



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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136020000

93INPL 024 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques

(M) 1993 RODIER, E.

THESE
présentée à
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'INPL

par
Élisabeth RODIER
Ingénieur E.N.S.I.C.



LE PASSAGE ET LA RÉTENTION
DE PARTICULES COLLOIDALES
DANS UN MILIEU POREUX.

soutenue publiquement le 15 février 1993 devant la commission d'examen :

Président : D. TONDEUR
Rapporteurs : P. AIMAR
G. CHAUVETEAU
Examineurs : J. GREGORY
J.P. HULIN
D. LECLERC
J.A. DODDS

- AVANT - PROPOS -

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - LSGC, UP CNRS 6811 -, au sein de l'équipe Génie des Séparations en Milieu Poreux - GSMP -.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.A.Dodds, Directeur de Recherches au CNRS, qui a bien voulu diriger ce travail de thèse. Son expérience et ses conseils avisés m'ont permis de mener à bien l'ensemble de ces recherches.

Mes remerciements vont également à Monsieur D.Tondeur, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du LSGC, qui me fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs P.Aimar, Directeur de Recherches CNRS à l'université P.Sabatier à Toulouse, et G.Chauveteau, Directeur de Recherches associé CNRS à l'IFP à Reuil-Malmaison, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Monsieur G.Chauveteau pour les discussions toujours fructueuses que nous avons pu avoir.

Parmi les membres du jury, je suis heureuse de compter Messieurs D.Leclerc, Professeur à l'UIT de Génie Chimique à Nancy, J. Gregory, Professeur à University College à Londres et J.P. Hulin, Directeur de Recherches CNRS à l'ESPCI à Paris. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements, en particulier Monsieur J.Gregory qui m'a accueilli au sein de son laboratoire pour une durée d'un mois.

J'aurai enfin une pensée pour tous mes amis du laboratoire et, plus particulièrement, pour les membres de l'équipe GSMP qui m'ont apporté leur soutien dans la réalisation de ce travail. Je les en remercie chaleureusement.

- SOMMAIRE -

I - Introduction	1
II - Bibliographie-Etude théorique générale	6
1-La double couche électrochimique	
<i>a - Représentation de l'interface liquide/solide</i>	
♦ - Origine de la charge de surface	
♦ - Modèles de double -couche	8
<i>b - Caractérisation de l'interface liquide/solide</i>	12
♦ - Détermination de la charge de surface	
♦ - Détermination du potentiel zêta	
2-Forces d'interaction particules colloïdales/surface collectrice	14
<i>a - Nature des forces colloïdales</i>	
♦ - Force de Van der Waals	
♦ - Interaction de double couche	15
♦ - Théorie DLVO	17
♦ - Forces d'hydratation	19
♦ - Forces hydrophobes	20
♦ - Répulsion stérique	21
<i>b - Rôle de l'hydrodynamique</i>	21
♦ - Modèles d'écoulement	
• - Résolution des équations de Navier-Stokes	
pour un collecteur sphérique dans un flux uniforme	22
• - Modèle de Happel	23
• - Modèle de Kozeny	24
♦ - Influence de l'écoulement sur une particule	
proche d'un collecteur	25
• - Forces agissant sur la particule	
• - Diffusions et vitesses de la particule	27
• - Bilan de forces agissant sur la particule	29
3 - Transfert et déposition de particules colloïdales	
dans un milieu poreux	33
<i>a - Théories macroscopiques</i>	35
♦ - Coefficient de filtration	
♦ - Théorie du transfert de masse	
<i>b - Analyse de trajectoire d'une particule</i>	38

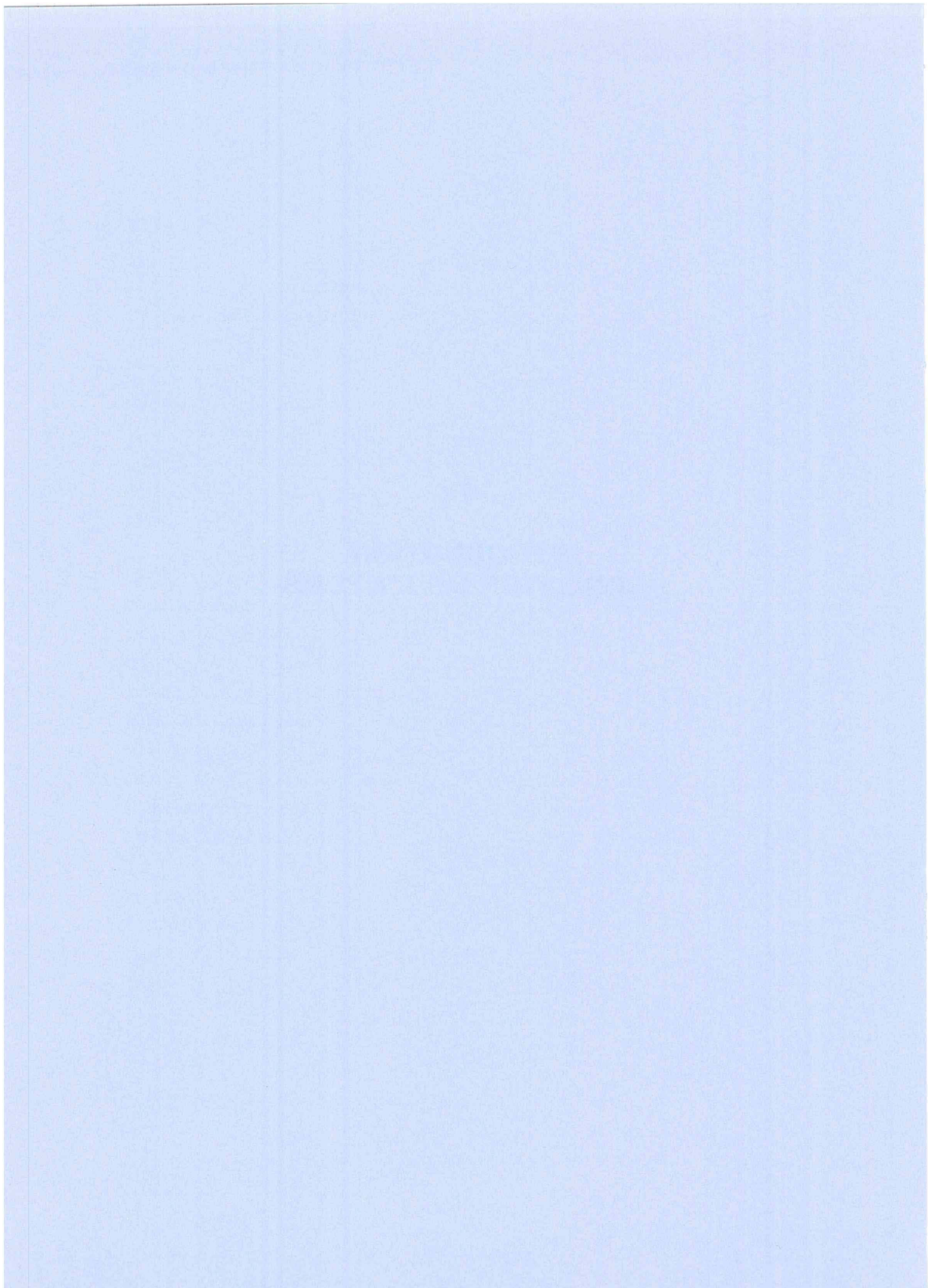
<i>c- Méthodes Eulériennes</i>	40
♦ - Equation de Convection-Diffusion	
♦ - Modèle du 'puits parfait'	
♦ - Condition de non-pénétration	43
<i>d- Autres théories</i>	44
♦ - Étude thermodynamique de l'adhésion	
♦ - Rétention dans des zones stagnantes	
<i>e - Bibliographie expérimentale</i>	45
III - Matériaux utilisés	48
1- Colloïdes modèles	
<i>a - Mode de préparation</i>	
<i>b - Caractéristiques des latex utilisés</i>	49
2 - Milieu poreux	51
<i>a - Milieu poreux modèle : billes de verre</i>	
<i>b - Autres milieux poreux utilisés</i>	53
3 - Solutions utilisées	54
IV - Mesures de potentiels zêta	55
1- Approche théorique	
<i>a - Electrophorèse</i>	56
<i>b- Courant d'écoulement</i>	59
2 - Mesures expérimentales	63
<i>a- Mesures de mobilités électrophorétiques</i>	
♦ - Mise en oeuvre	
♦ - Suspensions de latex utilisées	66
♦ - Résultats	66
♦ - Discussion	69
<i>b- Courant d'écoulement</i>	72
♦ - Mise en oeuvre	
♦ - Billes de verre	75
♦ - Carbure de silicium	76
♦ - Discussion	78
V - Étude expérimentale du passage et de la rétention de particules colloïdales dans un milieu poreux.	81
1- expérience en système fermé	82
<i>a - Mise en oeuvre</i>	
<i>b- Conditions répulsives</i>	

