diffusion brownienne, et dans la comparaison des résultats obtenus à des résultats issus de simulations. Trois grandes parties composent ce mémoire.

Dans une première partie de notre travail, nous avons développé une méthode permettant de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un collecteur à partir d'images recueillies à l'aide d'un microscope couplé à une caméra CCD. Ce développement a été nécessaire puisque les traitements d'images qui peuvent être effectués sur ces images ne permettent pas de dénombrer le nombre de particules sur la surface sans équivoque pendant tout le déroulement de l'expérience. En effet, à l'aide d'un logiciel de traitement d'images commercial, il est possible de repérer les particules par les coordonnées cartésiennes de leur centre, ce qui permet en principe de les dénombrer du moins tant que les particules restent bien individualisées. Par contre, au fur et à mesure du déroulement du processus, le nombre de particules piégées augmente, ce qui signifie qu'elles restent bloquées entre trois particules adhérentes (ou plus), sans toucher elles-mêmes la surface. Ces particules ne doivent pas être incorporées à la cinétique. Dans ces

---

conditions, le traitement d'images perd de sa fiabilité. Le protocole mis au point permet de réaliser les corrections nécessaires sur les résultats issus du traitement d'images pour obtenir le nombre de particules sur la surface.

Dans une deuxième partie de notre étude, nous avons utilisé le protocole développé pour déterminer la cinétique expérimentale de dépôt de particules de synthèse, que nous avons comparée à des cinétiques issues des modèles BD et DRSAGM. Nous avons réalisé l'étude de quatre systèmes expérimentaux qui se distinguent par la taille et la densité des particules, afin de comprendre l'évolution du processus de dépôt en fonction du paramètre sans dimension  $R^*$  qui reflète l'importance relative de la gravité par rapport au mouvement brownien. Il ressort de notre étude que le modèle BD permet d'expliquer les cinétiques de dépôt de particules possédant un rayon réduit  $R^*$  élevé ( $R^* = 6.52$ ). Cet accord devient un peu moins bon lorsque  $R^* = 3.33$ . Néanmoins, en tenant compte de la diffusion, intégrée au modèle DRSAGM, les différences entre le modèle et les résultats expérimentaux s'amenuisent. Pour des particules possédant un rayon réduit  $R^*$  relativement petit ( $R^* < 3$ ), par contre, les modèles BD et DRSAGM ne permettent plus d'interpréter les résultats expérimentaux quand le taux de recouvrement dépasse environ 0.4. Au delà de cette valeur, on note un ralentissement de la cinétique expérimentale qu'aucun des deux modèles n'est en mesure d'expliquer. Par conséquent, nous avons cherché à prendre en considération l'influence des interactions électrostatiques sur la diffusion des particules. Comme ces interactions dépendent du taux de sel dans la suspension de particules, il serait intéressant d'étendre ces premières études, réalisées à pH = 4 sans ajout de sel, à des expériences réalisées avec ajout de sel, par exemple du chlorure de sodium, dont on ferait varier la concentration dans la suspension. Ces études permettraient d'évaluer de manière plus précise l'influence des interactions électrostatiques, et de mieux comprendre les processus mis en jeu lors du processus de dépôt.

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous avons déterminé la cinétique d'adsorption de polynucléaires neutrophiles (PNN) sur la silice,

---

pour étendre notre étude à des cellules biologiques. Les résultats que nous avons obtenus pour les PNN sont comparables aux cinétiques de particules de synthèse possédant un rayon réduit  $R^*$  de l'ordre 3, ce qui permet de supposer que les paramètres physiques de la cellule, résumés par le rayon réduit, sont les principaux facteurs intervenant lors du processus de dépôt. Cette première étude originale pourrait être étendue à des PNN dont on aurait activé certains récepteurs et qui se déposeraient sur la silice que l'on aurait préalablement recouverte de protéines, comme du fibrinogène, pour tester l'influence de ces différents éléments. Cette étude pourrait aussi s'étendre à d'autres cellules biologiques, comme les érythrocytes ou des lymphocytes, et ainsi balayer une large gamme de cellules pour déterminer leur comportement lors du dépôt sur une surface.

En outre, le protocole mis au point pour la détermination des cinétiques d'adsorption n'a pour l'instant été utilisé que dans le cadre de particules sphériques repérées par les coordonnées de leur centre. Il est relativement aisé d'étendre l'étude à des particules possédant des formes différentes, par exemple des bâtonnets, que l'on repèrerait par les coordonnées de leur centre et par leur orientation en adaptant la méthode d'exploitation mise au point dans le présent travail. Une autre possibilité d'extension serait de réaliser des expériences de dynamique en soumettant des particules à un flux dans une cellule de mesure et en déterminant la position des particules qui s'adsorbent et se désorbent de la surface, ainsi que le temps pendant lequel elles adhèrent à la surface [LAH95].



# Bibliographie



---

## ***BIBLIOGRAPHIE***

- ABR70 Abramowitz M., Stegun I.  
*Handbook of Mathematical Functions.*  
Dover, New York, 1970, 1046 p.
- ADA90 Adamczyk Z., Zembala M., Siwek B., Warszynski P.  
Structure and ordering in localized adsorption of particles.  
*J. Colloid Interface Sci.* **140**, 123-137, 1990.
- ADA92 Adamczyk Z., Siwek B., Zembala M.  
Kinetics of localized adsorption of particles on homogeneous surfaces.  
*J. Colloid Interface Sci.* **151**, 351-369, 1992.
- ADA94 Adamczyk Z., Siwek B., Zembala M., Belouschek P.  
Kinetics of localized adsorption of colloid particles.  
*Adv. Colloid Interface Sci.* **48**, 151-280, 1994.
- ADA95 Adamczyk Z., Weroni P.  
Kinetics of irreversible adsorption of interacting spheroidal particles.  
*Langmuir* **11**, 4400-4410, 1995.
- ADA96a Adamczyk Z., Warszynski P.  
Role of electrostatic interactions in particle adsorption.  
*Adv. Colloid Interface Sci.* **63**, 41-149, 1996.
- ADA96b Adamczyk Z., Siwek B., Zembala M.  
Kinetics of colloid particles deposition under the influence of gravity.  
*Bulletin of the Polish Academy of Sciences : Chemistry* **44**, 113-118, 1996.
- ADA98 Adamczyk Z., Siwek B., Zembala M.  
Density of particles monolayers formed by sedimentation.  
*J. Colloid Interface Sci.* **198**, 183-185, 1998.
- ADA99 Adamczyk Z., Senger B., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Irreversible adsorption / deposition kinetics : a generalized approach.  
*J. Chem. Phys.* **110**, 3118-3128, 1999.

- AND85 Andrade J. D.  
*Surface and interfacial aspects of biomedical polymers*  
*Volume 2 : Protein adsorption.*  
Plenum Press, New York, 1985, 347 p.
- BAF93 Bafaluy J., Senger B., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Effect of hydrodynamic interactions on the distribution of adhering  
Brownian particles.  
*Phys. Rev. Lett.* **70**, 623-626, 1993.
- BAF97 Bafaluy J., Schaaf P., Senger B., Voegel J.-C., Pagonabarraga I.  
Density fluctuations of assemblies of irreversibly deposited particles on  
solid surfaces.  
*J. Chem. Phys.* **107**, 2089-2095, 1997.
- BAL94 Ball V., Huetz P., Elaissari A., Cazenave J.-P., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Kinetics of exchange processes in the adsorption of proteins on solid  
surfaces.  
*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **91**, 7330-7334, 1994.
- BAL96 Ball V.  
Contribution à l'étude de la dynamique de protéines adsorbées à  
l'interface solide/liquide aqueuse : adsorption, désorption et échange.  
*Th. : Chimie Phys. : Strasbourg I*, 1996, 402 p.
- BEN97 Bentaleb A., Ball V., Schaaf P.  
Kinetics of the homogeneous exchange of lysozyme adsorbed on a  
titanium oxide surface.  
*Langmuir* **13**, 729-735, 1997.
- BEN98 Bentaleb A., Haïkel Y., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Kinetics of the homogeneous exchange of  $\alpha$ -lactalbumine adsorbed on  
titanium oxide surface.  
*J. Biomed. Mater. Res.* **40**, 449-457, 1998.
- BOY64 Bøyum A.  
Separation of white blood cells  
*Nature* **204**, 793-794, 1964.

- BOY68 Bøyum A.  
Separation of leucocytes from blood and bone marrow  
*Scand. J. Clin. Invest.* **21**, suppl., 1968.
- CAR98 Carl P., Schaaf P., Voegel J.-C., Stoltz J.-F., Adamczyk Z., Senger B.  
Deposition kinetics of particles at a solid surface governed by the ballistic deposition model.  
*Langmuir* **14**, 7267-7270, 1998.
- CAS96 Castleman K.R.  
*Digital image processing*.  
Upper Saddle River, New Jersey : Prentice Hall, 1996, 667 p.  
ISBN 0-13-211467-4.
- CHA81 Chan B.M.C., Brash J.L.  
Adsorption of fibrinogen on glass : reversibility aspects.  
*J. Colloid Interface Sci.* **82**, 217-225, 1981.
- CHO93 Choi H.S., Talbot J., Tarjus G., Viot P.  
First-layer formation in ballistic deposition of spherical-particles : kinetics and structure.  
*J. Chem. Phys.* **99**, 9296-9303, 1993.
- CLA87 Clark A. T., Lal M., Watson G. M.  
Dynamics of colloidal particles in the vicinity of an interacting surface.  
*Faraday Discuss. Chem. Soc.* **83**, 179-191, 1987.
- COC95 Cocquerez J.-P., Philipp S.  
*Analyse d'images: fitrage et segmentation*.  
Paris : Masson, 1995, 457 p.  
ISBN 2-225-84923-4.
- COH63 Cohen E.R., Reiss H.  
Kinetics of reactant isolation. I. One-dimensional problems.  
*J. Chem. Phys.* **38**, 680-691, 1963.

- 
- COS89 Coster M., Chermant J.-L.  
*Précis d'analyse d'images.*  
Paris : Presses du CNRS, mars 1989, 543 p.  
ISBN 2-87682-020-X.
- DEB85 De Baillou N., Voegel J.-C., Schmitt A.  
Adsorption of human albumin and fibrinogen onto heparin-like materials.  
I. Adsorption isotherms.  
*Colloids and Surfaces* **16**, 271-288, 1985.
- DEG94 De Gennes P.-G.  
*Les objets fragiles.*  
Plon, Paris, 1994.
- DIC90 Dickinson E.  
*The structure, dynamics and equilibrium properties of colloidal systems.*  
eds. D. M. Bloor and E. Wyn-Jones, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1990, pp. 707-727.
- DRE92 Dreyfus B.  
*L'hématologie.*  
Flammarion médecine-sciences, Paris, 1992, 1474 p.
- EVA93 Evans E.  
Microscopic-physical determinants in biological adhesion.  
*Blood cells* **19**, 401-419, 1993.
- EZZ95a Ezzeddine R.  
Modélisation et simulation du processus d'adsorption de particules colloïdales à une interface liquide/solide.  
*Th. : Phys. : Strasbourg I*, 1995, 123 p.
- EZZ95b Ezzeddine R., Schaaf P., Voegel J.-C., Senger B.  
Influence of gravity on the jamming-limit coverage for the random deposition of large spheres on one- and two-dimensional collectors.  
*Phys. Rev. E* **51**, 6286-6288, 1995.

- 
- EZZ96 Ezzeddine R., Schaaf P., Voegel J.-C., Senger B.  
Coverage fluctuation and the available line fraction for spheres deposited on a one-dimensional collector after diffusion under the influence of gravity.  
*Phys. Rev. E* **53**, 2473-2479, 1996.
- FAR96 Faraudo J., Bafaluy J.  
Irreversible adsorption of particles after diffusing in a gravitational field.  
*Phys Rev. E* **54**, 3725-3739, 1996.
- FED80a Feder J.  
Random Sequential Adsorption.  
*J. Theor. Biol.* **87**, 237-254, 1980.
- FED80b Feder J., Giaever I.  
Adsorption of ferritin.  
*J. Colloid Interface Sci.* **78**, 144-155, 1980.
- FEL68 Feller W.  
*An introduction to probability theory and its applications.*  
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
- FEN95 Feng L., Andrade J. D.  
Structure and adsorption properties of fibrinogen.  
proteins at interfaces II : fundamentals and applications.  
*ACS Symposium series* **602**, 66-79, 1995.
- FIN79 Finegold L., Donnell J.T.  
Maximum density of random placing of membrane particles.  
*Nature* **178**, 443-445, 1979.
- FLO39 Flory J.P.  
Intramolecular reaction between neighboring substituents of vinyl polymers.  
*J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1518-1521, 1939.
- GIV92 Given J.A.  
Liquid-state methods for random media : sequential adsorption.  
*Phys. Rev. E* **45**, 816-824, 1992.

- GON74 González J.J., Hemmer P.C., Høye J.S.  
Cooperative effects in random sequential polymer reactions.  
*Chem. Phys.* **3**, 228-238, 1974.
- GUY91 Guyon E. , Hulin J.-P. , Petit L.  
*Hydrodynamique physique*.  
InterEditions/ Editions du CNRS, Paris, 1991, 506 p.  
ISBN 2 7296 0255 0  
ISBN 2 222 04025 6
- HAK84 Hakim J., Cramer E., Gougero-Pocidalò M.A.  
Méthodes d'exploration des phagocytes, déficits immunitaires  
congénitaux et acquis.  
*Progrès en Hémathologie*, **5**  
Griscelli C. et Hitzig W. eds, Doin editeurs, Paris, 1984, 25-37.
- HAN69 *Handbook of chemistry and physics*.  
Ed. Weast R.C., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1969.
- HAP86 Happel J., Brenner H.  
*Low Reynolds number hydrodynamics*.  
Noordhoff international publishing, Leyden, 1986, 553 p.
- HIN86 Hinrichsen E.L., Feder J., Jøssang T.  
Geometry of random sequential adsorption.  
*J. Stat. Phys.* **44**, 793-827, 1986.
- HIR85 Hirtzel C.S., Rajagopalan R.  
*Colloidal phenomena - Advanced topics*  
Noyes publication, New-Jersey, 1985, 318 p.  
ISBN 0-8155-1011-X
- HOR95 Horaud R., Monga O.  
*Vision par ordinateur, outils fondamentaux*.  
Paris : Hermes, 2<sup>ème</sup> édition revue et augmentée, (Traité des nouvelles  
technologies, serie informatique), juin 1995, 425 p.  
ISBN 2-86601-481-2.

- HUE94 Huetz P., Schaaf P., Voegel J.-C., Ball V., Freund M., Cazenave J.-P.  
Reactivity of antigens adsorbed on solid-surfaces.  
Abst. Papers Amer. Chem. Soc. **207**, 216-COLL, 1994.
- HUE95 Huetz P., Ball V., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Exchange kinetics for a heterogeneous protein system on a solid-surface.  
*Langmuir* **11**, 3145-3152, 1995.
- ISR92 Israelachvili J.  
*Intermolecular and surface forces*.  
Second edition, Academic Press, London, 1992, 450p.
- JAM89 Jambu M.  
*Exploration informatique et statistique des données*.  
Bordas, Paris, 1989, 505 p.
- JIN93 Jin X.J., Wang N.H.L., Tarjus G., Talbot J.  
Irreversible adsorption on nonuniform surfaces : the random site model.  
*J. Phys. Chem.* **97**, 4256-4258, 1993.
- JIN94 Jin X., Talbot J., Wang N.H. L.  
Analysis of steric hindrance effects on adsorption kinetics and equilibria.  
*AIChE J.* **40**, 1685-1696, 1994.
- JUL92 Jullien R., Meakin P.  
Random sequential adsorption with restructuring in two dimensions.  
*J. Phys. A* **25**, L189-L194, 1992.
- KUI97 Kuijper P.H.M., Torres HIG., Van der Linden J.A.M., Lammers J.-M.J.,  
Sixma J.J., Zwaginga J.J., Koenderman L.  
Neutrophil adhesion to fibrinogen and fibrin under flow conditions is  
diminished by activation and L-selectin shedding.  
*Blood* **89**, 2131-2138, 1997.
- LAH95 Lahooti S., Yueh H.K., Neumann A.W.  
An image analysis strategy to study cell adhesion.  
*Colloids and Surfaces B : Biointerf.* **3**, 333-342, 1995.

- LAN67 Landau L.D., Lifchitz E.M.  
*Physique théorique : physique statistique.*  
Ed. Mir. , Moscou, Tome 5, 1967.
- LAN89 Landau L.D., Lifchitz E.M.  
*Physique théorique : Mécanique des fluides.*  
Ed. Mir., Moscou, Tome 6, 1989.
- LAV96 Lavalley P., Stoltz J.-F., Senger B., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Red blood cell adhesion on a solid / liquid interface.  
*Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **93**, 15136-15140, 1996.
- LAV97 Lavalley P., Stoltz J.-F., Senger B., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Red blood cell adhesion on a solid / liquid interface : comparison of two models.  
*Clin. Hemorheology And Microcirculation* **17**, 307-313, 1997.
- LAV98 Lavalley P.  
Adsorption de particules d'intérêt biologique à une interface Solide/liquide.  
*Th. : Bioph. : Strasbourg I*, 1995 , 204 p.
- LUT92 Lutanie E., Voegel J.-C., Schaaf P., Freund M., Cazenave J.P., Schmitt A.  
Competitive adsorption of human immunoglobulin-G and albumin -  
Consequences for structure and reactivity of the adsorbed layer.  
*Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **89**, 9890-9894, 1992.
- LUT97 Luthi P.O., Ramsden J.J., Choppard B.  
Role of diffusion in irreversible deposition.  
*Phys. Rev. E* **55**, 3111-3115, 1997.
- MAC62 Mackenzie J.K.  
Sequential filling of a line by intervals placed at random and its application to linear adsorption.  
*J. Chem. Phys.* **37**, 723-728, 1962.