- système latex billes de verre/latex	83
◆ - Paramètres expérimentaux	
◆ - Résultats	84
◆ - Discussion des résultats	86
<i>c- Conditions attractives</i>	
- système aluminellatex	90
◆ - Paramètres expérimentaux	
◆ - Résultats	90
◆ - Discussion des résultats	92
2- Injections-impulsions	93
<i>a - Mise en oeuvre</i>	
◆ - Équipement	
◆ - Méthode expérimentale	97
◆ - Détermination de paramètres caractéristiques	
du milieu poreux et de l'écoulement	100
• - DTS	
• - Évaluation de la dispersion axiale	104
• - Nombres adimensionnels caractéristiques	109
<i>b- Résultats</i>	110
<i>c- Discussion des résultats</i>	115
◆ - Profils d'interaction de surface	
◆ - Importance relative des forces d'interaction	120
◆ - Influence des divers paramètres considérés	123
◆ - Interprétation en terme de coefficient	
de transfert de matière	126
◆ - Interprétation en terme d'efficacité de collision	134
◆ - Conclusion	137
3- Injections-échelons	139
<i>a - Mise en oeuvre</i>	
◆ - Équipement	
◆ - Méthode expérimentale	140
◆ - Paramètres caractéristiques	
du milieu poreux et de l'écoulement	143
<i>b- Résultats</i>	144
<i>c- Discussion des résultats</i>	159
◆ - Effet des différents paramètres	
◆ - Interprétation en terme de coefficient	
de transfert de matière	161
• - Modèle théorique	

• - Comparaison modèle/expérience	163
4- Tentative de visualisation de dépôts de latex	
sur les billes de verre au terme d'une injection échelon	172
<i>a - Mise en oeuvre</i>	
<i>b - Résultats</i>	172
<i>c- Discussion des résultats</i>	180
VI - Conclusion et perspectives	183
Nomenclature	186
Bibliographie	192

- I -

**INTRODUCTION
SITUATION DE L'ÉTUDE**



I - Situation de l'étude

L'étude des colloïdes en tant que domaine de recherche à part entière débuta en 1861 avec T.Graham qui, le premier, distingua les solutions colloïdales des solutions moléculaires grâce à la différence de leur vitesse de diffusion au travers d'une membrane poreuse. Le développement théorique des forces intermoléculaires, la connaissance des solutions électrolytiques et du comportement des polymères ont été primordiaux dans la compréhension des systèmes colloïdaux. Aujourd'hui, l'importance des colloïdes dans la vie courante et dans les procédés industriels ne cesse de grandir. On les retrouve, par exemple, dans l'industrie des produits pharmaceutiques, des produits cosmétiques, des peintures, des produits alimentaires, des détergents et dans des domaines de première importance tels que la dépollution des eaux.

Tout d'abord précisons ce que nous entendons par colloïdes. Une solution colloïdale consiste en une phase dispersée, distribuée de façon homogène, sous forme finement divisée, dans un milieu dispersant. Selon la définition IUPAC - International Union for Pure and Applied Chemistry -, l'état de subdivision est tel que les molécules ou particules polymoléculaires ont, au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 μm environ. Il n'est pas nécessaire que les trois dimensions de l'espace soient dans cette gamme de taille - pour une particule très loin de la sphéricité, une fibre, par exemple -. Cette taille est intermédiaire entre celle des petites molécules et celle des particules macroscopiques qui n'ont plus un mouvement brownien suffisant pour les maintenir en suspension.

Cette définition par la taille étant quelque peu incomplète, on peut définir les suspensions colloïdales par leur stabilité. Une suspension colloïdale représente un état d'énergie libre plus élevé que celui de la matière correspondante à l'état brut. Le passage à l'état d'énergie libre le plus faible se fait de façon spontanée à moins qu'il n'existe une barrière d'énergie répulsive empêchant l'élimination de l'état colloïdal. En présence d'une telle barrière, le système est dans un état métastable. Si elle devient négligeable, le système est alors instable.

L'état colloïdal se réfère donc à un ensemble de propriétés spécifiques. Quelques unes de ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Diamètre (μm)	10	1	0,1	0,01
Nombre ($\cdot 10^9/\text{g}$)	1	10^3	10^6	10^9
Surface (m^2/g)	0,15	1,5	15	150
Déplacement brownien (μm en 1 sec)	0,2	0,7	2,4	7
Vitesse de sédimentation ($\mu\text{m}/\text{s}$)	55	$6 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Poids apparent (N)	$5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-21}$
Force * électrostatique (N)	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-20}$

* : Force calculée entre 2 sphères : potentiel de surface de 100 mV, distance entre surfaces : 10 nm, force ionique 1mM NaCl (d'après Gregory 1975)

Tableau 1-1 : Calcul théorique de quelques caractéristiques de particules sphériques dans la gamme colloïdale en solution aqueuse (densité de particules 2 g/cm^3) (Allen, 1981)

Ce tableau nous montre l'importance du mouvement brownien et des forces de surface - force électrostatique en particulier - par rapport aux forces de volume - gravité - pour des particules se situant dans le domaine colloïdal.

Ainsi le mouvement brownien est déterminant dans le comportement des colloïdes. Il peut être défini comme le mouvement irrégulier, perpétuel, de petites particules en suspension. Ce mouvement est dû aux fluctuations de la force moyenne exercée sur ces particules par les particules de fluide environnant. Dans des conditions normales une particule soumise au mouvement brownien est censée subir 10^{21} collisions/seconde avec les molécules de fluide. C'est l'impact combiné de toutes ces collisions qui provoque le mouvement chaotique de la particule. De ce mouvement résulte la diffusion brownienne qui peut être définie comme l'homogénéisation spontanée de la concentration de particules. On définit généralement deux coefficients de diffusion brownienne, un de translation et un de rotation.

En examinant le tableau 1-1, on constate que les colloïdes ont une surface spécifique élevée. Il s'ensuit un rôle primordial des phénomènes de surface. La plupart

de ces particules ont une charge de surface dépendant du matériau les composant et des conditions physico-chimiques du milieu environnant. Ainsi, lorsqu'elles sont mises en présence d'un champ électrique, celui-ci leur induit un mouvement directement lié à leur potentiel de surface - électrophorèse, courant d'écoulement -. D'autre part, l'amplitude et le signe de cette charge déterminent leur stabilité.

D'un point de vue bibliographique, on retiendra le livre de D.H.Everett, 'Basic Principles of Colloid Science' (1989) pour les renseignements concernant la définition des colloïdes et la présentation de leur propriétés de base.

Considérons maintenant les différentes études réalisées en science des colloïdes.

Les toutes premières ont eu pour objet l'étude de la stabilité de suspensions colloïdales, lorsque la seule force présente est due au mouvement brownien, autrement dit en l'absence de tout champ de forces extérieures. Ces recherches ont largement contribué à la connaissance des forces d'interactions entre particules et donc à l'élaboration des principes de base de la floculation. Parmi les nombreuses publications concernant ce sujet, nous n'en citerons qu'une, 'Fundamentals of Flocculation' de J.Gregory (1989).

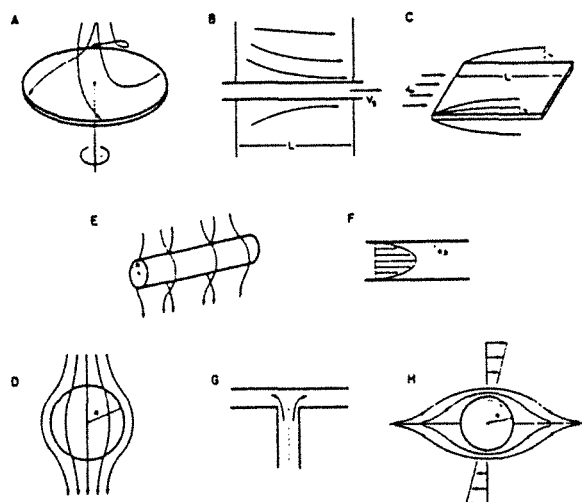
Par la suite, se sont développées des études du comportement de suspensions colloïdales en présence de forces extérieures, par exemple lorsque la suspension colloïdale est transférée vers une surface solide sous l'effet d'une convection forcée. Une présentation générale de ce sujet nous est donnée dans 'Colloidal Phenomena' de Hirtzel et Rajagopalan (1985).

Les approches théoriques les plus complètes sont celles où le champ de vitesse et la géométrie de la surface sont relativement simples. Cette surface est généralement désignée sous le nom de collecteur. Les collecteurs les plus fréquemment utilisés sont représentés sur la figure 1-1. Les différentes confrontations théorie/expérience réalisées ainsi, nous permettent de dire que, dans des conditions hydrodynamiques bien définies et en l'absence de barrière répulsive d'énergie d'interaction - potentiels zêta de signes contraires -, les taux de déposition peuvent être prédits de façon relativement précise par la théorie. Les exemples donnés dans la littérature sont nombreux. Nous citerons ici une étude bibliographique qui, sans se vouloir exhaustive, nous a paru intéressante : ' Particle Transfer to Solid Surfaces ', Z.Adamczyk et al.(1983).

Dans le cas où l'on a une barrière répulsive, l'accord entre les approches théoriques et les expériences est beaucoup moins satisfaisant. Les différences observées sont généralement attribuées au caractère approximatif de l'évaluation des énergies d'interaction et à l'omission de certains paramètres comme la rugosité de surface .