- MAN95 Mann E.K., Wojtaszczyk P., Senger B., Voegel J.-C., Schaaf P.  
A paradox resolved – Apparently identical radial-distribution functions,  
different density variances.  
*Europhys. Lett.* **30**, 261-265, 1995.
- MEA92 Meakin P., Jullien R.  
Random sequential adsorption of spheres of different sizes.  
*Physica A* **187**, 475-488, 1992.
- NAJ94 Najman A., Verdy E., Patron G., Isnard F.  
*Hématologie*.  
Tome I, Edition Marketing, Paris, 1994, 463 p.  
ISBN 2-7298-4418-X
- OBE97 Oberholzer M.R., Wagner N.J., Lenhoff A.M.  
Grand-canonical Brownian dynamics simulation of colloidal adsorption.  
*J. Chem. Phys.* **107**, 9157-9167, 1997.
- ONO86 Onoda G.Y., Liniger E.G.  
Experimental determination of the random-parking limit in two  
dimensions.  
*Phys. Rev. A* **33**, 715-716, 1986.
- OST99 Ostafin M., Lavallo P., Ezzeddine R., Ogier P.-F., Stoltz J.F., Senger B.  
Adhesion probability of colloidal particles with repulsive soft interaction.  
*J. Colloid Interface Sci.* **210**, 391-396, 1999.
- PAG96 Pagonabarraga I., Wojtaszczyk P., Rubí J.M., Senger B., Voegel J.-C.,  
Schaaf P.  
Influence of hydrodynamic interactions on the ballistic deposition of  
colloidal particles on solid surfaces.  
*J. Chem. Phys.* **105**, 7815-7827, 1996.
- PAL60 Palásti I.  
On some random space filling problems.  
*Publ. Math. Inst. Hungar. Acad. Sci.* **5**, 353-360, 1960.

- RAM92 Ramsden J.J.  
Observation of anomalous diffusion of proteins near surfaces.  
*J. Phys. Chem.* **96**, 3388-3391, 1992.
- RAM93 Ramsden J.J.  
Concentration scaling of protein deposition kinetics.  
*Phys. Rev. Lett.* **71**, 295-298, 1993.
- RAM94 Ramsden J.J., Li S.-Y., Prenosil J.E., Heinzle E.  
Kinetics of adhesion and spreading of animal cells.  
*Biotechnology & Bioengineering* **43**, 939-945, 1994.
- REI95 Reiss H., Schaaf P.  
Density-fluctuations in random sequential adsorption based on mixing of configurational species.  
*Molecular Phys.* **86**, 901-906, 1995.
- REN58 Rényi A.  
On a one dimensional problem concerning random space filling.  
*Publ. Math. Inst. Hungar. Acad. Sci.* **3**, 109-126, 1958.
- RIC94 Ricci S.M., Talbot J., Schaaf P., Senger B., Voegel J.-C.  
A lattice model for the adsorption kinetics of proteins on solid surfaces.  
*J. Phys. Chem.* **98**, 4906-4912, 1994.
- ROM97 Román F.L., White J.A., Velasco S.  
Fluctuations in the random sequential adsorption of disks and parallel squares : finite size effects at low coverages.  
*J. Chem. Phys.* **106**, 4196-4203, 1997.
- RUS89 Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R.  
*Colloidal dispersion*.  
Cambridge University Press, Cambridge, 1989, 412 p.
- SCH88 Schaaf P., Reiss H.  
Random sequential adsorption of hard rods on a one dimensional continuum surface.  
*J. Phys. Chem.* **92**, 4824-4824, 1988.

- 
- SCH89a Schaaf P., Talbot J.  
Surface exclusion effects in adsorption processes.  
*J. Chem. Phys.* **91**, 4401-4409, 1989.
- SCH89b Schaaf P., Talbot J.  
Kinetics of random sequential adsorption.  
*Phys. Rev. Lett.* **62**, 175-178, 1989.
- SCH91 Schaaf P., Johnner A., Talbot J.  
Asymptotic behavior of particle deposition.  
*Phys. Rev. Lett.* **66**, 1603-1605, 1991.
- SCH95a Schaaf P., Wojtaszczyk P., Mann E.K., Senger B., Voegel J.-C., Bedeaux D.  
Fluctuation of the number of adsorbed particles analyzed by a virial expansion - Comparison between experiment and theory.  
*J. Chem. Phys.* **102**, 5077-5081, 1995.
- SCH95b Schaaf P., Wojtaszczyk P., Senger B., Voegel J.-C., Reiss H.  
Fluctuation of the number of particles adsorbed on surfaces under the influence of gravity.  
*Phys. Rev. E* **51**, 4292-4295, 1995.
- SCH96 Schaaf P., Carl P., Voegel J.-C., Mann E.K., Senger B.  
Universal behavior of the structure of assemblies of particles irreversibly deposited on solid-surfaces.  
*Phys. Rev. E* **54**, 6962-6965, 1996.
- SCH98 Schaaf P., Voegel J.-C., Senger B.  
Irreversible deposition / adsorption processes on solid surface.  
*Annales de physique Fr.* **23**, 1, 1998.
- SEN91 Senger B., Voegel J.-C., Schaaf P., Johnner A., Schmitt A., Talbot J.  
Properties of jamming configurations built up by the adsorption of Brownian particles onto solid surfaces.  
*Phys Rev. A* **44**, 6926-6928, 1991.

- 
- SEN92a Senger B., Schaaf P., Voegel J.-C., Johner A., Schmitt A., Talbot J.  
Influence of bulk diffusion on the adsorption of hard spheres on a flat surface.  
*J. Chem. Phys.* **97**, 3813-3820, 1992.
- SEN92b Senger B., Bafaluy F.J., Schaaf P., Schmitt A., Voegel J.-C.  
Configurations of adsorbed hard spheres after diffusion in a gravitational field.  
*Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **89**, 9449-9453, 1992.
- SEN93 Senger B., Ezzeddine R., Bafaluy F.J., Schaaf P., Cuisinier F. J.G.,  
Voegel J.-C.  
Influence of diffusion and gravity on the adhesion of a two component mixture of hard spheres on a flat surface.  
*J. Theor. Biol.* **163**, 457-471, 1993.
- SEN94a Senger B., Schaaf P., Voegel J.-C., Wojtaszczyk P., Reiss H.  
Fluctuation of the number of particles deposited on a flat surface by a random sequential adsorption mechanism.  
*Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **91**, 10029-10033, 1994.
- SEN94b Senger B., Schaaf P., Bafaluy F.J., Cuisinier F.J.G., Talbot J., Voegel J.-C.  
Adhesion of hard spheres under the influence of double-layer, van der Waals, and gravitational potentials at a solid liquid interface.  
*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **91**, Iss 8, 3004-3008, 1994.
- SJO90a Sjollema J.  
Direct observation of particle deposition in a parallel plate flow cell - Application to oral streptococci and polystyrene particles.  
*Th. : Biol. : Rijksuniversiteit Groningen*, 1990.
- SJO90b Sjollema J., Busscher H.J.  
Deposition of polystyrene particles in a parallel flow cell - Pair distribution functions between deposited particles.  
*Colloids and Surfaces* **47**, 337-352, 1990.

- SWE81 Swendsen R.H.  
Dynamics of random sequential adsorption.  
*Phys. Rev. A* **24**, 504-508, 1981.
- TAL92 Talbot J., Ricci S.M.  
Analytic model for a ballistic deposition process.  
*Phys. Rev. Lett.* **68**, 958-961, 1992.
- THO92 Thompson A.P., Glandt E.D.  
Low coverage kinetics of correlated sequential adsorption.  
*Phys. Rev. A* **46**, 4639-4644, 1992.
- VIG89 Vigil R.D., Ziff R.M.  
Random sequential adsorption of unoriented rectangles onto a plane.  
*J. Chem. Phys.* **91**, 2599-2602, 1989.
- VOE85 Voegel J.-C., De Baillou N., Schmitt A.  
Adsorption of human albumin and fibrinogen onto heparin-like materials.  
II. Desorption and exchange processes.  
*Colloids and Surfaces* **16**, 289-299, 1985.
- VOE89 Voegel J.-C., Behr S., Mura M.-J., Aptel J.-D., Schmitt A., Brès E.F.  
Kinetic and equilibrium aspects of human albumin adsorption onto biological apatite beads.  
*Colloids and Surfaces* **40**, 307-321, 1989.
- WAL95 Walz Y. J., Suresh L.  
Study of the sedimentation of a single particle toward a flat plane.  
*J. Chem. Phys.* **103**, 10714-10725, 1995.
- WAN96 Wang J.-S., Pandey R.B.  
Kinetics and jamming coverage in a random sequential adsorption of polymer chains.  
*Phys. Rev. Lett.* **77**, 1773-1776, 1996.
- WID63 Widom B.  
Some topics in the theory of fluids.  
*J. Chem. Phys.* **39**, 2808-2812, 1963.

- 
- WOJ93 Wojtaszczyk P., Schaaf P., Senger B., Zembala M., Voegel J.-C.  
Statistical properties of surfaces covered by large spheres.  
*J. Chem. Phys.* **99**, 7198-7208, 1993.
- WOJ95a Wojtaszczyk P.  
Propriétés statistiques d'ensembles de particules adsorbées sur une surface solide.  
*Th. : Phys. : Strasbourg I*, 1995, 120 p.
- WOJ95b Wojtaszczyk P., Mann E.K., Senger B., Voegel J.-C., Schaaf P.  
Statistical properties of surfaces covered by deposited particles.  
*J. Chem. Phys.* **103**, 8285-8295, 1995.
- WOJ97 Wojtaszczyk P., Avalos J.B., Rubi J.M.  
Kinetics of particles adsorption processes driven by diffusion.  
*Europhys. Lett.* **40**, 299-304, 1997.
- WOJ98 Wojtaszczyk P., Avalos J.B.  
Influence of hydrodynamic interactions on the kinetics of colloidal particles adsorption.  
*Phys. Rev. Lett.* **80**, 754-757, 1998.
- ZUB70 Zubov P.I., Vorobyeva T.A., Vlodayets I.N.,  
Method of preparation of monodisperse suspensions of spherical particles of melamine-formaldehyde resin.  
*Kolloid Zh.* **32**, 609-611, 1970.

# Annexe a

## Cinétique initiale du dépôt

I - Introduction	208
II - Vérification par simulation numérique	209
1) Principe de la simulation	210
2) Mise en œuvre	211
3) Lois limites correspondant à $R^* = 0$ et $R^* \gg 1$	212
4) Résultats et commentaires	212
III - Complément théorique	216
1) Cas de la diffusion brownienne pure	216
2) Cas général de la diffusion dans un champ gravitationnel	218
3) Application au cas des particules de polystyrène ( $R^* = 1.72$ )	221



## Annexe a

### Cinétique initiale du dépôt

#### I - Introduction

La procédure de normalisation du temps expérimental exposée au chapitre D repose sur l'hypothèse que le nombre total de particules,  $n_t$ , qui arrivent au voisinage de la surface est proportionnel au temps  $t$ . Alors, tant qu'aucune de ces particules ne reste piégée, le taux de recouvrement augmente aussi proportionnellement à  $t$ , étant entendu que toute particule qui entre en contact avec la surface y reste fixée.

L'hypothèse de la linéarité de  $n_t$  par rapport à  $t$  doit impérativement être vérifiée. Si sa validité n'était pas établie, la normalisation du temps expérimental visant à conduire à une relation entre temps et taux de recouvrement, comparable à celle prévue par le modèle BD, n'aurait aucun sens. En effet, on sait que, si  $R^* = 0$  (diffusion brownienne pure), le nombre de particules qui s'accumulent à une interface croît comme la racine carrée du temps et non comme le temps lui-même [AND85]. Or, en passant de  $R^* \gg 1$  à  $R^* = 0$ , l'évolution de la loi cinétique est continue. La question à laquelle il faut répondre s'énonce donc : "La valeur  $R^* = 1.72$  (plus petite valeur représentée dans nos expériences) est-elle assez grande pour que la relation  $n_t \propto t$  soit satisfaite ?"

## **II - Vérification par simulation numérique**

La manière la plus simple de vérifier la linéarité de l'augmentation du nombre de particules qui arrivent au voisinage d'une surface plane horizontale est de procéder par simulation numérique sur ordinateur. Dans tout ce qui suit, on utilise le rayon  $R$  des particules comme unité de longueur et le rapport  $R^2/D_s$  comme unité de temps, où  $D_s$  est le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein (cf. paragraphe A-II-2). Les simulations que nous avons réalisées (voir ci-dessous) portent sur des hauteurs de cellule très inférieures à la hauteur de la cellule utilisée au cours des expériences. Cette réduction est nécessaire pour éviter des temps de calcul prohibitifs. L'idée sous-jacente est de disposer de cinétiques de dépôt obtenues pour différentes combinaisons des trois variables pertinentes du processus (hauteur,  $R^*$ , temps). Ces cinétiques devront permettre de vérifier une relation théorique (cf. paragraphe II de l'annexe) qui, elle, sera appliquée à un cas expérimental (cf. paragraphe III de l'annexe).

On suppose que la surface est suffisamment peu recouverte de particules pour que celles-ci ne perturbent pas significativement la trajectoire des particules incidentes. Sachant par ailleurs que la force de gravité n'influence pas le mouvement le long des deux directions orthogonales  $Ox$  et  $Oy$  qui définissent un plan horizontal, il suffit de simuler le mouvement le long de l'axe vertical  $Oz$ , c'est-à-dire de mettre en œuvre l'équation de Langevin :

$$\Delta z' = -R^{*4} \Delta t' + \gamma_z \sqrt{2\Delta t'} \quad [a1]$$

qui donne le déplacement  $\Delta z'$  au cours d'un intervalle de temps  $\Delta t'$  en négligeant la variation du coefficient de diffusion au voisinage du plan adsorbant (cf. chapitre A). Toutes les variables figurant dans cette équation sont sans dimension;  $\gamma_z$  représente une variable aléatoire normale centrée réduite.

**1) Principe de la simulation**

On fait partir séquentiellement un nombre de particules,  $N$ , caractérisées par le paramètre  $R^*$ , d'une hauteur aléatoire  $z'_0$ , uniformément distribuée entre 0 et  $h'$  ( $= h/R$ ). Pour effectuer un pas de longueur  $\Delta z'$ , il suffit de générer un nombre aléatoire normal  $\gamma_z$  (de moyenne nulle et d'écart type égal à 1) et de calculer  $\Delta z'$  à l'aide de l'équation [a1]. La position  $z'$  qui avait été atteinte après un certain nombre de pas est alors remplacée par la nouvelle position  $z'+\Delta z'$  atteinte après le pas qui vient d'être effectué. On continue ainsi jusqu'à ce que  $z' = 0$ . Le temps de dépôt est égal à  $\Delta t'$  multiplié par le nombre de pas effectués. Quand les  $N$  particules ont ainsi été traitées, on dispose d'une suite de  $N$  temps de sédimentation. Ces temps sont alors à classer dans l'ordre croissant. Ceci permet de passer d'une simulation séquentielle à une simulation parallèle (sans pour autant exécuter concrètement cette dernière) où l'on fait abstraction de toute interaction entre elles. En effet, si les particules avaient diffusé en même temps, elles seraient nécessairement arrivées à la surface dans l'ordre chronologique. Ainsi, le rang d'un temps dans la suite croissante des temps indique le nombre de particules arrivées jusqu'à (et y compris) ce temps. L'ensemble des couples (temps, rang) définit la cinétique du processus.

Le choix du pas de calcul,  $\Delta t'$ , résulte d'un compromis entre précision des résultats et temps de calcul. La moyenne quadratique des déplacements élémentaires se déduit aisément de l'équation [a1] :

$$\langle (\Delta z')^2 \rangle = R^{*8} (\Delta t')^2 + 2\Delta t' \quad [a2]$$

La règle suivante a été adoptée : si la hauteur initiale de la particule est supérieure à son rayon, le pas  $\Delta t'$  est fixé de telle sorte que  $\sqrt{\langle (\Delta z')^2 \rangle} = 0.1$ ; dans le cas contraire  $\sqrt{\langle (\Delta z')^2 \rangle} = 0.1z'_0$ . On obtient ainsi :

$$\Delta t' = \frac{-1 + \sqrt{1 + R^{*8} \varepsilon^2}}{R^{*8}} \quad [a3]$$

où  $\varepsilon = 0.1 \min(1, z'_0)$ .

## 2) Mise en œuvre

Pour des valeurs données de  $R^*$  et de  $h'$ , la marche au hasard (à une dimension) de  $N = c'h'$  particules a été simulée (avec  $c' = 10000$  particules par unité de hauteur). Pour réduire le bruit statistique cette opération a été répétée 100 fois avec, à chaque répétition, des ensembles de nombres aléatoires  $\gamma_z$  différents, de telle sorte que ces répétitions représentent des échantillons indépendants.

A partir des 100 classements chronologiques, il est aisé de déterminer le temps moyen associé à un nombre donné de particules déposées. Par contre, si l'on veut obtenir le nombre moyen de particules arrivées après un temps donné, il faut employer un procédé un peu différent de celui suggéré en a) qui ne convient que pour un échantillon unique. On se donne une suite croissante de temps arbitraires, en l'occurrence une suite approximativement logarithmique (1, 1.5, 2, 3, 5, 7 à une puissance de 10 près). Deux valeurs successives de cette échelle constituent les bornes inférieure et supérieure d'une classe de temps. Chacun des temps (parmi les  $10^6 h'$  temps simulés dans notre exemple) est rangé dans l'une des classes ainsi définies. A la fin de cette opération, les fréquences sont cumulées en partant de la classe la plus basse (temps les plus petits). La  $i^{\text{ème}}$  classe contient donc finalement la somme des fréquences individuelles des  $i$  premières classes. Cette  $i^{\text{ème}}$  fréquence cumulée est égale au nombre de particules arrivées à la surface dans un temps inférieur ou égal à la borne supérieure de la  $i^{\text{ème}}$  classe. Pour terminer, ce nombre est normalisé par division par le nombre d'échantillons et par la concentration linéaire  $c'$ .

### 3) Lois limites correspondant à $R^* = 0$ et $R^* \gg 1$

Dans le cas de la diffusion brownienne pure ( $R^* = 0$ ), le nombre de particules,  $n_t$ , qui arrivent en  $z = 0$  en un temps inférieur ou égal à  $t$ , est donné par [AND85] :

$$n_t = 2c \left( \frac{D_s t}{\pi} \right)^{1/2} \quad [\text{a4}]$$

où  $c$  représente la concentration linéaire de la suspension (nombre de particules distribuées sur le segment  $[0, h]$  porté par l'axe  $Oz$ ). On suppose ici qu'au bout du temps  $t$  l'épuisement du réservoir n'est pas perceptible. A partir de l'équation [a4], et en utilisant les unités réduites définies au chapitre A, on exprime le nombre  $n_t$  par :

$$n_t = 2c' \left( \frac{t'}{\pi} \right)^{1/2} \quad [\text{a5}]$$

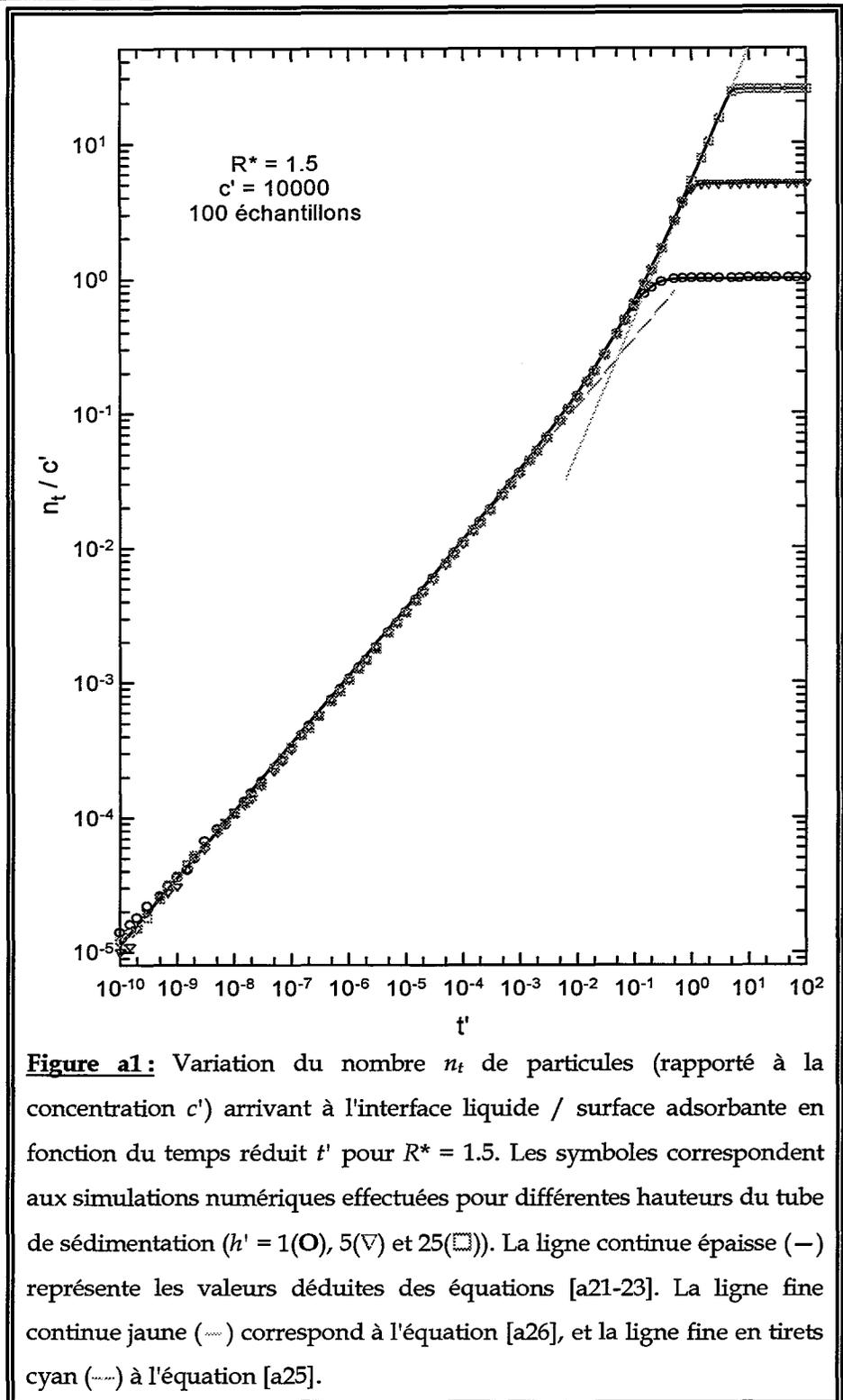
où  $c' = Rc$ . Dans le cas où  $R^* \gg 1$  (ou plus exactement  $R^{*4} \gg 1$ ), le mouvement est pratiquement déterministe. Un calcul simple montre que :

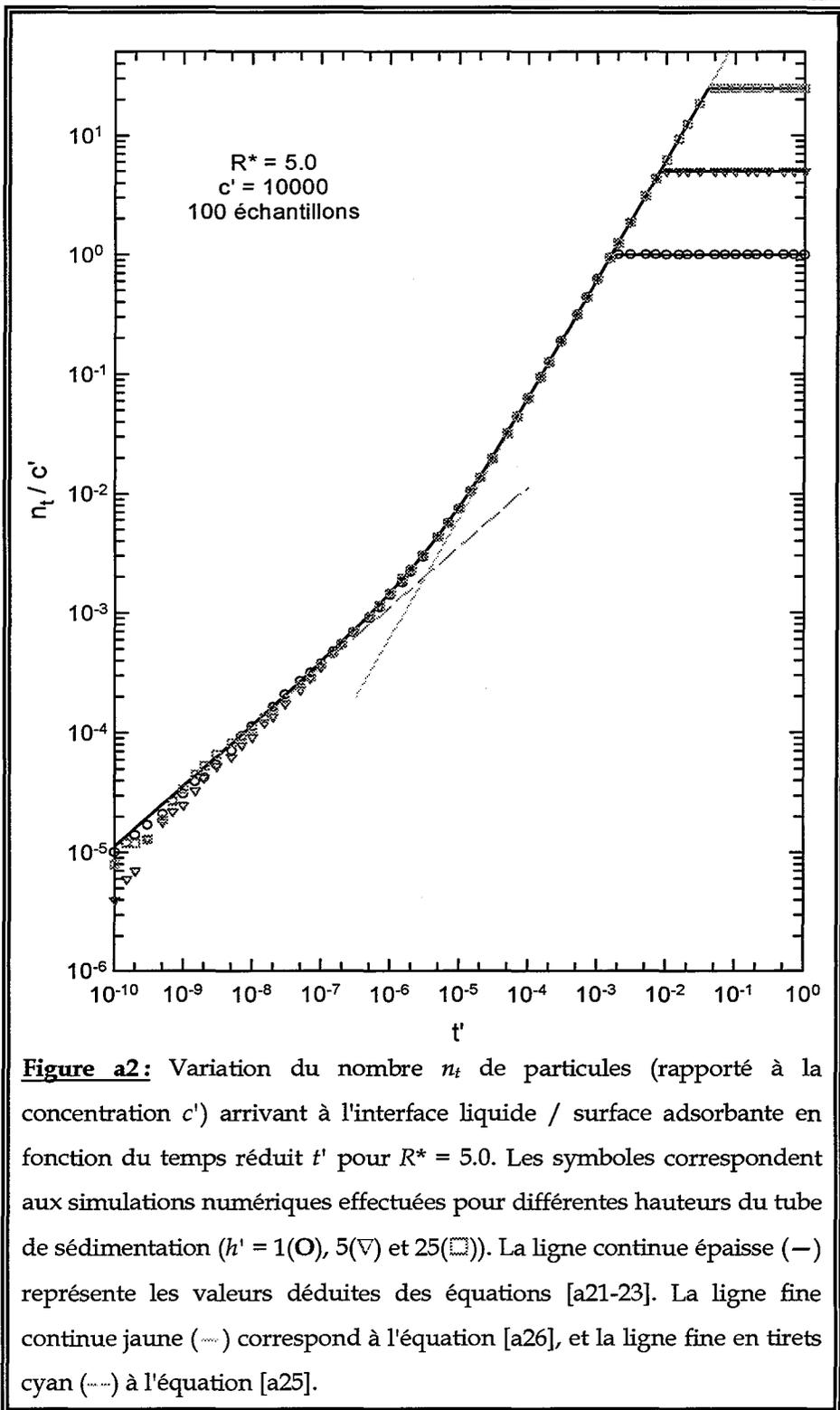
$$n_t = c' R^{*4} t' \quad [\text{a6}]$$

Nous reviendrons sur ces deux dernières équations dans la deuxième partie de cette annexe pour montrer qu'elles constituent bien les deux lois limites de la formule générale qui y sera exposée.

### 4) Résultats et commentaires

Les figures a1-2 donnent les cinétiques  $n_t/c' = f(t')$  simulées pour  $R^* = 1.5$  et 5. Pour chaque valeur de  $R^*$ , trois hauteurs  $h'$  ont été envisagées :  $h' = 1, 5$  et 25. L'usage d'échelles logarithmiques permet immédiatement de déterminer la pente des courbes, c'est-à-dire la puissance  $p$  du temps si la loi cinétique peut se mettre sous la forme  $n_t \propto t^p$ . Il faut bien noter que rien n'indique *a priori* que la loi cinétique doive s'écrire ainsi dans le cas général.





Par contre, si la représentation graphique de  $n_t/c' = f(t')$  présente des tronçons rectilignes, ceux-ci révèlent que la cinétique suit des lois de puissance  $n_t \propto t^p$  par morceaux.

Dans le cas  $R^* = 1.5$ , on observe (figure a1) un tronçon rectiligne, commun aux trois cinétiques, qui s'étend jusqu'à  $t'_1 \approx 10^{-3}$ , et présente une pente égale à  $1/2$ . La cinétique suit donc une loi en  $t'^{1/2}$  dans ce domaine, c'est-à-dire exactement ce qui est prévu pour une diffusion sous gravité nulle. On observe ensuite une zone de transition, puis un nouveau tronçon rectiligne, peu développé quand  $h' = 5$ , plus long quand  $h' = 25$ , à partir de  $t'_2 \approx 1$ . Chaque courbe converge finalement vers un plateau correspondant à l'épuisement du réservoir. Ce plateau est évidemment atteint d'autant plus tôt que la hauteur  $h'$  est petite. En ce qui concerne le deuxième tronçon rectiligne (s'il existe), il présente une pente égale à 1. En d'autres termes, la cinétique y devient linéaire ( $n_t \propto t$ ).

Qualitativement, les mêmes observations peuvent être répétées sur la figure a2 correspondant à  $R^* = 5$ . On notera cependant que le début de la zone où  $n_t/c'$  est proportionnel à  $t$  se situe approximativement à  $t'_2 = 10^{-4}$ . Plus  $R^*$  est grand, plus le régime diffusif s'évanouit tôt. Il faut néanmoins noter que même pour  $R^* = 5$  (soit un nombre de Péclet égal à  $R^{*4} = 625$ ), où la force de gravité domine largement les forces aléatoires responsables de la diffusion brownienne, il existe un domaine où la cinétique suit une loi en  $t'^{1/2}$  ( $t' < t'_1 \approx 10^{-7}$ ).

### **III - Complément théorique**

A titre de complément à la discussion sur l'hypothèse de linéarité de la cinétique initiale, nous donnons dans cette partie de l'annexe une expression analytique de la dépendance par rapport au temps du nombre de particules arrivant à la surface. Nous traitons d'abord le cas particulier  $R^* = 0$ , puis le cas général correspondant à une valeur quelconque du paramètre  $R^*$ .

#### **1) Cas de la diffusion brownienne pure**

Le cas le plus simple correspond à la diffusion brownienne en l'absence de forces déterministes. Soit une particule placée à la hauteur  $z'_0 > 0$  par rapport à un plan horizontal, au temps  $t' = 0$ . Cette particule diffuse dans un liquide semi-infini et est retirée du système si elle touche le plan (qui joue le rôle de barrière absorbante). Seule la diffusion le long de l'axe  $Oz$ , orthogonal au plan adsorbant, est à prendre en compte puisqu'il n'existe ni forces, ni barrières susceptibles de perturber les déplacements selon les directions horizontales  $Ox$  et  $Oy$ . Dans ces conditions, la probabilité pour que la particule atteigne le plan par unité de temps (flux d'adhésion) à l'instant  $t'$  est donnée par [LAN89] :

$$f^{(0)}(z'_0, t') = \frac{z'_0 e^{-z'^2_0/4t'}}{\sqrt{4\pi t'^3}} \quad [a7]$$

qui est une solution particulière de l'équation de la diffusion sans force déterministe :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t'} = \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial z'^2_0} \quad [a8]$$

où la dérivée partielle par rapport à la coordonnée spatiale porte sur la position de départ et non sur la position de la particule en cours de diffusion. Le coefficient de diffusion  $D_s$  n'apparaît pas au membre de droite de

l'équation [a8] en raison des unités de longueur et de temps que nous avons choisies.

Il découle de l'expression [a7] que la probabilité d'adhésion dans l'intervalle de temps  $[0, t']$  est donnée par :

$$P^{(0)}(z'_0, t') = \int_0^{t'} f^{(0)}(z'_0, t') dt' = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z'_0}{2\sqrt{t'}}\right) \equiv \operatorname{erfc}\left(\frac{z'_0}{2\sqrt{t'}}\right) \quad [\text{a9}]$$

où erf et erfc désignent la fonction d'erreur et la fonction d'erreur complémentaire [ABR70], respectivement, et où l'indice supérieur "0" rappelle que  $R^* = 0$ . Cette probabilité vérifie aussi l'équation [a8],  $f^{(0)}$  y étant remplacée par  $P^{(0)}$ . Par ailleurs, on peut vérifier que le temps moyen nécessaire à une particule pour atteindre le plan adsorbant est infini :

$$\langle t' \rangle = \int_0^{\infty} t' f^{(0)}(z'_0, t') dt' = \infty \quad [\text{a10}]$$

Il en va de même de la variance de la distribution  $f^{(0)}$ . Par contre, le temps  $t'_q$  correspondant à  $P^{(0)} = q$ , défini par l'équation intégrale :

$$\int_0^{t'_q} f^{(0)}(z'_0, t') dt' = q \quad [\text{a11}]$$

reste fini pour tout  $q \in [0, 1[$ .