Si l'on considère maintenant le cas du transport et de la déposition éventuelle d'une suspension colloïdale au sein d'un milieu poreux, les conditions hydrodynamiques

et la géométrie de surface se compliquent singulièrement. Les données expérimentales et théoriques sont alors plus rares. On en trouve cependant, notamment quand les surfaces interagissantes sont de charges opposées. On a alors un accord correct entre la théorie et l'expérience : les différences étant de 10 à 20 % maximum.



Schematic representation of various collectors for which solutions of the convective diffusion equation are available: a, rotating disk; b, continuous moving wire or sheet; c, plate in uniform flow; d, sphere in uniform flow; e, cylindrical collector in uniform flow; f, parallel-plate or cylindrical channel; g, stagnation point flow collector; h, sphere or cylinder in simple shear flow.

Figure 1-1 : Représentation schématique de différents collecteurs
(d'après Z.Adamczyk et al.(1983)

Il n'en est pas de même lorsque la barrière répulsive devient non négligeable. Dans ce cas-là, l'hydrodynamique et les hétérogénéités de structure et de charge de surface auraient une influence plus importante. Ces paramètres restent cependant bien mal définis et sont rarement pris en compte. D'autre part, la connaissance des forces d'interactions de surface est encore incomplète.

Bien que le phénomène de déposition soit encore mal connu dans son mécanisme, il est largement exploité dans les différentes techniques de séparation. Parmi les plus anciennes , la filtration - dans la masse, sur membrane ...- est vraisemblablement la plus utilisée. On rencontre également les techniques chromatographiques telles que la chromatographie hydrodynamique et la flottation pour

ne citer que ces quelques exemples. Jia et Williams nous les présentent dans 'Particle deposition at a charged solid/liquid interface' (1990).

D'une façon plus générale, les suspensions colloïdales interviennent dans de nombreuses applications industrielles et dans les domaines les plus variés : préparation des peintures, des encres et préparation de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou alimentaires - ici se pose le problème de la stabilité des suspensions colloïdales -, récupération améliorée du pétrole - comment utiliser au mieux les phénomènes colloïdaux pour récupérer les gouttes de pétrole emprisonnées dans des roches poreuses ? -, traitement des déchets nucléaires - ici se pose le problème du transit de radiocolloïdes dans des milieux souterrains - , traitement des eaux usées - utilisation du phénomène de floculation pour récupérer les particules indésirables - etc.

Le but de notre étude sera donc de tenter de mieux comprendre ce phénomène de déposition de particules colloïdales au niveau d'une interface liquide/solide. Dans un premier temps nous effectuerons une étude bibliographique, d'une part sur les caractéristiques de base de l'interface liquide-solide, d'autre part sur les études théoriques et expérimentales réalisées au sujet de la déposition des colloïdes sur une surface collectrice. On s'intéressera plus particulièrement au cas où l'on est dans des conditions répulsives.

Nous présenterons ensuite nos expériences de migration de suspensions colloïdales dans un milieu poreux. Pour cela nous choisirons un colloïde et un milieu poreux modèles que nous caractériserons d'un point de vue potentiel de surface. Ils seront ensuite mis en contact dans diverses conditions physico-chimiques et hydrodynamiques. On étudiera ainsi l'influence de plusieurs paramètres tels que le débit d'entrée, la force ionique, le pH, le temps, etc...

Notons que, dans le sens où nous les employons, les termes adsorption, déposition et capture de particules sont interchangeables. Il en est de même pour les termes désorption et relargage.



- II -

BIBLIOGRAPHIE
ÉTUDE THÉORIQUE GÉNÉRALE

II - Bibliographie - Étude théorique globale

1 - La double couche électrochimique.

Dans tout ce qui suit on s'intéressera aux milieux aqueux et aux fluides newtoniens.

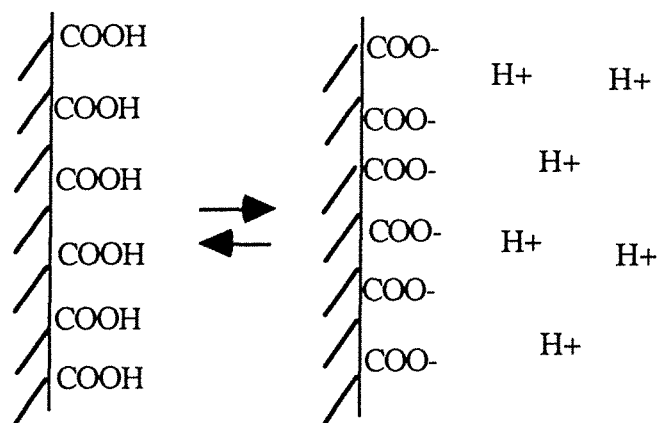
a - Représentation de l'interface solide/liquide (Bockris et Reddy 1970 ; Hunter 1981)

◆ Origine de la charge de surface

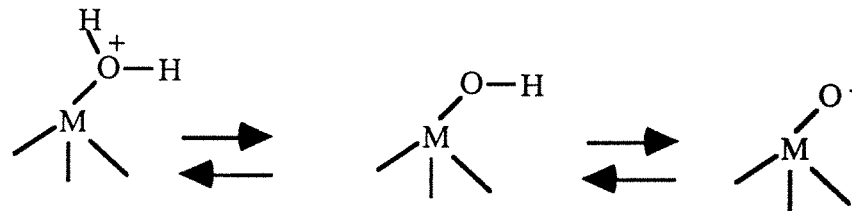
La charge de surface peut être permanente : elle est due à des liaisons de type ionique dans le cristal (Si-O-Si), (Al-OAl). Elle peut aussi être variable, ce qui est le cas des oxydes métalliques et des sels. Dès que l'oxyde est plongé dans une solution aqueuse, il y a formation d'une double-couche ionique. La charge de surface variable peut être acquise par les mécanismes suivants :

- ionisation des groupes de surface.

Exemple : ionisation de groupes de surface acides donnant une charge de surface négative

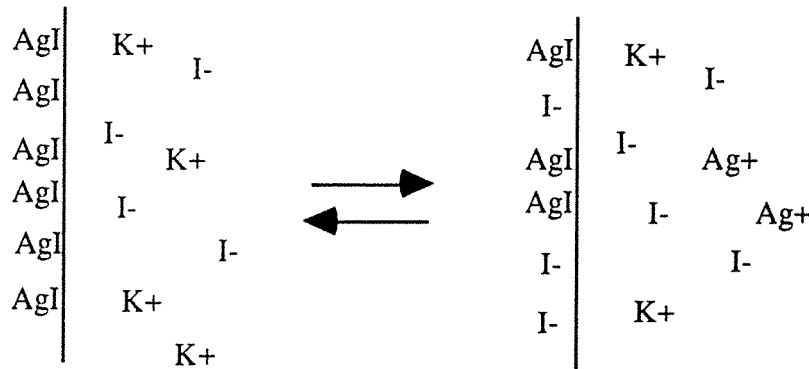


La charge de surface dépend dans ce cas du pH et de la force du groupement acide ou basique. Elle peut être réduite à zéro - point de charge nulle-. La plupart des oxydes métalliques ont un comportement amphotère :



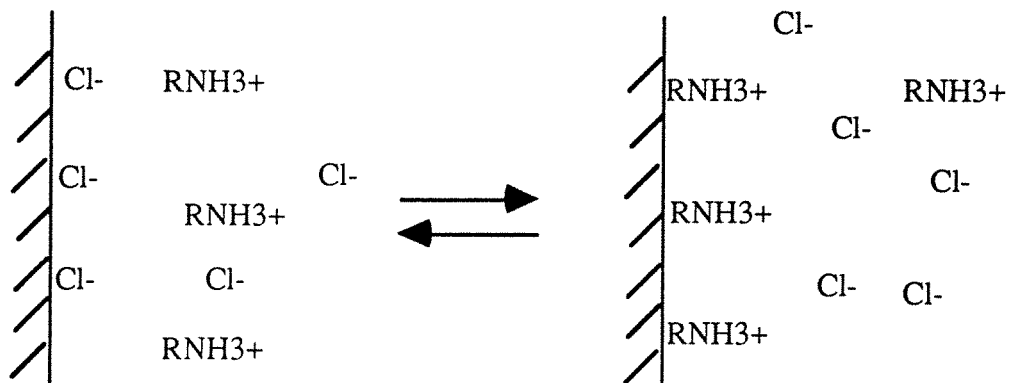
- Solubilisation d'un cristal

Exemple : un cristal d'iodure d'argent se solubilise dans une solution aqueuse de façon à ce que les concentrations en solution vérifient le produit de solubilité $K_S = [Ag^+].[I^-] = 10^{-16} M^2$. La charge de surface dépend des concentrations respectives en Ag^+ et I^- .



- Adsorption d'ions spécifiques :

Exemple : l'adsorption de surfactants cationiques conduit à une charge de surface positive.



◆ Modèles de double couche

La double couche a tout d'abord été modélisée par Helmholtz (1879) sous la forme d'un condensateur plan dont les faces sont composées par le solide chargé d'une part, et par la solution contenant des ions de signe contraire d'autre part. Par la suite vient le modèle de Gouy (1910) et Chapman (1913) où des interactions coulombiques entre les charges considérées comme ponctuelles sont prises en compte. La distribution de potentiel adjacente à une surface plane chargée, est alors donnée par l'équation de Poisson. La probabilité de trouver un ion à une position donnée est quant à elle, fournie par la distribution de Boltzmann. A la théorie précédente, Stern (1924) a apporté une correction importante qui consiste à ne plus considérer les ions comme des points. Occupant ainsi un certain volume, ils ne peuvent approcher de la surface à plus d'une distance limite. Il considère également la possibilité d'adsorption spécifique de certains ions. Enfin, le modèle le plus récent est celui de Stern et Grahame (1947) qui est une synthèse des modèles cités précédemment.