Considérons maintenant un nombre  $N = c'h'$  de particules partant chacune d'une hauteur  $z'_0$  aléatoire et uniformément distribuée dans l'intervalle  $[0, h']$ . Le nombre  $n_t$  de particules (sans interactions mutuelles) arrivées à la surface au bout d'un temps  $t'$  s'obtient directement à partir de  $P^{(0)}(z'_0, t')$  :

$$n_t = c' \int_0^{h'} P^{(0)}(z'_0, t') dz'_0 \quad [\text{a12}]$$

soit :

$$n_t = 2c' \left(\frac{t'}{\pi}\right)^{1/2} + c' \left[ h' \operatorname{erfc}\left(\frac{h'}{2\sqrt{t'}}\right) - 2 \left(\frac{t'}{\pi}\right)^{1/2} e^{-h^2/4t'} \right] \quad [\text{a13}]$$

Si l'on fait tendre  $h'$  vers l'infini en maintenant la concentration  $c'$  constante, cette expression se simplifie et conduit à la loi cinétique déjà évoquée (équation [a4]) :

$$n_t = 2c \left( \frac{t'}{\pi} \right)^{1/2} \quad [a14]$$

## 2) Cas général de la diffusion dans un champ gravitationnel

Nous abordons maintenant le cas où le paramètre  $R^*$  (ou la vitesse de sédimentation  $v_s$ ) n'est pas nul(le). La force gravitationnelle (déterministe) impose à la particule un déplacement systématique qui se superpose au déplacement (aléatoire) traité en a) ci-dessus. L'équation de la diffusion (ou de Schmolukowski) contient alors un terme supplémentaire et s'écrit [FEL68], [AND85] :

$$\frac{\partial f(z', z'_0, t')}{\partial t'} = -R^* \frac{\partial f(z', z'_0, t')}{\partial z'} + \frac{\partial^2 f(z', z'_0, t')}{\partial z'^2} \quad [a15]$$

La résolution de cette équation n'est pas aisée [FAR96]. Elle n'est d'ailleurs pas nécessaire. Il suffit de disposer de la solution particulière qui exprime la probabilité d'adhésion par unité de temps en fonction de la hauteur de départ et du temps (comme en a)), autrement dit la solution correspondant à  $z' = 0$ . Celle-ci est donnée par [FEL68] :

$$f(z'_0, t') = \frac{z'_0 e^{-(z'_0 - R^* t')^2 / 4t'}}{\sqrt{4\pi t'^3}} \quad [a16]$$

si l'on prend la précaution de définir le coefficient de diffusion de telle sorte que la variance des déplacements élémentaires soit égale à  $2\Delta t'$  (Feller l'expression [a16] avec des coefficients numériques égaux à 2 au lieu de 4, en accord avec le coefficient  $\frac{1}{2}$  qui affecte la dérivée seconde dans son écriture de l'équation [a15]). L'expression de  $f(z'_0, t')$  diffère de celle de  $f^{(0)}(z'_0, t')$  par le terme  $-R^* t'$  qui apparaît dans l'argument de l'exponentielle. Ce terme représente la diminution d'altitude sous l'effet de la force gravitationnelle seule. Il en découle que :

$$P(z'_0, t') = \int_0^{t'} f(z'_0, t') dt' \quad [a17]$$

représente la probabilité pour une particule partant de la hauteur  $z'_0$  d'arriver à la surface en un temps inférieur ou égal à  $t'$  par diffusion et sédimentation. On peut noter que  $f$  et  $P$  vérifient l'équation de la diffusion généralisée [a15] si les dérivées au membre de droite sont prises par rapport à  $z'_0$  au lieu de  $z'$ .

Le changement de variable  $u = \frac{z'_0}{2\sqrt{t'}}$  conduit à réécrire la probabilité  $P$  sous la forme :

$$P(z'_0, t') = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{z'_0}{2\sqrt{t'}}}^{\infty} e^{-(u-R^{*4}z'_0/4u)^2} du \quad [\text{a18}]$$

A partir de cette expression, le recours à un logiciel de calcul formel (Maple V) peut être utile en vue d'explicitier  $P$  :

$$P(z'_0, t') = \frac{1}{2} e^{R^{*4}z'_0} \operatorname{erfc}\left(\frac{z'_0 + R^{*4}t'}{2\sqrt{t'}}\right) + \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z'_0 - R^{*4}t'}{2\sqrt{t'}}\right) \quad [\text{a19}]$$

Le nombre  $n_t$  s'en déduit comme précédemment par :

$$n_t = c' \int_0^{h'} P(z'_0, t') dz'_0 \quad [\text{a20}]$$

En vue d'effectuer le calcul de cette intégrale, il est utile de décomposer  $P$  en  $P_1 + P_2$ , où  $P_1$  et  $P_2$  correspondent aux deux termes de la somme du membre de droite de l'équation [a19]. L'évaluation de l'intégrale de  $P_1$ , notée  $Q_1$ , repose sur une intégration par parties, puis l'usage du logiciel de calcul formel pour achever l'intégration. On obtient ainsi :

$$Q_1 = \frac{e^{R^{*4}h'} \operatorname{erfc}\left(\frac{h' + R^{*4}t'}{2\sqrt{t'}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{h' - R^{*4}t'}{2\sqrt{t'}}\right) - 2 \operatorname{erfc}\left(\frac{R^{*4}\sqrt{t'}}{2}\right) + 2}{2R^{*4}} \quad [\text{a21}]$$

L'évaluation de l'intégrale de  $P_2$ , notée  $Q_2$ , s'obtient directement à l'aide du logiciel :

$$Q_2 = \frac{h'}{2} - \left(\frac{h' - R^{*4}t'}{2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{h' - R^{*4}t'}{2\sqrt{t'}}\right) + \frac{R^{*4}t'}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{R^{*4}\sqrt{t'}}{2}\right) - \left(\frac{t'}{\pi}\right)^{1/2} \left[ e^{-(h' - R^{*4}t')^2/4t'} - e^{-R^{*8}t'/4} \right] \quad [\text{a22}]$$

Le nombre  $n_t$  se met ainsi sous la forme :

$$n_t = c'(Q_1 + Q_2) \quad [a23]$$

Si la hauteur  $h'$  de la cellule de sédimentation tend vers l'infini, l'expression de  $n_t$  se simplifie en :

$$n_t(h' \rightarrow \infty) = c' \left\{ \frac{1}{R^{*4}} \operatorname{erf} \left( \frac{R^{*4} \sqrt{t'}}{2} \right) + \left( \frac{t'}{\pi} \right)^{1/2} e^{-R^{*8} t'/4} + \frac{R^{*4} t'}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{R^{*4} \sqrt{t'}}{2} \right) \right] \right\} \quad [a24]$$

Si la densité des particules est égale à celle du liquide ( $R^* = 0$ ), l'équation [a24] confirme la relation "classique" [a4] :

$$n_t(h' \rightarrow \infty, R^* = 0) \approx 2c' \left( \frac{t'}{\pi} \right)^{1/2} \quad [a25]$$

Il peut être également intéressant de remarquer que si le temps est très petit, plus précisément si  $R^{*4} \sqrt{t'} \ll 1$  et  $R^{*4} t' \ll 1$ , avec  $R^* > 0$ , l'équation [a24] conduit aussi à la loi limite [a25]. On met ainsi en évidence l'existence d'un intervalle de temps  $[0, t'_1]$  sur lequel la cinétique suit la loi caractéristique du dépôt en régime diffusif pur, quelle que soit la valeur de  $R^*$ . Enfin, si  $R^{*4} \gg 1$  et  $t' \gg 1/R^{*4}$ , il découle de l'équation [a24] que :

$$n_t(h' \rightarrow \infty, R^* \gg 1, t' \gg 1/R^{*4}) \approx c' R^{*4} t' \quad [a26]$$

qui coïncide avec l'équation [a5].

L'évaluation numérique de  $n_t$  a été effectuée en utilisant une approximation rationnelle de la fonction erf, exacte à  $1.5 \times 10^{-7}$  près [ABR70]. Les valeurs de la fonction erfc s'obtiennent à partir de la même approximation et de la relation  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ . Les figures a1-2 permettent de constater l'excellent accord entre les prédictions des équations [a21-23] et les simulations numériques discutées dans la première partie de cette annexe.

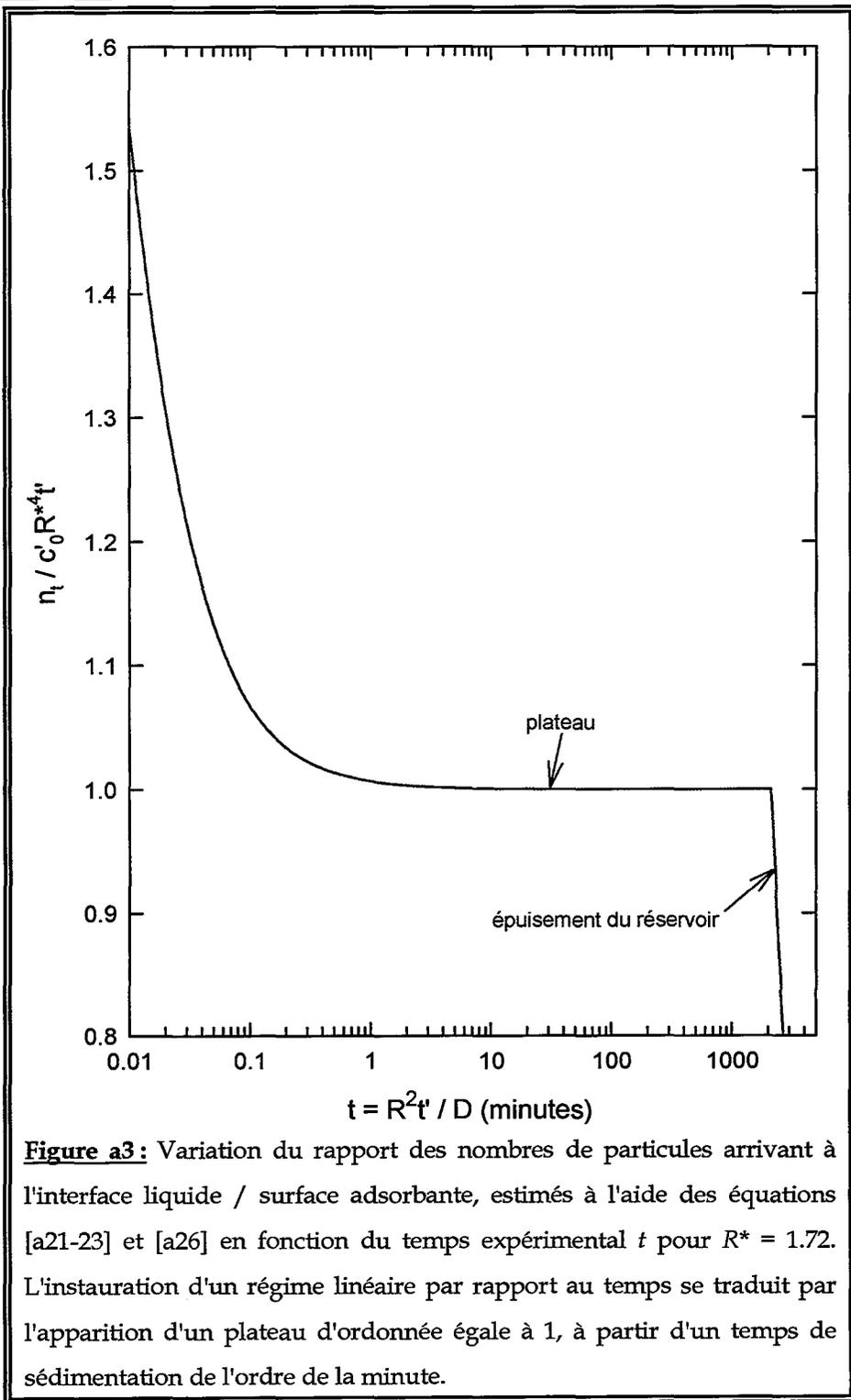
L'intérêt majeur des relations [a21-23] est de fournir une loi applicable quels que soient le temps de sédimentation et les valeurs des paramètres  $R^*$  et  $h'$ . On peut noter toutefois que, si les conditions expérimentales sont telles que le réservoir ne tend pas vers l'épuisement sur la durée de l'expérience, il est plus commode de faire appel à l'équation simplifiée [a24].

### 3) Application au cas des particules de polystyrène ( $R^* = 1.72$ )

Nous pouvons à présent utiliser les équations [a21-23] (ou l'équation [a24]) pour traiter le cas des particules de polystyrène ( $2R = 4.0 \mu\text{m}$ ), caractérisées par  $R^* = 1.72$ , et ainsi répondre à la question posée dans l'introduction de cette annexe.

Compte tenu de l'objectif, plutôt que de calculer  $n_t$ , on détermine le rapport  $n_t/c'R^{*4}t'$  afin de mettre en évidence le temps nécessaire pour atteindre le régime linéaire de la cinétique. On notera que ce rapport est indépendant de la concentration de la suspension (cf. équation [a23] ou [a24]).

Les équations [a21-23] ont été appliquées à une cellule de hauteur  $h = 72.5 \text{ mm}$ . La figure a3 donne le rapport  $n_t/c'R^{*4}t'$  en fonction du temps expérimental  $t$  obtenu à partir du temps réduit  $t'$  à l'aide de  $t = R^2t'/D_s$  (où  $D_s = 1.29 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'eau à  $27^\circ\text{C}$ ). On constate que ce rapport atteint la valeur 1 après un temps d'environ une minute. Ceci signifie que, après une minute, la cinétique de dépôt devient pratiquement indiscernable d'une loi de dépôt linéaire par rapport au temps d'observation. En outre, le calcul indique que, après ce laps de temps, 0.047% des particules a atteint la surface adsorbante, soit 230 particules pour une suspension de concentration  $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . A ce nombre de particules sur toute la surface de base du tube (aire  $\approx 22 \text{ mm}^2$ ) correspond environ 0.15 particule par image (aire  $\approx 13750 \mu\text{m}^2$ ), ou encore un taux de recouvrement de l'ordre de  $1.3 \times 10^{-4}$  donc négligeable. La méthode de normalisation des temps expérimentaux à l'aide d'une transformation linéaire (en réalité affine à cause de l'indétermination du temps zéro dans les expériences) est donc pleinement justifiée (cf. chapitre D).



**Figure a3:** Variation du rapport des nombres de particules arrivant à l'interface liquide / surface adsorbante, estimés à l'aide des équations [a21-23] et [a26] en fonction du temps expérimental  $t$  pour  $R^* = 1.72$ . L'instauration d'un régime linéaire par rapport au temps se traduit par l'apparition d'un plateau d'ordonnée égale à 1, à partir d'un temps de sédimentation de l'ordre de la minute.



# Annexe b

## Traitement d'images

I - Introduction	225
II - Seuillage : Threshold	225
1) Seuillage par borne supérieure :	226
2) Seuillage par borne inférieure :	226
3) Seuillage adaptatif :	227
III - Morphologie binaire	227
1) Notion de graphe	227
2) Erosion	228
a) Définition	228
b) Propriétés	229
c) Exemple	230
3) Dilatation	230
a) Définition	230
b) Propriétés	231
c) Exemple	231
4) Propriétés itératives	232
5) Ouverture	232
a) Définition	233
b) Propriétés	233
c) Exemple	234
6) Fermeture	234
a) Définition	235

b) Propriétés	235
c) Exemple	236
IV - Transformations basées sur le squelette	236
1) Squelette	236
a) Définition	237
b) Exemples	237
2) Centroïde	238

## Annexe b

# Traitement d'images

### **I - Introduction**

Nous exposons dans cette annexe les différentes fonctions de traitement d'images<sup>[COS89], [COC95], [HOR95], [CAS96]</sup> que nous avons utilisées pour le dépouillement de nos images expérimentales. La lecture de cette annexe n'est pas nécessaire pour la compréhension générale du travail effectué lors de cette thèse, néanmoins elle permet de mieux comprendre les possibilités offertes par le traitement d'images en détaillant l'application de ces fonctions et les bases mathématiques sur lesquelles elles reposent.

### **II - Seuillage : Threshold**

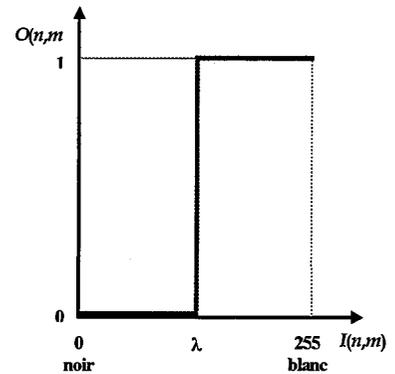
Le but de la fonction de seuillage est de transformer une image en niveaux de gris (définie avec 256 niveaux de gris lors de notre travail) en une image binaire. Nous avons utilisé cette fonction pour extraire les centres des particules dans les différentes expériences, ainsi que les graduations du micromètre lors du calibrage du microscope.

Cette fonction est usuellement utilisée lorsque dans une image en niveaux on désire isoler certaines parties de l'image correspondant à des intervalles de niveaux de gris spécifiques. Dans ce cas, l'image binaire est fixée à 1 pour l'ensemble des pixels se trouvant dans l'intervalle défini, et à 0 pour les autres pixels.

- Soit  $I(n,m)$  le niveau (situé entre 0 et 255) du pixel de coordonnée horizontale  $n$  et verticale  $m$  de l'image en niveaux de gris,
- $O(n,m)$  le niveau (situé entre 0 et 1) du pixel de coordonnées horizontales  $n$  et verticale  $m$  de l'image binaire,
- et  $\lambda$ ,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  des nombres entiers compris entre 0 et 255 correspondant aux valeurs seuils. Il existe différents types de seuillage :

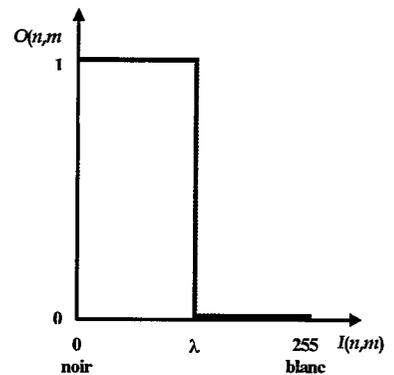
**1) Seuillage par borne supérieure :**

$$O(n,m) = \begin{cases} 1 & \text{si } I(n,m) \geq \lambda \\ 0 & \text{si } I(n,m) < \lambda \end{cases}$$



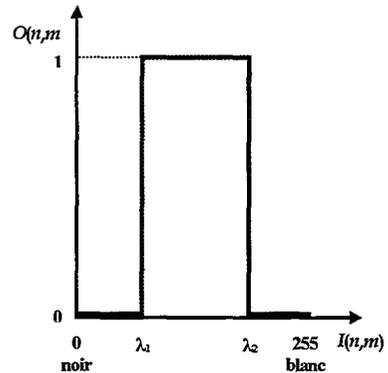
**2) Seuillage par borne inférieure :**

$$O(n,m) = \begin{cases} 1 & \text{si } I(n,m) \leq \lambda \\ 0 & \text{si } I(n,m) > \lambda \end{cases}$$



**3) Seuillage adaptatif :**

$$O(n,m) = \begin{cases} 1 & \text{si } \lambda_1 \leq I(n,m) \leq \lambda_2 \\ 0 & \text{si } I(n,m) < \lambda_1 \text{ ou } I(n,m) > \lambda_2 \end{cases}$$

**III - Morphologie binaire**

Les images obtenues après un seuillage peuvent présenter certaines irrégularités. Afin de diminuer ces dernières et lisser les images, nous avons utilisé les fonctions de morphologie binaire.