Les ions étant de taille finie, ils ne peuvent s'approcher à plus d'une distance d_{IHP} de la surface. De plus, en milieu aqueux, les molécules d'eau interagissent avec les ions. Ainsi sur le plan interne de Helmholtz, à la distance d_{IHP} , on trouve des molécules d'eau et des ions spécifiquement adsorbés. Sur un plan à une distance d_{OHP} de la surface appelé plan externe de Helmholtz ou plan de Stern se trouvent des ions hydratés. Au-delà de cette couche se trouve une couche diffuse. L'interface ainsi schématisée est représentée sur la figure 2-1.

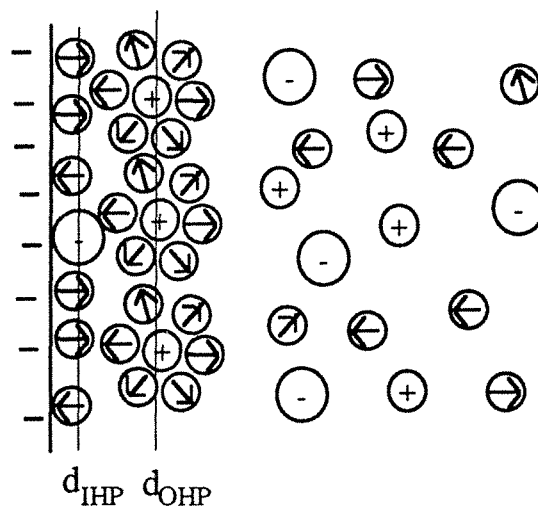


Figure 2-1 : Représentation de la double-couche
(Stern-Grahame)

Le potentiel varie linéairement entre la surface et le plan interne de Helmholtz mais aussi entre ce plan et le plan externe de Helmholtz. Au-delà, dans la couche diffuse, le potentiel varie selon l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_m} 4\pi \sum n_i^0 z_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad [2-1]$$

avec ψ : potentiel

n_i : concentration en nombre d'ions de l'ion i au sein de la phase liquide

x : distance à la surface

z_i : valence de l'ion i

Lorsque le potentiel est suffisamment petit - $\psi < 100$ mV environ - une solution simplifiée de l'équation précédente est :

$$\psi = \psi_\delta \exp(-\kappa x) \quad [2-2]$$

avec $\kappa = \frac{e^2 \sum n_i^0 z_i}{\epsilon_m kT}$, soit $\kappa = 3,288 \sqrt{I}$ en nm^{-1} dans l'eau à 25°C

I étant la force ionique en mol.l^{-1} , $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

c_i : concentration de l'ion i en mol.l^{-1} .

Cette solution simplifiée est appelée l'approximation de Debye-Hückel. κ , homogène à l'inverse d'une longueur, est appelé la longueur réciproque de Debye et Hückel. κ augmente lorsque l'on augmente la force ionique ; il en résulte une chute d'autant plus rapide du potentiel. Ce phénomène est appelé compression de la double couche. κ^{-1} est considéré comme étant l'épaisseur de double couche, bien que la région sur laquelle le potentiel diminue jusqu'à 2% de sa valeur à la surface, s'étende sur $3\kappa^{-1}$ environ. κ^{-1} est de l'ordre de 3 nm à $I = 10^{-2}$ M et de 96 nm à $I = 10^{-5}$ M, dans l'eau à 25° .

Une évolution possible du potentiel à l'interface liquide/solide est donnée sur la figure 2-2. La double couche ainsi représentée peut être assimilée à deux condensateurs en série dont les équations de base sont notées sur la figure 2-2 :

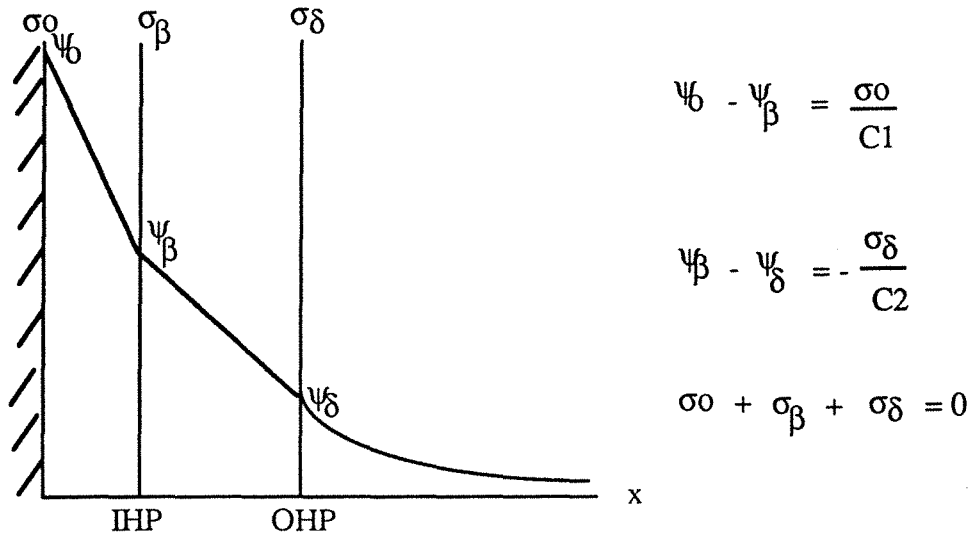


Figure 2-2 : Modèle de Stern-Grahame :
variation du potentiel en fonction de la distance

La capacité totale C_T de l'interface est alors :

$$C_T = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad [2-3]$$

avec $C_2 = C_{diffuse} = \frac{d\sigma_\delta}{d\psi_\delta} = 228,5 \sqrt{c} \cosh(19,46 z \psi_\delta)$ en $\mu F \text{ cm}^{-2}$,

et $\sigma_\delta = 11,74 \sqrt{c} \sinh(19,46 z \psi_\delta)$ en $\mu C \text{ cm}^{-2}$,

dans l'eau à 25°C, c étant en mol l^{-1} et ψ_δ en volts, pour des électrolytes 1:1.

Pour des solutions très diluées, et au voisinage du point de charge nulle, la contribution de $C_{diffuse}$ à C_T prédomine. Au contraire, cette contribution devient négligeable à fortes concentrations en électrolyte et loin du point de charge nulle. On peut trouver dans la littérature de nombreux exemples d'ordres de grandeur de C_T . La figure 2-3 donne des valeurs de capacité calculées par Grahame. $C_{diffuse}$ est calculée à partir de valeurs expérimentales obtenues à 1 mol/l en NaF. Il est supposé que la couche interne de Helmholtz ne contient pas d'ions spécifiquement adsorbés.

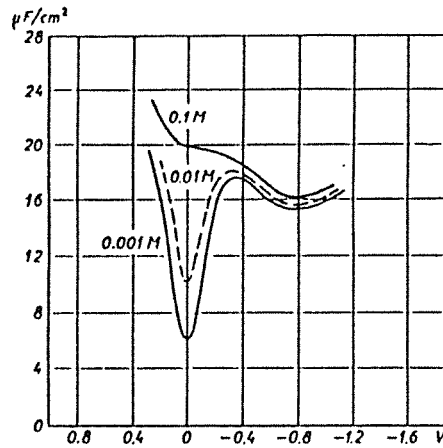


Figure 2-3 : Variation de C_T avec Ψ_0 , calculée par Grahame.
(Kruyt, 1952)

La figure 2-4 nous donne les valeurs de C_T mesurées par Grahame pour l'interface mercure/solutions aqueuses de NaF, à 25 °C. Elles sont à comparer avec celles de la figure 2-3.

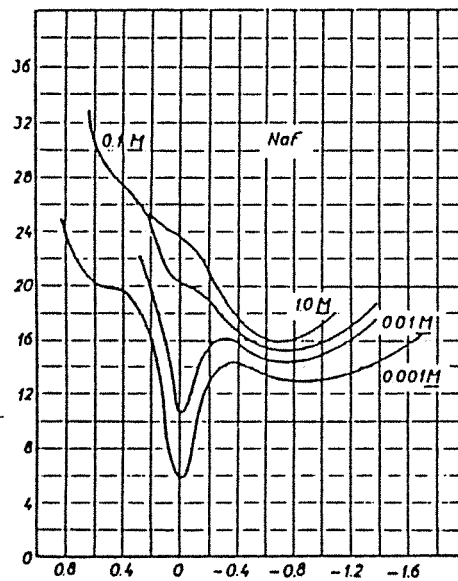


Figure 2-4 : Valeurs expérimentales de C_T en fonction de Ψ_0
pour l'interface mercure/solutions aqueuses de NaF, à 25 °C .
(Kruyt, 1952)

b - Caractérisation de l'interface solide/liquide
(Kruyt, 1952 ; Hunter, 1981)

La plupart des propriétés des systèmes colloïdaux sont déterminées directement ou indirectement par la charge de surface - ou potentiel de surface - des particules. Comme nous l'avons vu, l'adsorption des ions et l'agencement des molécules polaires déterminent la distribution de potentiel à la surface. Cette distribution intervient dans l'énergie d'interaction des particules qui est déterminante dans les problèmes de stabilité des suspensions colloïdales. Il est ainsi primordial d'avoir une idée du potentiel - de la charge - de surface des particules.

Les méthodes de caractérisation de l'interface liquide/solide varient en fonction de la charge que l'on veut estimer. La charge totale de surface nous est fournie par exemple, par un dosage potentiométrique, ou par un dosage par des ions marqués. Le potentiel d'écoulement, l'électrophorèse, l'électro-osmose ou le potentiel de migration permettent d'évaluer le potentiel au plan de coupure hydrodynamique ou potentiel zêta. Ce plan de coupure ou plan de cisaillement est supposé être situé au niveau du plan externe de Helmholtz.

◆ Détermination de la charge de surface

La titration potentiométrique consiste généralement en une titration acide-base. Elle est souvent employée en science des colloïdes pour déterminer la charge d'oxydes minéraux. Les expériences de titration sont interprétées par une série de mécanismes d'échange d'ions et d'ionisation de surface plus ou moins complexes. M.Hlavacek (1990) offre une revue bibliographique intéressante sur le sujet et notamment sur les travaux développés par James et Parks (1981) et P. Chenevière (1989).

◆ Détermination du potentiel zêta

Le potentiel zêta se situe au niveau du plan de cisaillement qui sépare les couches de liquide liées à la particule, du reste de la solution, couches par l'intermédiaire desquelles interagissent les particules. Une étude très complète du potentiel zêta et de sa détermination est faite par Hunter (1981).

Le phénomène de base utilisé dans la détermination du potentiel zêta est le mouvement d'une phase liquide ou d'une phase solide sous l'action d'un champ électrique ou d'une convection forcée.

En électrophorèse, ce sont les particules solides ou liquides en suspension dans un liquide ou un gaz qui se déplacent sous l'action d'un champ électrique. Leur vitesse de déplacement par unité de champ, qu'on appelle aussi mobilité électrophorétique, est directement liée au potentiel de surface et nous permet donc de déterminer celui-ci. Notons que les particules doivent être suffisamment petites pour qu'il n'y ait pas de sédimentation.

Le phénomène d'électro-osmose a lieu lorsque le solide est stationnaire et la phase liquide en mouvement. Le solide est un tube capillaire ou un milieu poreux. Sous l'action d'un champ électrique, les charges de la double-couche se déplacent dans la solution et induisent ainsi un mouvement du liquide que l'on mesure en terme de vitesse par unité de champ électrique, vitesse liée au potentiel zeta.

Dans le cas du potentiel d'écoulement, le liquide se déplace non plus sous l'action d'un champ électrique mais sous l'action d'un gradient de pression. Celui-ci est appliqué aux bornes d'un capillaire ou d'un milieu poreux. Les charges de la double couche du solide se déplacent et provoquent ainsi l'apparition d'une différence de potentiel qui, elle-même, induit un courant retour en fonction du débit d'entrée du fluide. La pente de la droite donnant l'intensité - ou potentiel - en fonction du débit est directement liée au potentiel zêta.

Un potentiel de migration est créé lorsque des particules chargées se déplacent au sein d'un fluide par gravité ou sous l'action d'un champ centrifuge. Un champ électrique est généré dans le sens du mouvement et, par conséquent, une différence de potentiel peut être mesurée.

Nous avons trouvé dans la littérature peu d'exemples de comparaisons entre ces différentes méthodes de détermination du potentiel zêta. J.Th.G.Overbeek (dans Kruyt, 1952) compare des valeurs obtenues par courant d'écoulement et par électroosmose d'une part, et par électrophorèse et électro-osmose d'autre part. Il en arrive à la conclusion que ces trois méthodes électrocinétiques sont équivalentes. Plus récemment, A. Vernhet et al. (1991) ont comparé des mesures effectuées par potentiel d'écoulement et par électrophorèse sur du verre et du polyméthylméthacrylate. D'après eux, la valeur du point isoélectrique ou valeur de pH pour laquelle le potentiel est nul est la même dans les deux cas. Cependant, les valeurs de potentiel obtenues par courant d'écoulement restent inférieures à celles obtenues par électrophorèse.

Nous approfondirons par la suite le phénomène d'électrophorèse en vue de la détermination du potentiel zêta des colloïdes que nous utiliserons dans notre étude. Il en sera de même pour le potentiel d'écoulement par lequel nous caractériserons notre milieu poreux.

2 - Forces d'interactions particules colloïdales / surface collectrice.

La plupart des études réalisées en science des colloïdes ont eu pour objet la stabilité des suspensions colloïdales en l'absence de forces extérieures, donc soumises uniquement à leur mouvement brownien. Or, la stabilité des suspensions colloïdales soumises à des conditions hydrodynamiques variées est d'une grande importance. Ainsi, pour étudier le comportement 'dynamique' des systèmes colloïdaux, il nous faut faire le lien entre les phénomènes hydrodynamiques de base et les forces colloïdales mises en jeu.

a - Nature des forces colloïdales.

De nombreux ouvrages traitent des forces colloïdales. Parmi eux, nous noterons celui de Hiemenz (1986), Everett (1989), la publication de Ruckenstein et Prieve (1976) et celle de Rajagopalan et Kim (1981).

Lorsqu'une particule s'approche d'une surface collectrice ou d'une autre particule, plusieurs types d'interactions peuvent entrer en jeu. Suivant la distance d'interaction, la force globale est répulsive ou attractive.

◆ Force de Van der Waals (VDW)

Pour comprendre l'origine de cette force, il est nécessaire de considérer d'abord les interactions entre molécules. On a trois types d'interactions possibles :

- dipôle permanent / dipôle permanent (Équation de Keesom)
- dipôle permanent / dipôle induit (Équation de Debye)
- dipôle induit / dipôle induit (Équation de London)

Les potentiels d'interaction correspondants sont inversement proportionnels à la distance de séparation, x , des deux dipôles, à la puissance 6 :

$$V = C \frac{1}{x^6} \quad [2-4]$$

avec C : facteur de proportionnalité incluant les différents paramètres moléculaires - polarisation de la molécule, polarisabilité, moments dipolaires -

Considérons maintenant l'interaction entre particules. La plus ancienne approche macroscopique, due à Hamaker (1937), est encore largement utilisée. Elle est basée sur l'hypothèse d'additivité des forces intermoléculaires. L'interaction entre deux particules est ainsi calculée en additionnant les interactions entre les molécules d'une particule et celles de l'autre particule. On a ensuite extrapolé ces résultats à des interactions sphère/plan.

D'autre part, les forces de VDW étant d'origine électromagnétique, elles peuvent subir un effet de retardement. Ce dernier est donc dû au temps que met une onde électromagnétique pour aller d'une molécule à une autre. Ainsi, dans la littérature, on trouve plusieurs expressions : retardées ou non retardées. Nous retiendrons une expression du potentiel d'interaction non retardée que l'on retrouve chez de nombreux auteurs, notamment Ruckenstein et Prieve (1976) :

$$V_{VDW} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2(H+1)}{H(H+2)} + \ln \left(\frac{H}{H+2} \right) \right) \quad [2-5]$$

avec $H = h/a_p$, a_p étant le rayon de la particule, d la distance d'interaction.

A : Constante de Hamaker dépendant, entre autres, des indices de réfraction des corps interagissants et du milieu dans lequel ils se trouvent. Gregory (1976, 1989) donne différentes méthodes théoriques pour la calculer. En milieu aqueux, elle est de l'ordre de 10^{-21} - 10^{-20} J.

Donnons une expression de la force proprement dite (Spielman et Fitzpatrick, 1973) :

$$F_{VDW} = -\frac{2}{3} \frac{A}{a_p} \frac{1}{H(H+2)^2} \quad [2-6]$$

Khilar et Fogler (1987) fournissent une bonne synthèse des différentes expressions des forces de VDW obtenues à partir des travaux de Hamaker. Par ailleurs ils donnent un ordre de grandeur de la distance sur laquelle interagissent ces forces : 10 nm.

♦ Interaction de Double Couche (DC)

L'interaction des couches diffuses se fait à potentiel de surface constant, tant que l'on est à l'équilibre, et que la concentration des ions déterminants dans la solution n'est pas matériellement modifiée. La situation la plus évidente de déséquilibre est celle pour laquelle on n'a pas d'échange d'ions entre les deux phases. La charge de surface

reste alors constante. Différentes expressions nous sont données pour ces deux cas extrêmes. Mais comment se situer concrètement par rapport à ces deux cas ? Adamczyk et al. (1983) nous fournissent l'élément de réflexion suivant. Lorsqu'une particule s'approche d'un collecteur, la densité de charge de leur surface respective peut être modifiée sous l'effet d'un échange ionique entre la solution et ces surfaces. Le temps caractéristique sur lequel se fait cet échange est :

$$\tau_{\sigma} = \frac{\sigma}{i_0} \quad [2-7]$$

avec σ : densité de charge de surface, i_0 : courant d'échange pouvant varier entre 10^{-10} et 1 A/cm^2 .