Le principe d'une transformation morphologique est basé sur le choix d'un élément mobile, aussi appelé «élément structurant», noté  $B$  et caractérisé par sa forme, sa taille et la position de son centre. Chaque objet de l'image va être comparé avec  $B$ . Ceci est réalisé en déplaçant  $B$  de telle manière que son centre touche tous les points de l'image. Pour chaque position de  $B$ , nous allons nous intéresser à l'inclusion ou à l'intersection de  $B$  avec les objets de l'image.

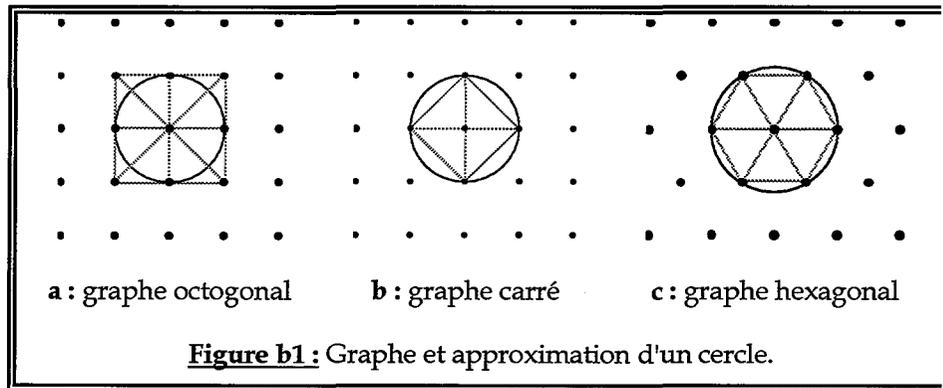
**1) Notion de graphe**

Puisqu'une image est constituée par un réseau de points répartis sur un quadrillage discret, il est nécessaire de redéfinir la notion de disque.

Sur un graphe octogonal, nous pouvons décider qu'un point a 8 voisins. Dans ce cas, un disque aura la forme d'un rectangle (figure b1a). Ce choix est arbitraire, et nous pouvons également considérer un point ayant 4 voisins. Un

disque devient alors une sorte de croix ou de losange (graphe carré) (figure b1b).

Sur un graphe hexagonal, le choix du nombre de voisins est plus facile à définir, puisqu'un point possède 6 voisins, tous à la même distance de  $c$  dernier. Le disque est alors un hexagone (figure b1c).



**Figure b1 :** Graphe et approximation d'un cercle.

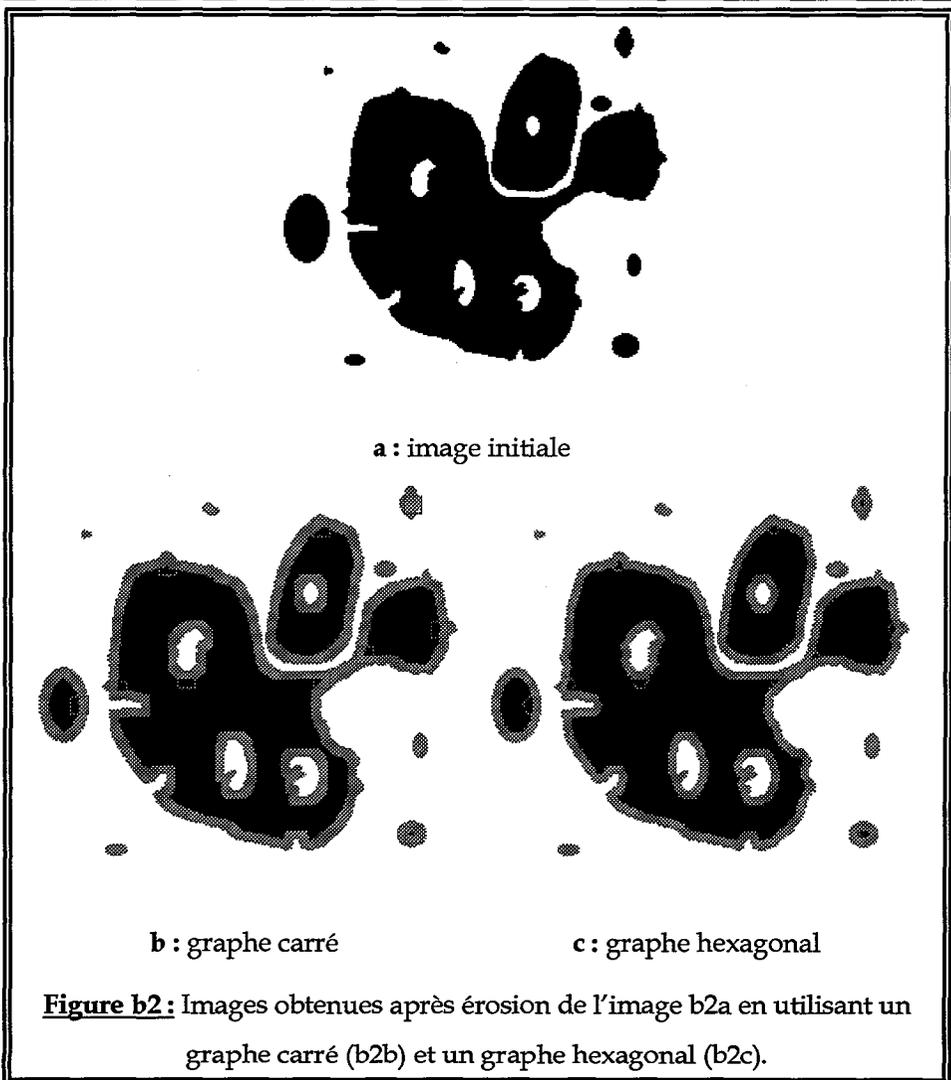
## 2) Erosion

### a) Définition

Considérons une image  $I$ . Soit  $X$  l'ensemble des pixels de  $I$  ayant une valeur 1 et  $B$  un disque pris comme élément structurant. L'érosion de  $I$  par le disque  $B$  est l'ensemble des points  $x$  tel que le disque  $B_x$  centré en  $x$  est totalement inclus dans l'ensemble des points de  $X$ .

L'érosion de  $I$  est notée  $E_B(I)$ .

$$E_B(I) = \{x : B_x \subset X\}$$



**Figure b2 :** Images obtenues après érosion de l'image b2a en utilisant un graphe carré (b2b) et un graphe hexagonal (b2c).

b) Propriétés

Une érosion élimine les points isolés et les petites particules. Elle diminue la taille des autres particules, élimine les aspérités à la frontière des objets et déconnecte certaines particules.

c) Exemple

Considérons une image binaire où tous les pixels ayant une valeur nulle ont été marqués par un point (•) pour une meilleure lisibilité (figure b3a). L'érosion de cette image par un rectangle de taille 1 est définie dans la figure b3b.

Cette érosion est réalisée en déplaçant l'élément de telle sorte que son centre occupe successivement toutes les positions de l'espace. Pour chaque position, nous appliquons le critère de l'érosion.

Les cercles ○ représentent les points qui disparaissent durant l'érosion.

```

• • • • • • • 1 •
• 1 1 • • 1 1 1 •
• 1 1 1 • 1 1 1 •
• 1 1 1 • 1 1 1 •
• 1 1 1 1 1 • • •
• 1 1 1 1 • 1 1 1
• 1 1 1 1 • 1 1 1
• 1 1 1 • • 1 1 1
• • • • • • • •

```

a: image initiale

```

• • • • • • • ○ •
• ○ ○ • • ○ ○ ○ •
• ○ ○ ○ • ○ 1 ○ •
• ○ 1 ○ ○ ○ • • •
• ○ 1 ○ ○ ○ • • •
• ○ 1 1 ○ • ○ ○ ○
• ○ 1 ○ ○ • ○ 1 ○
• ○ ○ • • ○ ○ ○
• • • • • • • •

```

b : image érodée

**Figure b3 :** Exemple d'érosion d'une image par utilisation d'un rectangle de taille 1 comme élément structurant.

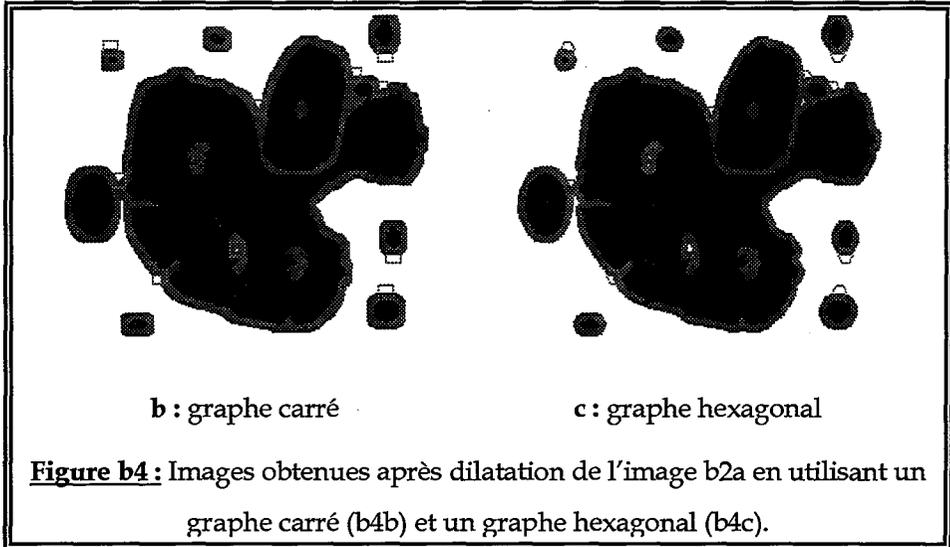
3) Dilatationa) Définition

Considérons une image  $I$ . Soit  $X$  l'ensemble des points de  $I$  ayant une valeur 1 et  $B$  un disque pris comme élément structurant. La dilatation de  $I$  par

le disque  $B$  est l'ensemble des points de  $X$  où le disque centré en  $x$  touche l'ensemble  $X$ .

La dilatation de l'image  $I$  est notée  $D_B(I)$ .

$$D_B(I) = \{x : B_x \cap X \neq \emptyset\}$$



### b) Propriétés

Une dilatation remplit de petits vides à l'intérieur des particules et des tranchées à la frontière des objets, élargit la taille des particules et peut connecter des particules voisines.

### c) Exemple

Considérons une image hexagonale (figure b5a) et le résultat de la dilatation par un hexagone de taille 1 (figure b5b). Les "1" en italique correspondent aux points qui apparaissent après dilatation.

```

. . . . . 1 .
. . . . . 1 1 .
. . 1 1 . . 1 1 .
. 1 0 1 . 1 1 . .
. . 1 1 1 1 . . .
. . 1 1 1 . 1 1 1
. . 1 1 1 . 1 1 1
. . . 1 . . . . .
. . . . . . . . .
    
```

a : image initiale

```

. . . . . 1 1 1
. 1 1 1 . 1 1 1 1
. 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 .
. 1 1 1 1 1 1 1 1
. 1 1 1 1 1 1 1 1
. 1 1 1 1 1 1 1 1
. 1 1 1 1 1 1 1 1
. . . 1 1 . . . .
    
```

b : image dilatée

**Figure b5 :** Exemple de dilatation d'une image par utilisation d'un hexagone de taille 1 comme élément structurant

#### 4) Propriétés itératives

Comme l'érosion, la dilatation peut être itérée, ce qui signifie qu'au lieu d'utiliser un élément structurant plus grand, il est souvent possible d'en prendre un plus petit et répéter l'opération.

Dilater deux fois	<pre> 1 1 1 1 1 1 1 1 1         </pre>	est équivalent	à une dilatation par	<pre> 1         </pre>
-------------------	--	----------------	----------------------	--

#### 5) Ouverture

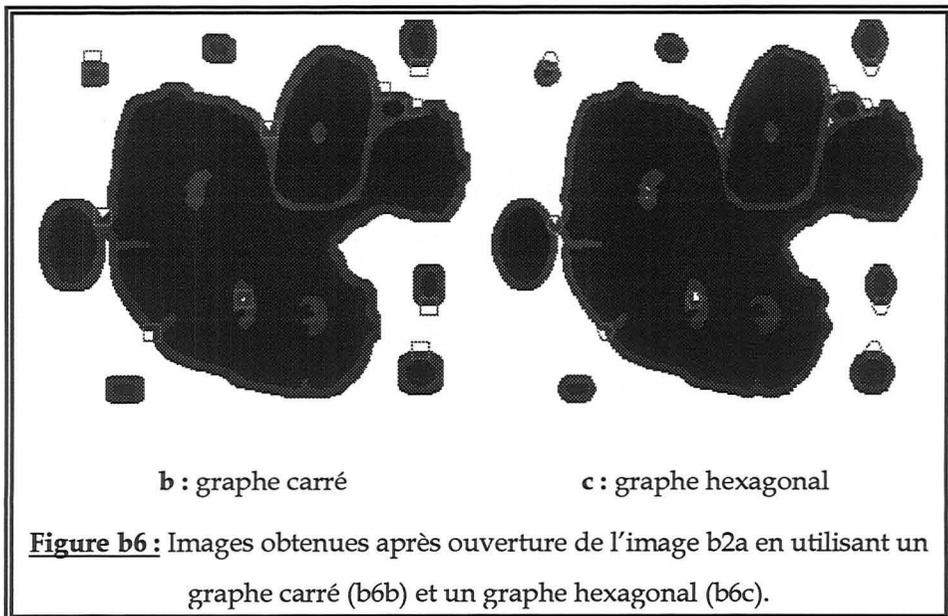
L'idée de cette transformation est d'introduire une opération qui ne détruit pas autant d'information que l'érosion. L'ouverture va éliminer des petits objets, mais va garder les plus grands avec une forme très similaire dans les images originale et finale.

Puisque l'érosion et la dilatation sont des transformations itératives, il est possible d'effectuer sur un ensemble  $X$  une érosion par un élément structurant  $B$ , puis de dilater l'ensemble érodé par le même élément structurant  $B$ .

a) Définition

Considérons une image  $I$ . Soit  $X$  l'ensemble des points de  $I$  avec une valeur 1 et un  $B$  disque pris comme élément structurant. L'ouverture de  $I$  par le disque  $B$  est la combinaison d'une érosion suivie par une dilatation de  $B$ . L'image obtenue par ouverture de  $I$  est notée  $O_B(I)$  et est définie par  $O_B(I) = D_B(E_B(I))$ .

Comme nous pouvons le voir sur la figure b6, l'ouverture est réalisée en déplaçant le disque à l'intérieur de l'objet et en éliminant toutes les parties où le disque ne peut pas être contenu.

b) Propriétés

La transformation par ouverture adoucit les contours, coupe les isthmes étroits, supprime les petites îles, les caps étroits et des petits détails à la frontière des objets.

c) Exemple

La figure b7a est identique à la figure b3a. Nous avons utilisé le même élément structurant que pour l'érosion, à savoir un rectangle de taille 1, ce qui permet de comparer les résultats des deux transformations.

```

• • • • • • • 1 •
• 1 1 • • 1 1 1 •
• 1 1 1 • 1 1 1 •
• 1 1 1 • 1 1 1 •
• 1 1 1 1 1 • • •
• 1 1 1 1 • 1 1 1
• 1 1 1 1 • 1 1 1
• 1 1 1 • • 1 1 1
• • • • • • • •

```

a: image initiale

```

• • • • • • • ○ •
• ○ ○ • • 1 1 1 •
• 1 1 1 • 1 1 1 •
• 1 1 1 • 1 1 1 •
• 1 1 1 1 ○ • • •
• 1 1 1 1 • 1 1 1
• 1 1 1 1 • 1 1 1
• 1 1 1 • • 1 1 1
• • • • • • • •

```

b : image après  
ouverture

**Figure b7:** Exemple d'ouverture d'une image par utilisation d'un rectangle de taille 1 comme élément structurant.

Dans ce cas, quand le rectangle est complètement inclus dans l'ensemble  $X$ , tous les points du rectangle sont conservés ; dans le cas de l'érosion, seul le pixel central était conservé.

Nous pouvons également constater que la plus grande des particules a été divisée en deux parties, et qu'elle a perdu ses deux pics (voir haut de la figure b7b). L'autre particule n'a pas été modifiée.

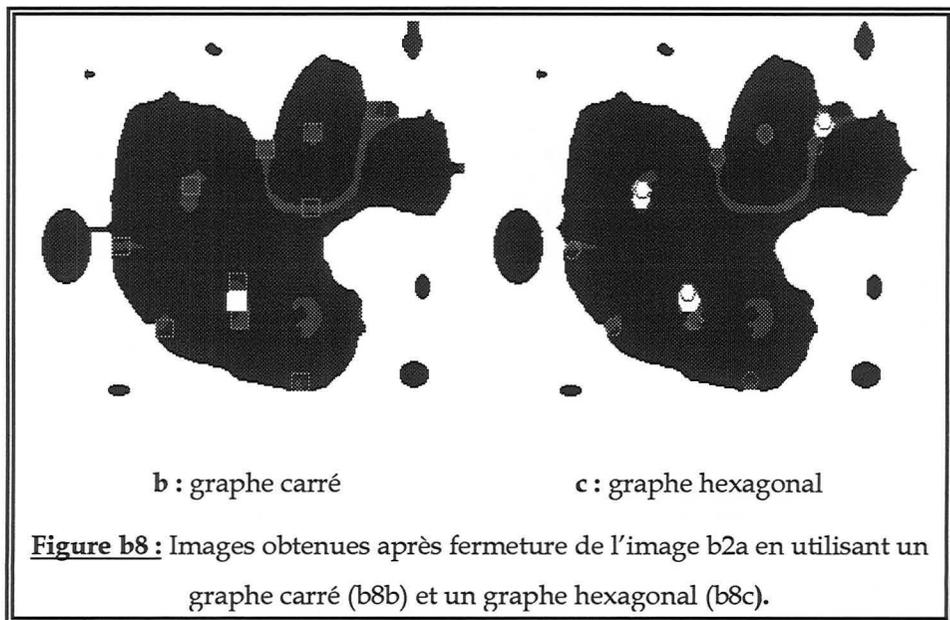
6) Fermeture

La fonction de fermeture est identique à la fonction de dilatation, mais agit de façon moins destructive en ne joignant que des particules très proches.

a) Définition

Considérons une image  $I$ . Soit  $X$  l'ensemble des points de  $I$  ayant une valeur 1 et  $B$  un disque pris comme élément structurant. Une fermeture par le disque  $B$  est une dilatation suivie par une érosion de  $B$ . L'image obtenue par fermeture de  $I$  est notée  $C_B(I)$  et est définie par :  $C_B(I) = E_B(D_B(I))$ .

Comme nous pouvons le voir dans la figure b8, une fermeture est réalisée en déplaçant le disque à l'extérieur de la particule et en remplissant tous les vides où le disque ne peut pas être contenu.

b) Propriétés

Une fermeture remplit de petits vides à l'intérieur des particules, élimine des petits détails en lissant les frontières de l'extérieur et en connectant des particules proches.

c) Exemple

La figure b9a est identique à la figure b3a. Nous avons utilisé le même élément structurant que pour la dilatation, à savoir un hexagone de taille 1, ce qui permet de comparer les résultats des deux transformations.

La fermeture a lissé les grandes particules et a connecté les deux particules de l'image.

Les deux 1 en gras italique dans le coin droit haut apparaissent, alors que les points aux bords de l'image ne peuvent pas être le centre d'un hexagone complet. Ceci correspond à ce que l'on appelle un effet de bord.

```

. . . . . . . 1 .
. . . . . . . 1 1 .
. . 1 1 . . 1 1 .
. 1 0 1 . 1 1 . .
. . 1 1 1 1 . . .
. . 1 1 1 . 1 1 1
. . 1 1 1 . 1 1 1
. . . 1 . . . . .
. . . . . . . . .

```

a : image initiale

```

. . . . . . . 1 1
. . . . . . . 1 1 1
. . 1 1 . . 1 1 .
. 1 1 1 1 1 1 . .
. . 1 1 1 1 1 1 .
. . 1 1 1 1 1 1 1
. . 1 1 1 1 1 1 1
. . . . . . . . .

```

b : image après  
fermeture

**Figure b9 :** Exemple de fermeture d'une image par utilisation d'un hexagone de taille 1 comme élément structurant.

## IV - Transformations basées sur le squelette

### 1) Squelette

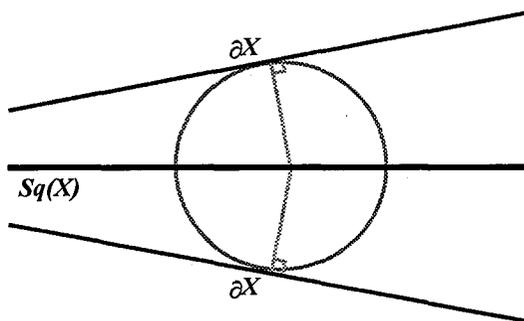
Le squelette est parfois utile pour obtenir une représentation simplifiée d'un objet dans une image, en préservant sa structure géométrique. Considérons une transformation qui est basée sur la diminution de la taille des

composants connectés jusqu'à l'obtention d'une ligne. Le résultat de cette transformation s'appelle le squelette.

Nous avons utilisé la fonction squelette afin d'obtenir le centre des graduations du micromètre lors du calibrage du microscope.

### a) Définition

Considérons un ensemble de points  $X$  et sa frontière  $\partial X$ ; un point  $s$  de  $X$  appartient au squelette de  $X$ , noté  $Sq(X)$ , si la distance euclidienne de  $s$  à  $\partial X$  est atteinte par au moins deux points distincts de  $X$ :

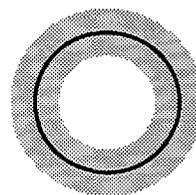
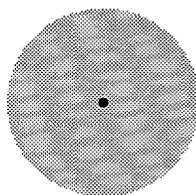
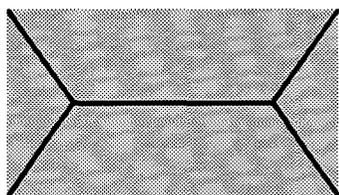


$$s \in Sq(X) \Leftrightarrow \exists y_1, y_2 \in \partial X, y_1 \neq y_2 \text{ tel que } d(s, \partial X) = d(s, y_1) = d(s, y_2)$$

Le squelette peut également être défini comme l'ensemble des centres des disques de taille maximale contenus dans  $X$ .

### b) Exemples

Les exemples suivants montrent quelques ensembles de points et leur squelette :



La forme de chaque objet est simplifiée et il est ensuite possible de réaliser des mesures telles que la longueur entre des graduations ou des objets, l'angle entre deux objets, etc.

## 2) Centroïde

Le centroïde représente la forme limite d'un squelette en ne laissant plus qu'un seul point à l'intérieur de chaque objet qui n'a pas de trou. Il ne faut pas confondre le centroïde avec un centre de gravité classique, qui peut se situer à l'extérieur d'un objet, comme par exemple pour un objet ayant une forme de fer à cheval. Toutefois, pour un objet quasi-convexe, le centroïde est très proche du centre de gravité. Dans le cas d'un objet fermé, c'est-à-dire sans trous le centroïde est un unique point et le centroïde est une courbe autour de chaque trou pour les objets ouverts.

Le centroïde est obtenu par des érosions successives réalisées avec des rotations, et ce jusqu'à l'obtention d'un point dans le cas d'une surface fermée ou d'une courbe dans le cas d'une surface ouverte.

# Annexe c



## Universal behavior of the structure of assemblies of particles irreversibly deposited on solid surfaces

P. Schaaf,<sup>1,2,\*</sup> Ph. Carl,<sup>3</sup> J.-C. Voegel,<sup>3</sup> E. K. Mann,<sup>1</sup> and B. Senger<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institut Charles Sadron, Unité de Recherches Associée n° 405 du Centre National de la Recherche Scientifique, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France*

<sup>2</sup>*Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, 1, rue Blaise Pascal, Boîte Postale 296F, 67008 Strasbourg Cedex, France*

<sup>3</sup>*Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Unité 424, Fédération de Recherche Odontologique, Université Louis Pasteur, 11, rue Humann, 67085 Strasbourg Cedex, France*

(Received 2 August 1996)

The diffusion of Brownian particles in a gravitational field and their adhesion to a horizontal plane is analyzed, from the point of view of both the Langevin and Smolukowski equations. It is shown that even when hydrodynamic interactions of the diffusing particles with the collector and the preadsorbed particles are taken into account, the structure built up by the irreversibly fixed particles and the jamming coverage are uniquely determined by one parameter  $R^*$ . This latter depends solely on the radius of the particles, their density relative to the density of the fluid, the temperature, and the acceleration of gravity. The viscosity of the fluid does not enter into this parameter. [S1063-651X(96)08312-2]

PACS number(s): 82.70.Dd, 02.50.-r, 68.10.Jy, 82.65.-i

The irreversible deposition of particles on solid surfaces has received considerable attention both from experimental and theoretical points of view. Such processes are common in sedimentation and adsorption phenomena. Due to their irreversible character, the properties of the assemblies of deposited particles cannot be described by the general laws of statistical mechanics; their description requires a different approach. In the present paper we will only be interested in adsorption/deposition processes in the absence of flow in the liquid in contact with the adsorbing surface (the collector).

By irreversible we denote processes in which, once the particle has "touched" (closely interacted with) the surface, it is irreversibly fixed on it, and can thus no longer be desorbed from the surface nor diffuse along the surface. To describe both the deposition/adsorption kinetics and the structure of an assembly of spheres formed in this way, different models have been developed. The first and most popular one is the random sequential adsorption (RSA) model which was suggested to describe the adsorption of proteins on solid surfaces [1,2]. It is defined by the following rules: (i) Particles are adsorbed randomly and sequentially on the surface. (ii) In an adsorption trial, the position of the particle is chosen randomly and uniformly over the surface. (iii) If this particle overlaps with already deposited ones, the trial is rejected and an independent one is started. Otherwise, the particle is irreversibly fixed on the surface. While this model captures the irreversible nature of the deposition process, as well as the excluded surface effects due to the deposited particles, it does not take the diffusion of the particles in the vicinity of the collector into account during the deposition process. To account for this effect, the Diffusion RSA (DRSA) model has been introduced [3,4]. In this model the

particles diffuse in the solution before reaching the surface. Once they have interacted with the surface they are, as in the RSA model, irreversibly bound on the surface. It must be noted that this model neglects hydrodynamic interactions between the diffusing particles, the deposition plane, and the already deposited spheres. It has been shown that, for all coverages different from the jamming limit, this model leads to a structure of the assembly of deposited particles which is different from its RSA counterpart. It is only in the jammed state that both models lead to a similar structure and also to the same coverage, within the statistical uncertainty attained in the numerical simulations [4].

However, experimentally, it is often the case that the particles are large and heavy enough that gravitational effects also play a role. The gravitational force was therefore introduced in the DRSA model [5-7]. Analysis of the problem of the irreversible deposition of particles under the influence of gravity, taking into account the diffusion process during the sedimentation, showed that, at a given coverage, the only parameter characterizing the structure of the assembly of deposited particles is the reduced radius  $R^*$  given by

$$R^* = R \left( \frac{4\pi\Delta\rho g}{3kT} \right)^{1/4}, \quad (1)$$

where  $R$  represents the radius of the particles;  $\Delta\rho$  the relative density, i.e., the difference in density between the particles and the surrounding liquid medium;  $g$  the acceleration of gravity; and  $kT$  the thermal energy. This parameter also characterizes the jamming limit of this system. Physically,  $R^{*4}$  can be interpreted as the work of the gravitational force necessary to change the altitude of the particle by  $R$ , expressed in units of the thermal energy  $kT$ . It should be noted that the viscosity of the surrounding medium does not enter into this dimensionless parameter. However, this result was found for the DRSA model with gravity, in which hydrody-

\*Author to whom correspondence should be addressed. Fax: (33) (0)3 88414099. Electronic address: schAAF@ics-crm.u-strasbg.fr

dynamic interactions are neglected, and might be supposed to apply only to this particular case.

The aim of this Brief Report is to give a strong argument which indicates that  $R^*$  is also the *only* parameter needed to describe both the structure at a given coverage and the jamming limit for real systems in which hydrodynamic interactions are present, with the restriction that the particles interact, aside from the hydrodynamic interactions, as hard spheres; i.e., in the equilibrium case, the system would be described by an ensemble of hard spheres. This result is of great importance because hydrodynamic interactions, are always present and, as has been demonstrated, they play an important role in the structure of the deposited particles. In fact, the DRSA model predicts that, for particles, in the absence of any gravitational force, the structure is different from its RSA counterpart. However, introducing the hydrodynamic interactions, one recovers a deposition probability, as a function of the adhesion position, which follows the RSA laws [8]. This comes from the fact that, due to the hydrodynamic interactions, the diffusion coefficient related to the movement parallel to the deposition plane decreases more slowly with the plane-particle distance than the diffusion coefficient related to the movement perpendicular to the plane. The particle can thus "randomize" its position along the plane before touching it. This is equivalent to the RSA deposition rule in which the deposition probability is uniform all over the available space.

Let us now develop the argument showing that the dimensionless radius  $R^*$  given by relation (1) also describes a system in which hydrodynamic interactions are present. To this end, consider a monodisperse system of hard spheres deposited irreversibly on a plane. This system is characterized by a given structure and by its coverage. In order to determine the deposition probability for a new incoming particle as a function of the adhesion probability, two routes can be followed: the first is based on Langevin's equation, the second on Smolukowski's equation. Both are discussed below.

(1) We can choose a random initial position for the depositing particles in a plane parallel to the deposition plane at a large distance above this plane. We can then follow the trajectory of this particle by solving, step by step, a Langevin equation with a diffusion tensor which varies with the relative position of the depositing particle with respect to the deposition plane and to the already deposited particles. Once the particle has touched the surface it is removed from it, and a new deposition trial is started independently. If such a procedure is repeated a great number of times, one obtains the deposition probability. The Langevin equation must be solved with the constraints that the particles behave like hard spheres. This is the route which has been followed in the DRSA case with gravity, taking the hydrodynamic tensor as a constant scalar given by the usual Stokes-Einstein formula:

$$D_s = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (2)$$

where  $\eta$  represents the viscosity of the medium.

When the diffusion tensor depends upon the position of the particle, the Langevin equation takes the form [9]

$$\Delta \mathbf{r} = \frac{\bar{D}\mathbf{F}}{kT} \Delta t + \nabla \cdot \bar{D} \Delta t + \Delta \mathbf{r}_B. \quad (3)$$

This vectorial equation gives the displacement of the particle during the time interval  $\Delta t$ . The three terms on the right hand side represent, respectively, the drift term, the gradient term, and the stochastic term.  $\bar{D}$  represents the diffusion tensor, which reduces to the scalar Stokes-Einstein diffusion coefficient  $D_s$ , when the particle diffuses far from walls or other particles. In that case, obviously, the gradient term vanishes. The first term on the right hand side contains the sum of all external forces acting on the particle; in the present study, this force is simply the gravitational force which is parallel and opposite to the unit vector of the  $z$  axis.

In the particular case of constant diffusion coefficient, Ezzeddine *et al.* [7] have shown that the diffusion of a spherical particle in a gravitational field is entirely determined by the reduced radius  $R^*$ , defined by Eq. (1). The same observation holds for the coverage at the jamming limit. We shall now show that this conclusion stays true even when the diffusion is a tensor instead of a scalar, i.e., in the presence of hydrodynamic variable drag forces.

Consider first the simplest case of a particle sedimenting in a liquid and approaching a free horizontal collector [10]. We have only to consider the modification of the mobility of the particle due to the presence of the plane. Following Clark, Lal, and Watson [9] (see also [11]), the diffusion tensor is written as

$$\bar{D} = D_s \begin{pmatrix} \lambda_{\parallel}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\parallel}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\perp}^{-1} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

where  $\lambda_{\parallel}$  and  $\lambda_{\perp}$  account for the effect of the wall on the diffusion of the particle parallel to it and perpendicular to it, respectively. These components are functions of the unique dimensionless variable  $z/R$ .

If we split the vectorial equation (3) into three scalar equations corresponding to the three components of the displacement vector  $\Delta \mathbf{r}$ , we obtain

$$\Delta x = \gamma_x \sqrt{2D_s \lambda_{\parallel}^{-1} \Delta t}, \quad (5a)$$

$$\Delta y = \gamma_y \sqrt{2D_s \lambda_{\parallel}^{-1} \Delta t}, \quad (5b)$$

$$\Delta z = D_s \frac{F_z \lambda_{\perp}^{-1}}{kT} \Delta t + D_s \frac{\partial \lambda_{\perp}^{-1}}{\partial z} \Delta t + \gamma_z \sqrt{2D_s \lambda_{\perp}^{-1} \Delta t}. \quad (5c)$$

The gradient term does not contribute to the  $x$  and  $y$  displacements, i.e., the displacements parallel to the adsorbing plane, since  $\lambda_{\parallel}$  depends only on  $z$  [ $(\partial \lambda_{\parallel}^{-1} / \partial x) = (\partial \lambda_{\parallel}^{-1} / \partial y) = 0$ ]. The three components of the stochastic term  $\Delta \mathbf{r}_B$  are still assumed to be normal (Gaussian) deviates, with means equal to zero [9]. They are obtained by multiplying normal deviates of zero mean and unit standard deviation,  $\gamma_x$ ,  $\gamma_y$ , and  $\gamma_z$ , by the appropriate standard deviations, that depend on  $D_s$  and the component  $\lambda_{\parallel}$  or  $\lambda_{\perp}$ . Finally, the drift term appears only in Eq. (5c), since the  $z$  axis coincides with the vertical (ascending) direction. The vertical projection of the gravitational force is  $F_z = -(4/3)\pi R^3 \Delta \rho g$ . The

minus sign accounts simply for the fact that the gravitational force pulls the particle downward, i.e., tends to reduce its altitude  $z$ . Using  $R$  as the unit of length and  $R^2/D_s$  as the unit of time, Eqs. (5a)–(5c) may be recast in the following form:

$$\Delta x' = \gamma_x \sqrt{2\lambda_{\parallel}^{-1} \Delta t'}, \quad (6a)$$

$$\Delta y' = \gamma_y \sqrt{2\lambda_{\parallel}^{-1} \Delta t'}, \quad (6b)$$

$$\Delta z' = -R^{*4} \lambda_{\perp}^{-1} \Delta t' + \frac{\partial \lambda_{\perp}^{-1}}{\partial z'} \Delta t' + \gamma_z \sqrt{2\lambda_{\perp}^{-1} \Delta t'}, \quad (6c)$$

where a primed symbol represents a dimensionless spatial or time step. These equations show that, once the time step  $\Delta t'$  is chosen, the evolution of the system is completely determined by  $R^*$ , exactly as in the case where the drag force was considered as independent of the particle position, since the tensor components  $\lambda_{\parallel}$  and  $\lambda_{\perp}$  depend only on  $z'$ .