On compare ce temps au temps de collision :

$$\tau_c = \frac{1}{2\kappa^2 D_{\infty}} \quad [2-8]$$

Lorsque l'on a $\tau_{\sigma} \ll \tau_c$, on est dans une situation où l'interaction est considérée comme se faisant à potentiel constant. Lorsque l'on a $\tau_{\sigma} \gg \tau_c$, on est dans une situation où l'interaction est considérée comme se faisant à charge de surface constante.

En pratique, la plupart des systèmes se situent entre ces deux limites. L'interaction se fait alors dans des conditions hors équilibre où l'on a un flux d'ions au travers de l'interface liquide-solide.

L'approximation de superposition linéaire - LSA - fournit un compromis entre ces deux cas. Elle suppose que le potentiel d'interaction entre deux surfaces est donné par la somme des profils d'interaction des deux surfaces isolées. L'expression correspondante de potentiel d'interaction de double couche sphère/plan est le suivant :

$$V_{DC} = 64 \pi \epsilon_m a p \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa h) \quad [2-9]$$

$$\text{avec } \gamma_i = \tanh \left(\frac{ze\zeta_i}{4kT} \right)$$

Ceci n'est valable que lorsque la distance d'interaction est grande devant l'épaisseur de double couche (Gregory, 1975).

Parmi toutes les expressions du potentiel d'interaction sphère/plan disponibles, nous citerons les deux expressions suivantes :

- à potentiel constant (Hogg, Healy et Fuerstenau, 66) :

$$V_{DC} = \frac{\epsilon_m a_p}{4} (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \left(\frac{2\zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 + \exp(-\kappa h)} \right) + \ln(1 - \exp(-2\kappa h)) \right) \quad [2-10]_a$$

avec : ζ_i : potentiels zêta

κ : longueur réciproque de Debye et Hückel

h : distance d'interaction

ϵ_m : constante diélectrique du milieu

Cette expression est valable lorsque $\zeta_i < 60$ mV et $\kappa a_p \gg 1$.

- à charge constante (Wiese et Healy, 70) :

$$V_{DC} = \frac{\epsilon_m a_p}{4} (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \left(\frac{2\zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 + \exp(-\kappa h)} \right) - \ln(1 - \exp(-2\kappa h)) \right) \quad [2-10]_b$$

Cette expression est valable lorsque $\zeta_i < 60$ mV et $\kappa a_p \gg 1$.

Une expression de la force valable pour une approche à potentiel constant est donnée par (Spielman et Fitzpatrick, 1973) :

$$F_{DC} = \epsilon_m \zeta_1 \zeta_2 \tau \frac{\exp(-\tau h/a_p)}{1 + \exp(-\tau h/a_p)} \quad (\text{cgs}) \quad [2-11]$$

avec $\tau = \kappa a_p > 10$ et $\zeta_1 = \zeta_2 \leq 50$ mV

Les forces de DC sont considérées comme pouvant agir sur des distances assez courtes : 100 nm selon Rajagopalan et Kim(1981).

◆ Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO)

Cette théorie suppose que les interactions de VDW et DC sont additives. L'interaction totale est donc :

$$V_T = V_{VDW} + V_{DC} \quad [2-12]$$

A ces deux potentiels on rajoute souvent une interaction de faible portée, la répulsion de Born résultant de la superposition des nuages électroniques. L'expression

du potentiel qui en résulte entre une sphère et un plan semi-infini est (Ruckenstein et Prieve, 1976) :

$$V_B = \frac{A\sigma_c^6}{7560} \left(\frac{8a_p + h}{(2a_p + h)^7} + \frac{(6a_p - h)}{h^7} \right) \quad [2-13]$$

avec σ_c : diamètre de collision, paramètre déterminé expérimentalement, de l'ordre de 5 \AA .

Les figures 2-5 et 2-6 nous donnent un exemple de profils d'interaction. La figure 2-5 donne V_{VDW} , V_{DC} et $V_T = V_{VDW} + V_{DC} + V_B$. La figure 2-6 donne V_T à plusieurs forces ioniques, les autres paramètres restant inchangés.

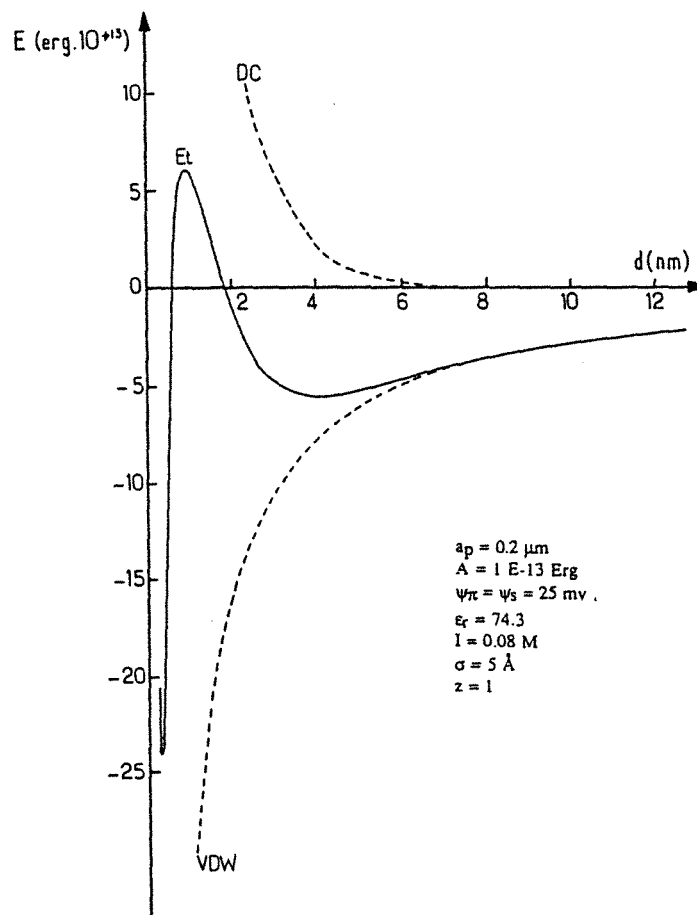


Figure 2-5 : Profils d' interactions de Van Der Waals, Double couche et profil total.

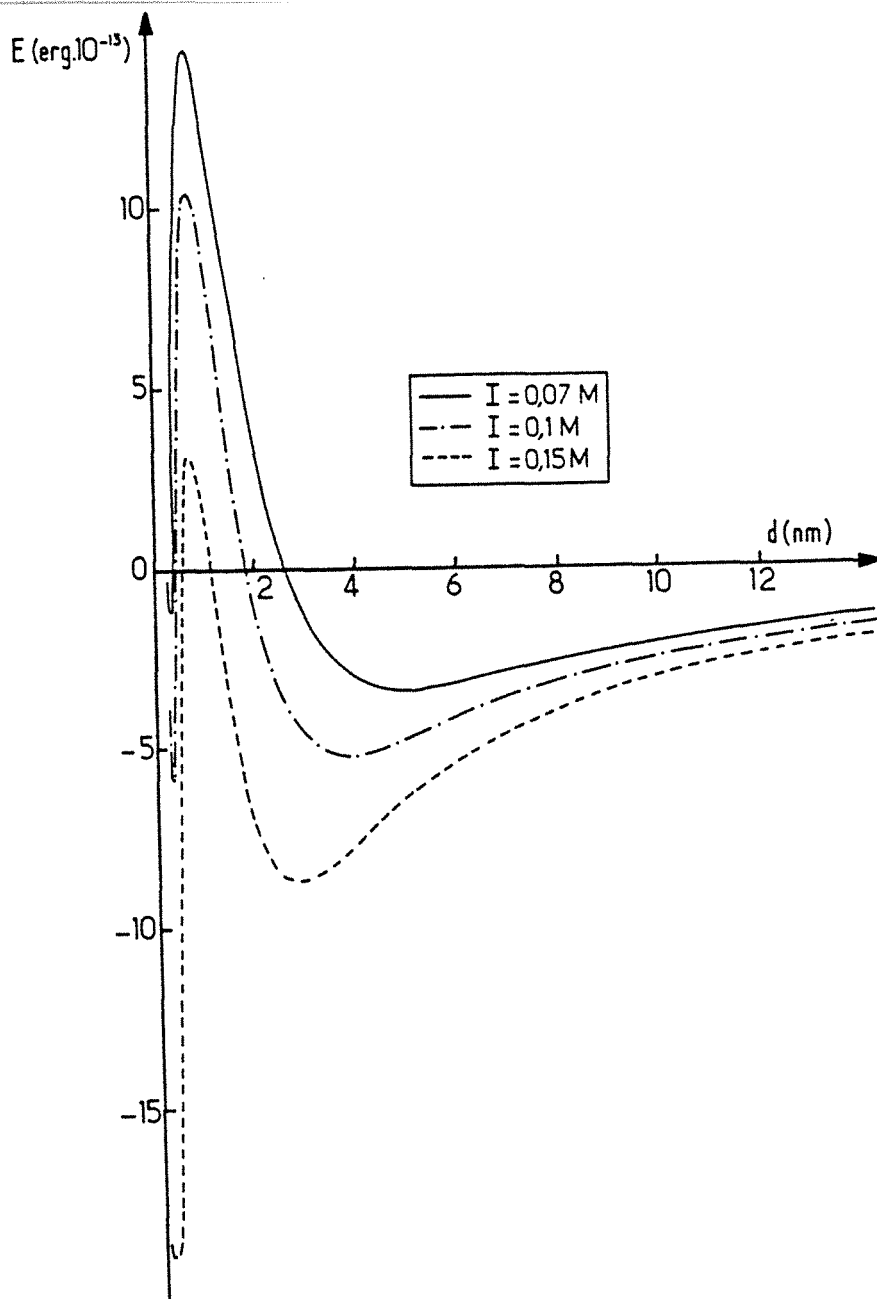


Figure 2-6 : Variation du profil d'interaction totale avec la force ionique.