It may be noted that if one considers the sphere-sphere interaction from the hydrodynamic point of view [12], the diffusion tensor again can be written as the product of Stokes-Einstein diffusion coefficient and a tensor whose elements depend solely on the center-to-center distance of the two spheres. Here also, the movement can be rescaled using  $R$  as the unit of length, and  $R^2/D_s$  as the unit of time.

Finally, in order to face the more complicated problem of a particle diffusing in the vicinity of a collector already partially covered by irreversibly fixed spheres, one may assume the additivity of the friction tensors [8,13]. Since the separate tensors depend only on distances that can be expressed as multiples of  $R$ , their combination is a tensor depending only on the geometry of the system, provided that  $D_s$  has been factored everywhere. Then the resulting movement and the resulting structure of the assembly of particles will display a universal behavior determined by  $R^*$  and only  $R^*$ . This depends only on the assumption of additivity for the friction tensors.

(2) The second route which can be followed is to solve the Smoluchowski equation corresponding to the diffusion sedimentation process. One takes the concentration of the particles constant at a plane parallel to the deposition surface far above it. The boundary conditions at the interface are the following: the flux is zero perpendicularly to the deposited particles (reflecting boundary conditions), and the concentration of the particles is zero at the surface (perfectly adsorbing boundary condition). By solving the steady state problem, one can calculate the adsorption flux toward the surface as a function of the adsorption position and thus evaluate the deposition probability. The Smoluchowski equation takes the form

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \bar{D} \cdot \left( \nabla P - P \frac{4\pi R^3 \Delta \rho g}{3kT} \mathbf{u}_z \right) \right], \quad (7)$$

where  $P$  is proportional to the concentration of particles at the position  $\mathbf{r}$ , and  $\bar{D}$  represents the diffusion tensor which depends also upon the position.  $\mathbf{u}_z$  represents the unit vector parallel to the gravitational field. The diffusion tensor is related to the inverse of the friction tensor by the Einstein relation

$$\bar{D} = kT(\bar{\xi})^{-1}. \quad (8)$$

Again, using the approximation of the additivity of the friction tensors, approximate formulas can be obtained for the friction tensor for the whole distance range between the diffusing particle, the fixed particles on the surface, and the deposition plane. These formulas lead to the Stokes expression when the diffusing particle is far from the surface, and include the lubrication theory for diffusing particles near the deposition plane. The interesting feature that appears out of these expressions is that the diffusion tensor can be written in the simple form

$$\bar{D} = D_s \bar{F}(\{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})/R\}), \quad (9)$$

where  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}$  represents the vector joining the position  $\mathbf{r}_i$  of the center of the particle  $i$  to the position  $\mathbf{r}$ . The tensor  $\bar{F}$  thus represents a dimensionless diffusion tensor. It can be noted that the only characteristic length entering into this problem is the particle radius  $R$ . One can then rewrite the diffusion equation (7) in a dimensionless form,

$$\frac{\partial P}{\partial t'} = \nabla' \cdot \left[ \bar{F} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{R}, \frac{\mathbf{r}}{R} \right) \cdot \left( \nabla' P - P \frac{4\pi R^4 \Delta \rho g}{3kT} \mathbf{u}_z \right) \right], \quad (10)$$

where  $\nabla'$  represents the derivative with respect to the rescaled variable  $\mathbf{r}/R$ , and  $t' = D_s t/R^2$  is the dimensionless rescaled time. The same rescaling can be done on the boundary conditions, which can be exclusively expressed in terms of the rescaled lengths due to the fact that no additional length enters the problem. Since the change in the structure due to a change in coverage can be obtained by solving Eq. (10) in steady state conditions with the appropriate boundary conditions expressed exclusively in rescaled dimensions, the only parameter that enters into the problem is the dimensionless radius  $R^*$  given by Eq. (1). Moreover, the kinetics of the process is obtained by solving Eq. (10) with the boundary conditions discussed previously. These boundary conditions thus only depend on the coverage and the structure of the interface. This latter, however, is only dependent upon the coverage and the parameter  $R^*$ , as just discussed. The deposition kinetics is then obtained by the equation

$$\frac{\partial P}{\partial t'} = \mathbf{J}'_z(z'=0), \quad (11)$$

where  $\mathbf{J}'_z(z'=0)$  corresponds to the rescaled flux to the surface at  $z'=0$ . This rescaled flux is given by

$$\mathbf{J}'_z(z'=0) = \left\langle \left\{ \bar{F} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{R}, \frac{\mathbf{r}}{R} \right) \cdot \left( \nabla' P - P R^{*4} \mathbf{u}_z \right) \right\}_{z,z'=0} \right\rangle, \quad (12)$$

where the average is taken over the entire surface, and the symbol  $\{ \}_{z,z'=0}$  means that only the  $z$  component of this vector, i.e., the component of the flux perpendicular to the surface, is taken at  $z'=0$ . The fact that the flux toward the surface can be rescaled in this way implies that the deposition kinetics is governed by two parameters: the rescaled radius  $R^*$  and the dimensionless time  $R^2/D_s$ .

The two main conclusions that arise from the above

analysis of sedimentation of Brownian particles and of their adhesion to an horizontal plane, taking into account hydrodynamic interactions with this plane and with preadsorbed particles, are (i) that the structure of the adsorbed layer, as for instance quantified by the radial distribution function, depends only on the reduced radius  $R^*$  which contains all

pertinent physical parameters; and (ii) that the kinetics of the coverage process depends on  $R^*$  and also on the ratio  $R^2/D_s$ . In other words, the viscosity of the solvent changes the time necessary to obtain a given coverage, but not the relative position of the particles at the interface between the solid and the particle suspension.

- 
- [1] J. Feder, *J. Theor. Biol.* **87**, 237 (1980).  
[2] E. L. Hinrichsen, J. Feder, and T. Jóssang, *J. Stat. Phys.* **44**, 793 (1986).  
[3] P. Schaaf, A. Johner, and J. Talbot, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1603 (1991).  
[4] B. Senger, P. Schaaf, J.-C. Voegel, A. Johner, A. Schmitt, and J. Talbot, *J. Chem. Phys.* **97**, 3813 (1992).  
[5] B. Senger, F. J. Bafaluy, P. Schaaf, A. Schmitt, and J.-C. Voegel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **89**, 9449 (1992).  
[6] B. Senger, R. Ezzeddine, F. J. Bafaluy, P. Schaaf, F. J. G. Cuisinier, and J.-C. Voegel, *J. Theor. Biol.* **163**, 457 (1993).  
[7] R. Ezzeddine, P. Schaaf, J.-C. Voegel, and B. Senger, *Phys. Rev. E* **51**, 6286 (1995).  
[8] F. J. Bafaluy, B. Senger, J.-C. Voegel, and P. Schaaf, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 623 (1993).  
[9] A. T. Clark, M. Lal, and G. M. Watson, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **83**, 179 (1987).  
[10] J. Y. Walz and L. Suresh, *J. Chem. Phys.* **103**, 10714 (1995).  
[11] J. Happel and H. Brenner, in *Low Reynolds Number Hydrodynamics*, edited by R. J. Moreau and G. AE. Oravas (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986).  
[12] D. J. Jeffrey and Y. Onishi, *J. Fluid Mech.* **139**, 261 (1984).  
[13] I. Pagonabarraga, P. Wojtaszczyk, M. Rubí, B. Senger, J.-C. Voegel, and P. Schaaf, *J. Chem. Phys.* (to be published).

# Annexe d



---

## Deposition Kinetics of Particles at a Solid Surface Governed by the Ballistic Deposition Model

---

Ph. Carl, P. Schaaf, J.-C. Voegel, J.-F. Stoltz, Z. Adamczyk, and B. Senger

Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Unité 424, Fédération de Recherche "Odontologie", Université Louis Pasteur, 11, rue Humann, 67085 Strasbourg Cedex, France, Institut Charles Sadron, Unité de Recherches Associée No. 405 du Centre National de la Recherche Scientifique, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, 1, rue Blaise Pascal, Boîte Postale 296F, 67008 Strasbourg Cedex, France, Laboratoire d'Angiohématologie-Hémorhéologie, Equipe UMR CNRS-LEMETA, Faculté de Médecine, BP 184, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy, France, and Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków, Poland

**Langmuir**<sup>®</sup>  
The ACS Journal of Surfaces and Colloids

Reprinted from  
Volume 14, Number 25, Pages 7267-7270

## Deposition Kinetics of Particles at a Solid Surface Governed by the Ballistic Deposition Model

Ph. Carl,<sup>†</sup> P. Schaaf,<sup>‡,§</sup> J.-C. Voegel,<sup>†</sup> J.-F. Stoltz,<sup>||</sup> Z. Adamczyk,<sup>⊥</sup> and B. Senger<sup>\*</sup>

*Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Unité 424, Fédération de Recherche "Odontologie", Université Louis Pasteur, 11, rue Humann, 67085 Strasbourg Cedex, France, Institut Charles Sadron, Unité de Recherches Associée No. 405 du Centre National de la Recherche Scientifique, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, 1, rue Blaise Pascal, Boîte Postale 296F, 67008 Strasbourg Cedex, France, Laboratoire d'Angiohématologie-Hémorhéologie, Equipe UMR CNRS-LEMMA, Faculté de Médecine, BP 184, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy, France, and Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków, Poland*

Received May 15, 1998. In Final Form: September 28, 1998

The deposition kinetics of polymeric microspheres (average diameter 8.742  $\mu\text{m}$ , density 1.50  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) on smooth silica plates was determined experimentally. The measurements were carried out in a sedimentation cell using a direct microscope observation technique supplemented by the image analysis. The experimental data were interpreted in terms of the ballistic deposition (BD) model, where the irreversibility of the adsorption is assumed. It was found that both deposition kinetics and the jamming coverage (determined to be  $0.60 \pm 0.02$ ) were in quantitative agreement with the BD model. Our experimental data constitute, therefore, a direct proof of the validity of this model for characterizing particle deposition processes driven by a strong gravitational force field.

### Introduction

The irreversible adsorption of particles (often referred to as deposition) on solid surfaces has received considerable attention from both an experimental and theoretical point of view. This concept has been introduced in order to account for adsorption kinetics of proteins, cells, or colloidal particles on solid/liquid interfaces. By "irreversible" one means a process in which, once a particle touches the surface, it neither desorbs from this surface nor diffuses along it. Due to this irreversible character, the equilibrium statistical mechanics concepts cannot in general be used for predicting the properties of the assemblies of deposited particles.

To describe the irreversible adsorption kinetics and the structure of particle monolayers formed in this way, various models have been developed. The most significant are those based on the random sequential adsorption (RSA)<sup>1-3</sup> concept, which is expected to describe irreversible adsorption processes of colloid particles or proteins in the absence of gravitational effects. On the other hand, the ballistic deposition (BD) model<sup>4-6</sup> is aimed to describe the irreversible deposition of particles denser than the solvent

and large enough for gravity to dominate strongly over thermal motion. Note that the two models deal with nonequilibrium statistical mechanics.

In the RSA model, the particles are deposited sequentially on the surface. The adsorption points are chosen with a uniform a priori probability. If an overlap with a preadsorbed particle is detected, the incoming particle is withdrawn and a new adsorption trial is undertaken, until the adsorption succeeds. Once adsorbed, the particle is permanently fixed in place. The system is therefore said to possess an "infinite memory". This mechanism is known to become very slow when the adsorbing surface tends to its jammed state.

The main features of the ballistic model are as follows. As in the RSA model, the particle addition occurs in a sequential way. The adsorbing particle position is chosen at random over the entire plane to be covered, with the same a priori probability in each point (in this respect the BD model does not differ from the RSA model). If no overlap with any preadsorbed particles occurs, the new particle is permanently fixed at this position ("infinite memory", as above). Otherwise, the incoming particle rolls over the preadsorbed one(s) and tries to reach the plane following the steepest descent path. If it cannot succeed, it is removed from the system and a new adsorption trial is undertaken at a new, uncorrelated random position on the plane. One important feature of this model is that at least three particles are necessary to form a trap blocking particle adsorption, in contrast to the RSA model, where a single particle is sufficient to prevent the adsorption. As a consequence, the available surface function  $\Phi(\theta)$ , which measures the average probability that a particle will adsorb when approaching a surface characterized by the coverage  $\theta$  (ratio of the area covered by  $n_a$  adsorbed particles to the area  $A$  of the collector), has a series expansion of the form  $\Phi(\theta) = 1 - B_3\theta^3 + O(\theta^4)$ , where  $B_3 = 9.949785\dots$  has been determined theoretically.<sup>6</sup> Note also that the BD model exhibits a

\* To whom correspondence should be addressed. Phone: (33) 3 88 24 33 94. Fax: (33) 3 88 24 33 99. E-mail: Bernard.Senger@medecine.u-strasbg.fr.

<sup>†</sup> Université Louis Pasteur.

<sup>‡</sup> Institut Charles Sadron.

<sup>§</sup> Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg.

<sup>||</sup> Equipe UMR CNRS-LEMMA.

<sup>⊥</sup> Polish Academy of Sciences.

(1) Feder, J. *J. Theor. Biol.* 1980, 87, 237.

(2) Hinrichsen, E. L.; Feder, J.; Jøssang, T. *J. Stat. Phys.* 1986, 44, 793.

(3) Evans, J. W. *Rev. Mod. Phys.* 1993, 65, 1281.

(4) Jullien, R.; Meakin, P. *J. Phys. A* 1992, 25, L189.

(5) Thompson, A. P.; Glandt, E. D. *Phys. Rev. A* 1992, 46, 4639.

(6) Choi, H. S.; Talbot, J.; Tarjus, G.; Viot, P. *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 9296.

much faster long-time (or asymptotic) regime than does the RSA model. Also the jamming limit coverage  $\theta(\infty)$  predicted by the BD model is significantly higher than its RSA counterpart ( $\approx 0.61$  instead of  $\approx 0.55$ ) due to the packing effect induced by the rolling mechanism.

The irreversible deposition processes of hard spheres under the influence of gravity are characterized by the dimensionless radius  $R^*$  given by<sup>7</sup>

$$R^* = R \left( \frac{4\pi\Delta\rho g}{3kT} \right)^{1/4} \quad (1)$$

where  $\Delta\rho$  is the specific density difference between the particles and the liquid,  $g$  is the acceleration due to gravity,  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature, and  $R$  is the geometrical radius of the particles. Note that  $E_g = R^{*4}$  represents the energy in  $kT$  units required to transfer a particle over a distance equal to its radius  $R$  against gravity. It was shown through the comparison of experiments and simulations that one can assume the ballistic model to be valid for  $R^* > 3$  as far as the radial distribution function and the coverage fluctuation are concerned.<sup>8-10</sup>

Most of the experimental results aimed at checking the validity of the BD model concerned the structural effects characterized in terms of the radial distribution function  $g(r)$ .<sup>8-10</sup> It is only recently that the first results concerning the deposition kinetics have been published.<sup>11</sup> It was found that the kinetics deviated slightly from that predicted by the BD model in the intermediate coverage range, that is, between 0.35 and 0.50. Similarly, the jamming coverage  $\theta(\infty)$  was found to be equal to 0.58, that is, smaller than the value of about 0.61 predicted by the BD model. This discrepancy was attributed to the electrostatic interactions among adsorbing particles.

The aim of the present work was to perform additional experimental kinetics measurements using polymeric particles of larger size so that the BD model is expected to be valid. Moreover, we chose conditions where the electrostatic interactions can be neglected, that is, where the particles behave as hard spheres. For the particles used here, the parameter  $R^*$  is equal to 6.52, that is, significantly larger than 3 and hence also larger than 3.15 and 1.26, which characterized the two types of particles employed in ref 11. For  $R^* = 6.52$ , the BD model is expected to be valid. To emphasize this point, it is even more pertinent to compare the dimensionless gravitational energy  $E_g \approx 1812$  in the present study with  $E_g \approx 98.9$  and 2.53 in ref 11. Up to now, the BD model was known to describe well the structure of configurations when  $R^* > 3$  in the absence of other deterministic forces. In the present work, we wish to show that the BD model, under the same experimental conditions, accounts also for the kinetics of deposition.

## Materials and Methods

**Experimental System.** The melamine formaldehyde particles (Polysciences Europe GmbH, Eppelheim, Germany) had the average diameter  $d = 8.742 \mu\text{m}$ , with a standard deviation of  $0.136 \mu\text{m}$  and density  $1.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . The size spectrum, however,

(7) Senger, B.; Bafaluy, F. J.; Schaaf, P.; Schmitt, A.; Voegel, J.-C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1992, 89, 9449.