◆ Forces d'hydratation

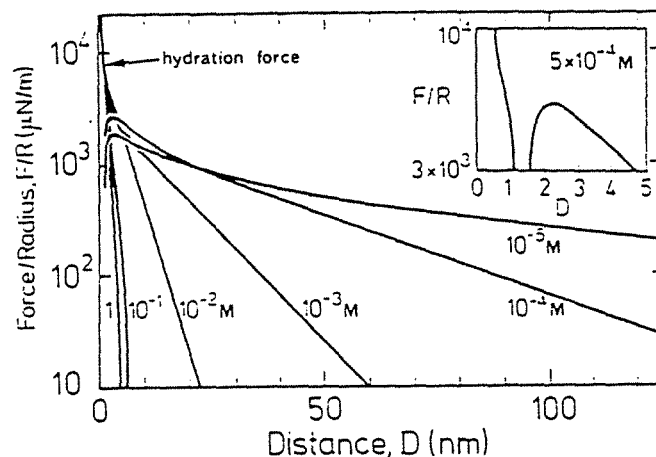
Elles ont été soupçonnées d'après diverses observations : stabilité anormale de latex colloïdaux amphotères à fortes concentrations en électrolyte, gonflement des argiles (Pashley et Israelachvili, 1984), par exemple.

Israelachvili et Adams (1978) et Christenson (1988) les ont mises en évidence par des mesures directes de forces entre deux surfaces de mica.

Ils ont observé que la théorie DLVO reste valable pour des solutions suffisamment diluées d'électrolyte monovalent (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+). Les surfaces de mica restent alors largement neutralisées par les ions hydrogène. Pour des concentrations plus

grandes (supérieures à 10^{-3} M environ pour des électrolytes monovalents), spécifiques à chaque cation, une force à courte distance apparaît en plus de la répulsion de double couche. Cette force, exponentielle selon Grégory (1989), oscillatoire selon Christenson, agit sur des distances de 1,5 à 4 nm. Quant à l'explication du phénomène, elle reste incomplète.

Israelachvili et Adams suggèrent que l'énergie d'échange entre les ions hydratés adsorbés sur la surface et les ions de la solution devient défavorable lorsque les surfaces s'approchent l'une de l'autre, à fortes forces ioniques. Ainsi les ions hydratés adsorbés restent sur la surface et donnent lieu à la force d'hydratation. Selon Ruckenstein (1986), la répulsion induite par les forces d'hydratation est le résultat du degré de polarisation des molécules d'eau dans l'espace entre les surfaces interagissantes. Ce degré de polarisation dépendrait de la force ionique. Un exemple de mesure de forces d'hydratation et de DC entre deux surfaces de silice est donné sur la figure 2-7. Sur une distance inférieure à 4 nm, on observe les forces d'hydratation.



Measured DLVO and hydration forces between mica surfaces in KCl and KNO₃ solutions at pH ~ 6 [29]. In dilute solutions the interaction is pure DLVO, right down to the force barriers, but above $\sim 5 \times 10^{-4}$ M the K⁺ ions bind to the surfaces and give rise to an additional short-range hydration force which is monotonically repulsive from ~ 4 nm down to ~ 1.5 nm, below which it has an oscillatory component. The short-range (< 1.5 nm) repulsions are extremely large and fall outside the range of forces shown here (they are plotted in detail in Figs. 10 and 11). However, these large hydration forces correspond to rather low interaction energies when computed per water molecule or per K⁺ ion – of order 1 kT or less at 0.3 nm, i.e. much less than the energy needed to break a hydrogen bond.

Figure 2-7 : Forces répulsives observées expérimentalement entre deux surfaces de silice (Israelachvili, 1985)

◆ Forces hydrophobes

Cecil (1967) a montré que des billes de verre rendues hydrophobes forment de larges agrégats dans l'eau, mais pas dans des solutions d'alcool. La taille des billes (200 μm) interdit de penser que seule l'attraction de VDW est responsable de cette agrégation. Des mesures directes sur des surfaces de mica rendues hydrophobes (Christenson, 1988) ont révélé une attraction significative, au-delà de celle de VDW, sur des distances étonnamment grandes - jusqu'à 80-100 nm - Ce serait une force décroissant de façon exponentielle.

Ainsi, une surface hydrophobe n'offre aucune possibilité de liaison hydrogène ou d'hydratation d'ion. Le contact entre l'eau et les surfaces hydrophobes est minimisé, d'où une agrégation accrue.

Quoiqu'il en soit, ce type d'interaction reste peu connu et les explications données dans la littérature sont parfois confuses.

◆ Répulsion stérique

Elle a lieu au niveau de macromolécules qui se trouvent adsorbées sur la surface des particules. Elle augmente avec la longueur de la chaîne macromoléculaire adsorbée. Dans la plupart des cas, les polymères adoptent une configuration avec têtes et queues s'étendant dans la solution. Ces couches adsorbées exercent un rôle de stabilisation stérique si elles fournissent une 'barrière stérique' d'épaisseur suffisante pour que les particules ne puissent s'approcher suffisamment et être soumises à l'attraction de VDW (Gregory, 1976, 1989 ; Ruckenstein et Lesins, 1986)

b - Rôle de l'hydrodynamique

(Spielman et Fitzpatrick, 1973 ; Prieve et Ruckenstein, 1974 ; Rajagopalan et Chi Tien, 1979 ; Adamczyk et al., 1983 ; Van de Ven, 1989)

◆ Modèles d'écoulement

L'étude de la structure d'un milieu poreux et d'un écoulement au sein d'un tel milieu est quelque chose de relativement complexe. On note dans la littérature différentes approches du problème. Ainsi on rencontre des modèles phénoménologiques basés sur une analyse dimensionnelle, des modèles statistiques considérant des distributions de propriétés, d'autres basés sur la résolution des équations de Navier-Stokes moyennant un certain nombre d'approximations, d'autres encore basés sur la

résolution des écoulements autour de grains constituant le milieu poreux - Happel et Brenner - et, nous citerons enfin, les modèles géométriques basés sur les écoulements en tubes - Kozeny - . Rajagopalan et Chi Tien (1979) présentent une bonne synthèse des modèles existants.

Parmi toutes ces approches, nous ne considérerons que trois modèles de base largement utilisés dans la littérature dont ceux de Happel et de Kozeny.

- - Résolution des équations de Navier-Stokes dans le cas d'un collecteur sphérique isolé dans un flux uniforme

Soit un collecteur sphérique dans un flux uniforme de suspension.

La figure 2-8 nous donne les coordonnées locales du système.

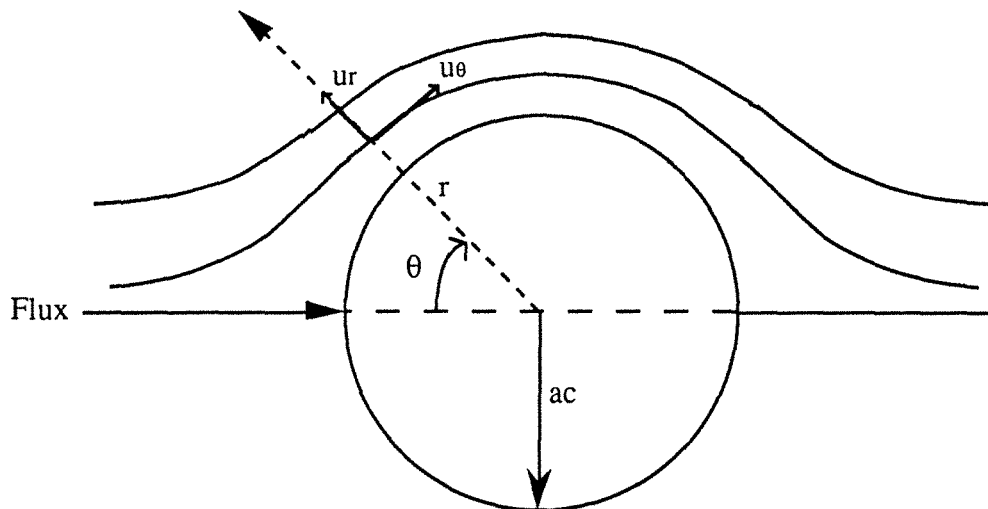


Figure 2-8 : Collecteur sphérique et ses coordonnées locales et lignes de courant en régime laminaire.