(8) Wojtaszczyk, P.; Schaaf, P.; Senger, B.; Zembala, M.; Voegel, J.-C. *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 7198.

(9) Schaaf, P.; Wojtaszczyk, P.; Senger, B.; Voegel, J.-C.; Reiss, H. *Phys. Rev. E* 1996, 51, 4292.

(10) Wojtaszczyk, P.; Mann, E. K.; Senger, B.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P. *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 8285.

(11) Adamczyk, Z.; Siwek, B.; Zembala, M. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* 1996, 44, 113.

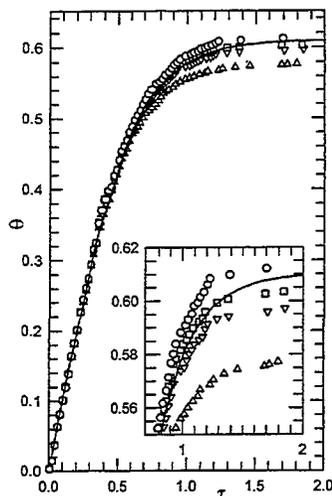
ranged from approximately 8.1 up to 9.5  $\mu\text{m}$ . The number concentration  $n_0$  of the stock suspension was  $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , determined by means of the dry weight method. The suspensions used in the experiments were obtained by diluting the stock suspension in super Q Millipore water. The concentration was simply calculated from the dilution ratio. The pH of these suspensions was adjusted to 4 by addition of hydrochloric acid. Since no salts were added, the ionic strength of these suspensions was equal to  $10^{-4} \text{ M}$ . The corresponding range  $\kappa^{-1}$  (the so-called Debye length) of the electrostatic repulsion was of the order of 0.03  $\mu\text{m}$ , or  $\kappa R \approx 144$ , which is much larger than 1. Because both  $E_g$  and  $\kappa R$  are very large, we assume that it seems reasonable to neglect the electrostatic repulsion effect.

The experimental system consists of a cell, connected to a suspension reservoir, a microscope, a CCD video camera, and a computer devoted to the image analysis. The cell used in the present work was similar to that employed previously.<sup>11</sup> It consisted of a vertical glass tube, of height 72.5 mm and internal diameter 5.3 mm. Near the top end of the tube there was a side tubing linked to a reservoir containing the particle suspension. For performing an experiment, the reservoir was first filled with the particle suspension, and the cell was then filled with this suspension by adjusting its position at a height lower than the reservoir (the inlet being on the bottom end of the tube during the filling procedure). The free end of the tube was then closed with a  $18 \times 18 \text{ mm}^2$  silica slide (Micro Cover Glass Esco 100, Erie Scientific, Portsmouth, NH), thoroughly cleaned before use as described elsewhere.<sup>8</sup> After inverting the tube, the slide, at which particle deposition occurred, was held at the bottom end by underpressure prevailing in the cell. This cell was then placed on the microscope stage to take the pictures.

An inverted optical microscope (Axiovert 100, Carl Zeiss GmbH, Jena, Germany) was used to observe particle sedimentation and adsorption. An infrared filter was inserted between the objective and the light source to reduce the heat radiation. The microscope was equipped with a CCD black and white video camera (VCB 3512P, Sanyo Electric Co. Ltd., Osaka, Japan) with 795 pixel  $\times$  596 pixel resolution, connected to a microcomputer equipped with the image processing software Visilog (Noesis, Orsay, France). The camera images were digitized by means of an analog-to-digital converter and stored in a  $256 \times 256$ -element pixel memory array of 8 bits (Matrox, Dorval, Quebec, Canada) and then stored on a hard disk for future treatment. During an experiment we used a  $\times 40$  objective and the area covered by one picture was  $A = 13\,756 \mu\text{m}^2$ . A great number of pictures, reaching 1000 per experiment, were taken automatically during the sedimentation, one picture every 5 s. The experiment was repeated six times in order to reduce the half-width of the 95%-confidence interval to less than 10% of the average coverage attained at a given time.

**Image Processing.** The first step of the image analysis consisted in a discrimination of the adsorbed particles from the background and from the particles that did not form a permanent contact with the surface. The selection procedure used here involved a single threshold level, which was determined manually by visually inspecting the resulting binary images. The coordinates of the geodesic center of the particles were then determined automatically and stored in a file for subsequent analysis. Note that due to the digitizing of the image, the coordinates of the particle centers are expressed as integer numbers of pixels (here 1 pixel corresponds to  $0.5021 \mu\text{m}$ ).

At the beginning of the deposition process (coverages below 0.30), the particles were identified without ambiguity by the commercial software. However, as the sedimentation proceeded, groups of particles at the surface appeared, forming "traps". Particles falling into such a trap were prevented from adherence at the surface, since the probability to escape from the trap was negligible over the duration of the experiment. Although such particles did not touch the surface, they could erroneously be treated by the image-processing software as adsorbed, which would lead to an overestimation of the coverage and hence of the deposition kinetics. Simultaneously, however, particles located in the second layer can also mask particles deposited in the first layer. This would lead to an underestimation of the coverage and hence of the deposition kinetics. For both reasons particles



**Figure 1.** Evolution of the coverage  $\theta$  as a function of the normalized time  $\tau$  (eqs 2 and 3) for particles of diameter  $d = 8.742 \mu\text{m}$ . The sets of points correspond to the experimental data for which different exclusion radii were attributed to the particles: 16 ( $\circ$ ), 17 ( $\square$ ), 18 ( $\nabla$ ), and 19 ( $\triangle$ ) pixels. Note that only one point in two is shown for  $\tau < 1.5$  for the sake of clarity. The continuous line represents the kinetics derived from the BD model. The inset shows a magnification of the long-time behavior.

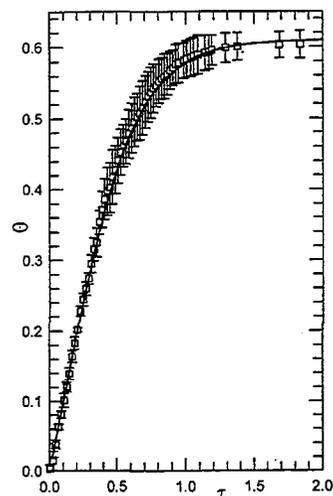
that were not in direct contact with the adsorbing surface had to be located and eliminated from the particle-counting process.

To solve this problem efficiently, we developed computer software aimed at a precise analysis of the pictures. In practice, each new adsorbing particle detected on a picture was taken as a reference particle. If the center of at least one former particle was included in the exclusion disk centered on the new particle, this latter was virtually discarded because it must have overlapped with previously adsorbed particles. The number of rejections depended on the value of the exclusion radius.

Another complication may originate from the polydispersity of the suspension.<sup>12</sup> Four estimations of the kinetics were done on the basis of the same series of pictures, assuming four particle diameters and hence four exclusion radii (see the four series of symbols in Figure 1), chosen to scan the entire width of their size spectrum. Nevertheless, the coverage was always derived from the number of particles on the basis of the mean diameter of the particles indicated by the manufacturer, that is,  $8.742 \mu\text{m}$ .

**Ballistic Deposition Model Simulation.** Our experimental kinetic data were interpreted in terms of numerical simulations performed according to the BD model<sup>4-6</sup> briefly described in the Introduction. Details on the simulation performed using this algorithm were given elsewhere.<sup>13</sup>

To estimate the jamming limit, we covered 100 surfaces of area  $A = 100d \times 100d$  by simulating 26 000 attempts to deposit spherical particles of diameter  $d = 1$  unit of length on each surface. The ratio of the projected sphere area to the adsorbing surface area was approximately equal to  $7.85 \times 10^{-5}$ . These simulations led to a final coverage of 0.6091 with a sample standard deviation of 0.0017. This value is slightly lower than former estimations of the jamming limit coverage  $[\theta(\infty) \approx 0.6105]$ ,<sup>4</sup> since we did not explore the very-long-time regime. The simulation of the kinetics was repeated on 100 individual surfaces of area  $20d \times 20d$ . Our results showed a difference of less than 0.002 in  $\theta$  between kinetics performed on  $20d \times 20d$  and  $100d \times 100d$  areas. This indicated that finite size effects were negligible. The dimensionless



**Figure 2.** Evolution of the coverage  $\theta$  as a function of the normalized time  $\tau$  (eqs 2 and 3) for particles of diameter  $d = 8.742 \mu\text{m}$ . The experimental points correspond to an exclusion radius of 17 pixels ( $\square$ ), with error bars representing 95% confidence intervals. Note that only one point in two is shown for  $\tau < 1.5$  for the sake of clarity. The continuous line represents the kinetics derived from the BD model.

adsorption time  $\tau$  corresponding to  $n_t$  adsorption trials was defined as usual by

$$\tau = n_t \frac{\pi R^2}{A} \quad (1)$$

where  $\pi R^2/A$  defines the time increment corresponding to each adsorption trial.

**Comparison with Experiments.** Since the sedimentation velocity  $v_s$  is assumed to be constant and the particles are assumed to be uniformly distributed in the sedimentation cell, the number of trials in this experiment, where  $R^*$  is large, is given by  $n_t = Av_s n_b t$ . Inserting  $n_t$  into eq 2 leads to the strictly equivalent relation

$$\tau = \pi R^2 v_s n_b t = \frac{t}{t_{ch}} \quad (2)$$

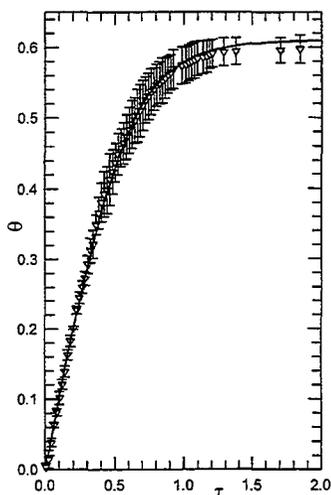
where  $t$  is the experimental time and  $(\pi R^2 v_s n_b)^{-1}$  defines the characteristic time  $t_{ch}$ .<sup>11</sup>

It may be noted that in order to use eq 3  $R$ ,  $v_s$ , and  $n_b$  should be known precisely for each experiment. To avoid this constraint we used in the present work an alternative procedure for defining  $\tau$ . At the beginning of the process, that is, when the adsorbent surface is empty, each adsorption trial is successful. This means that, as long as no particle is trapped, the number  $n_a$  of adsorbed particles is equal to the number  $n_t$  of trials. Using the definition of  $\theta$  (see above) and eq 2 leads then immediately to  $\theta = \tau$ . Thus for each value of the exclusion radius, in each of the experiments performed, the experimental kinetic data were transformed to a dimensionless time scale such that  $\theta = \tau$  at the beginning of the process, provided that  $R^*$  is large enough. This procedure permitted an easy comparison of various experiments correcting the differences of the bulk concentrations due to the experimental procedure, and allowed a direct comparison of the experimental data with the BD model predictions.

Figure 1 shows the adsorption kinetics  $\theta = f(\tau)$  for the melamin particles. As mentioned above, four different exclusion radii were attributed to the particles for the analysis of the data. The experimental points correspond to the average of six independent experiments. The deposition kinetics, for the exclusion radii 17 and 18 pixels (the nearest integers to  $8.742/0.5021 = 17.4$ )

(12) Adamczyk, Z.; Siwek, B.; Zembala, M.; Weronki, P. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 185, 236.

(13) Pagonabarraga, I.; Wojtaszczyk, P.; Rubi, M.; Senger, B.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P. *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 7815.



**Figure 3.** Same as Figure 2, except that the exclusion radius corresponds to 18 pixels ( $\nabla$ ).

with an error bar indicating the 95% confidence interval on each point, as derived from the six experiments that were performed, is also given (Figures 2 and 3, respectively). As can be seen, the experimental data over the entire range of time are in good agreement with the predictions of the BD model. This means that this model reflects well the deposition process of dense

particles at the surface. Thus, the BD model not only describes correctly the radial distribution function and the coverage fluctuation<sup>8-10</sup> but also applies when the kinetic aspects are considered. From these experimental data, it also comes out that, even at high coverages, the building up of a multilayer does not influence appreciably the deposition kinetics on the adsorption surface. Although this result may be somehow surprising, it shows the validity of the BD model even at high coverages and validates the numerous theoretical and simulation studies devoted to it.

In conclusion, the precise experiments performed for dense polymeric microspheres characterized by  $R^* = 6.52$  showed that both the deposition kinetics and the jamming coverage were in quantitative agreement with the BD model. Our experimental data constitute therefore a direct experimental proof of the validity of this model for characterizing particle deposition processes under a strong gravitational force. Although the experiments were performed for large particles, it can be postulated that the BD model is valid for smaller particles (colloids), provided that the value of  $R^*$  characterizing the particles is large and that the Debye length is small compared to the particle size. However, for determining the limiting value of the  $R^*$  parameter, for which the BD model becomes valid as far as the kinetics is concerned, additional experiments are needed.

**Acknowledgment.** The authors are indebted to M. Zembala and B. Siwek for helpful discussions. Ph.C. and Z.A. thank the Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie (France), and P.S. thanks the Institut Universitaire de France for financial support.

LA980582M

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur JOHNERA, Chargé de recherche, Institut Sachon, Strasbourg,

Monsieur RAMSEN J.J., Professeur, Department of Biophysical Chemistry, Bale, Suisse,

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur CARL Philippe**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude expérimentale et modélisation de la cinétique d'adhésion de particules  
colloïdes d'intérêt biologique aux interfaces solide/liquide".

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : "GENIE BIOLOGIQUE"

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre le, 23 juin 1999

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY







---

**RESUME : Etude expérimentale et modélisation de la cinétique d'adhésion de particules colloïdales d'intérêt biologique aux interfaces solide/liquide**

Ce mémoire porte sur l'étude de la cinétique d'adhésion de particules colloïdales de synthèse et de cellules biologiques à une surface solide après sédimentation dans un liquide. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une cellule de diffusion placée sous un microscope optique connecté à une caméra permettant des prises de vue à fréquence constante de la surface en cours de recouvrement. Un algorithme d'analyse des images, capable de décompter sans ambiguïté les particules adhérant à la surface, a été mis au point en vue de déterminer précisément la cinétique du processus d'adhésion irréversible des particules sur la surface adsorbante.

Quatre types de particules de synthèse, qui se distinguent entre elles, soit par leurs diamètres, soit par leurs densités, ont été utilisés. L'effet relatif de la sédimentation sous l'effet de la pesanteur par rapport à la diffusion brownienne est quantifié par le paramètre sans dimension  $R^*$ .

Les cinétiques mesurées ont été comparées aux prévisions de différents modèles. Cette confrontation révèle la validité du modèle de dépôt balistique (hypothèse d'une gravité d'intensité infinie) pour des particules caractérisées par une valeur élevée de  $R^*$ . A mesure que la valeur de  $R^*$  diminue, la cinétique expérimentale s'écarte de celle prévue par ce modèle. Une approche originale, qui tient compte de la diffusion des particules dans un champ gravitationnel d'intensité finie et de la formation d'une multicouche, permet de mieux expliquer l'allure des cinétiques expérimentales. La région asymptotique, donc le taux de recouvrement à saturation, sont également influencés par la répulsion électrostatique mutuelle des particules.

La méthodologie développée pour les particules de synthèse a été appliquée à l'étude du dépôt de polynucléaires neutrophiles (PNN). Il ressort des observations que leur cinétique d'adhésion est pratiquement identique à celle de particules de synthèse caractérisées par la même valeur de  $R^*$ .

---

**ABSTRACT : Experimental study and modelling of the adhesion kinetics of colloidal particles of biological interest at solid/liquid interfaces**

This dissertation deals with the adhesion kinetics of synthetic colloidal particles and biological cells at a solid surface after sedimentation in a liquid. The experiments were carried out by means of a sedimentation cell observed with an optical microscope connected to a camera allowing to take images of the adsorbing surface at a constant frequency. An image analysis algorithm, capable of counting without ambiguity the particles adhering to the surface, was elaborated to determine precisely the kinetics of the irreversible adhesion of the particles on the adsorbing surface.

Four types of synthetic particles, differing either by their diameters or by their densities, were used. The relative effect of the sedimentation under the influence of the gravity with respect to the Brownian diffusion is quantified by the dimensionless parameter  $R^*$ .

The measured kinetics were compared to the predictions of various models. This confrontation reveals the validity of the ballistic deposition model (where an infinitely intense gravity is assumed) for particles characterised by a high value of  $R^*$ . As the value of  $R^*$  decreases, the adhesion kinetics deviates from that predicted by this model. An original approach, which accounts for the diffusion in a gravitational field of finite intensity and the formation of a multilayer, leads to a better reproduction of the experimental kinetics. The asymptotic domain, hence the jamming limit coverage, are also influenced by the mutual electrostatic repulsion of the particles.

The methodology developed for the synthetic particles has been applied to the study of the deposition of polymorphonuclear leukocytes (PMN). It comes out from the observations that their irreversible adhesion kinetics is practically identical to that of synthetic particles characterised by the same value of  $R^*$ .

---

**DISCIPLINE :** Génie Biologique.**MOTS CLES :** Colloïde, Particule, Polynucléaire neutrophile, Surface, Adhésion, Adsorption, Sédimentation, Cinétique, Expérience, Traitement d'images, Modélisation.

---

**LABORATOIRE :** INSERM Unité 424, Fédération de Recherches "Odontologie"  
11, rue Humann, 67085 STRASBOURG Cedex, France.

---