Un écoulement peut être caractérisé par ses lignes de courant auxquelles on attribue une fonction de courant $\psi(r, \theta)$ en coordonnées sphériques lorsque le problème peut se réduire à un problème plan. Quelques unes sont représentées pour une sphère en régime laminaire sur la figure 2-8.

Le champ de vitesses du fluide (u_r, u_θ) est obtenu en résolvant les équations de Navier--Stokes (Midoux, 1985) obtenues à partir d'un bilan de quantité de mouvement :

$$\begin{array}{l} \text{Débit net} \\ \text{de quantité de mouvement} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Forces de} \\ \text{pression} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Forces de} \\ \text{pesanteur} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Forces de} \\ \text{frottement} \end{array}$$

Ces équations décrivent le mouvement du fluide pour un fluide newtonien homogène ou considéré comme tel.

D'autre part, lorsque le nombre de Reynolds est négligeable devant l'unité, les forces d'inertie sont suffisamment faibles devant les forces de viscosité pour qu'il soit possible de les négliger. Les équations de Naviers-Stokes se réduisent alors à l'équation des écoulements rampants :

$$\begin{array}{l} \nabla p + \rho g = \mu \nabla^2 u \\ \text{et } \nabla \cdot u = 0 \end{array} \quad [2-14]$$

Le fluide est supposé newtonien - on a alors une relation linéaire entre les contraintes de frottement et les vitesses angulaires de déformation - et incompressible - $\rho = \text{constante}$ -

On suppose qu'il n'y a pas de 'glissement' à la paroi du collecteur, c'est à dire qu'il y a adhérence parfaite et que la vitesse du fluide à la paroi est nulle.

Ainsi, en régime de Stokes - $Re \ll 1$ - et dans le système de coordonnées de la figure 2-8, les vitesses tangentielle et radiale du fluide sont données par (Prieve et Ruckenstein, 1974) :

$$\begin{array}{l} u_r = - u_\infty \left(1 - \frac{3}{2} \left(\frac{a_c}{r} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{a_c}{r} \right)^3 \right) \cos \theta \\ u_\theta = u_\infty \left(1 - \frac{3}{4} \left(\frac{a_c}{r} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{a_c}{r} \right)^3 \right) \sin \theta \end{array} \quad [2-15]$$

avec $u_r = u_\theta = u_\infty$ lorsque $r \rightarrow \infty$

et $u_r = u_\theta = 0$ lorsque $r \rightarrow a_c$

La fonction de courant correspondante est (Rajagopalan et Chi Tien, 1979):

$$\Psi(r, \theta) = \frac{1}{4} u_\infty a_c^2 \left(2 \left(\frac{r}{a_c} \right)^2 - 3 \frac{r}{a_c} + \frac{a_c}{r} \right) \sin^2 \theta \quad [2-16]$$

$$\text{avec } u_r = - \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$$

$$\text{et } u_{\theta} = \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial r}$$

- - Modèle des cellules libres de Happel (1958)

Lorsque le collecteur sphérique n'est plus isolé mais fait partie d'un garnissage, il faut tenir compte de la porosité. Le modèle de Happel assimile un lit poreux à un ensemble de collecteurs sphériques, chacun étant entouré d'une enveloppe de liquide. Le diamètre de cette enveloppe, $2b$, est tel que la porosité de l'entité élémentaire (collecteur + enveloppe) est égale à la porosité globale du lit poreux. La fonction de courant et les vitesses du fluide sont établies au niveau de cette entité, c'est à dire pour $a_c < r < b$. Une expression approchée de la fonction de courant, valable pour $r \rightarrow a_c$, est (Rajagopalan et Chi Tien, 1979) :

$$\Psi(r, \theta) = \frac{3}{4} u_{\infty} A_s (r - a_c)^2 \sin^2 \theta \quad [2-17]$$

A_s est un paramètre adimensionnel tel que :

$$A_s = \frac{2(1-\gamma^5)}{2-3\gamma+3\gamma^5-2\gamma^6} \quad \text{avec } \gamma^3 = 1-\varepsilon, \quad \varepsilon : \text{porosité} \quad [2-18]$$

On peut en déduire les vitesses u_r et u_{θ} correspondantes :

$$u_r = -\frac{3}{2} u_{\infty} A_s \left(1 - \left(\frac{a_c}{r} \right) \right)^2 \cos \theta$$

$$u_{\theta} = \frac{1}{2} u_{\infty} A_s \left(1 - \left(\frac{a_c}{r} \right) \right) \sin \theta \quad [2-19]$$

- - Modèle de Kozeny.

On se place en régime laminaire.

Le milieu poreux est ici constitué d'un ensemble de pores identiques, indépendants les uns des autres et uniformément répartis. Il est ainsi assimilé à un faisceau de n tubes capillaires en parallèle, par unité d'aire de section de lit poreux. La perte de pression

dans ces capillaires peut être donnée par la relation de Hagen-Poiseuille (Midoux, 1985) :

$$Q_e = \frac{\pi D^4}{128\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad [2-20]$$

avec $\frac{\Delta P}{L}$: perte de charge par unité de longueur de tube

D : diamètre de tube

Q_e : débit à l'intérieur du tube.

On aboutit à l'équation de Kozeny-Carman :

$$\frac{\Delta P}{Z} = h_k \frac{a^2(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \mu u_\infty \quad [2-21]$$

a étant l'aire spécifique de grain, μ la viscosité dynamique, ϵ la porosité, Z longueur de lit, h_k la constante de Kozeny telle que $h_k \approx 4,5$ tant que $\epsilon < 0,6$.

Cette équation, alliée à celle de Darcy exprimant la perte de pression en fonction de la perméabilité du milieu, de la viscosité et de la vitesse en fût vide, nous donne une expression de la perméabilité :

$$k = \frac{d_g^2 \epsilon^3}{36 h_k (1-\epsilon)^2} \quad [2-22]$$

avec d_g : diamètre de grain

En supposant que le volume poreux est conservé et que les pertes de charge au sein du lit et au sein d'un tube sont identiques, on déduit de tout ceci que le rayon de pore équivalent - ou rayon de tube capillaire équivalent - est :

$$r_p = \sqrt{\frac{8k}{\epsilon}} \quad [2-23]$$

- ◆ Influence de l'écoulement sur une petite particule proche d'un collecteur .
- - Forces agissant sur la particule.

Quand une particule se déplace dans un milieu infini, elle est soumise à une force de frottement donnée par la loi de Stokes :

$$\vec{F}_{st} = - 6 \pi \mu a_p \vec{v} \quad [2-24]$$

\vec{v} étant le vecteur vitesse de la particule

Lorsqu'il y a un obstacle au voisinage de la particule, cette force dépend de la distance de séparation entre la particule et l'obstacle. Elle est la même lorsque la particule est stationnaire et le fluide environnant en mouvement ou lorsque les deux sont en mouvement.

D'autre part, la présence d'un obstacle, à la surface duquel la vitesse s'annule en vertu de la condition de non-glissement, implique que la vitesse sur la particule est plus petite du côté face à l'obstacle que de l'autre. Ce gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement induit sur la particule un couple de rotation dont l'amplitude dépend de la distance de séparation.

Les expressions de la force de frottement et du couple de rotation peuvent être obtenues en résolvant les équations de Navier-Stokes pour le fluide entourant la particule. En négligeant le mouvement brownien, la solution à ces équations peut être considérée comme étant la somme de trois contributions (Rajagopalan et Chi Tien, 1979) :

- le flux dû à la translation de la particule dans un fluide stationnaire en présence d'un obstacle :

$$\vec{F}_{ht} = - 6 \pi \mu a_p (v_r f_r^t \vec{e}_r + v_\theta f_\theta^t \vec{e}_\theta) \quad [2-25]$$

(Brenner, 1961 ; Goren et O'Neill, 1971)

- le flux dû à la rotation de la particule dans un fluide stationnaire en présence d'un obstacle :

$$\vec{F}_{hr} = 6 \pi \mu a_p^2 \omega f_\theta^r \vec{e}_\theta \quad [2-26]$$

(Goldman et al., 1967 I et II)

- le mouvement du fluide en présence d'une particule et d'un obstacle stationnaires :

$$\vec{F}_{hm} = 6 \pi \mu a_p (- C_1 y^2 f_r^m \vec{e}_r + [C_2 y f_{\theta 1}^m + C_3 y^2 f_{\theta 2}^m] \vec{e}_\theta) \quad [2-27]$$

(Goldman et al., 1967 I et II ; Goren et O'Neill, 1971)

Les fonctions f_r^t , f_θ^t , f_θ^r , f_r^m , $f_{\theta 1}^m$ et $f_{\theta 2}^m$ varient en fonction de la distance d'interaction $(r - a_c - a_p) / a_p$ et $y = r - a_c$. Les vecteurs \vec{e}_r et \vec{e}_θ sont les vecteurs

unitaires. ω est la vitesse de rotation de la particule; elle est fonction de la vitesse de cisaillement. Ces différentes forces sont représentées sur la figure 2-10.

- - Diffusions et vitesses de la particule.

D'après ce que nous avons vu précédemment, le mouvement de la particule se décompose en un mouvement de translation et un mouvement de rotation.

Près d'une surface collectrice, la trajectoire d'une particule ne coïncide pas avec les lignes de courant du fluide. Lorsque l'on ne considère que l'hydrodynamique - on ne tient pas compte des forces de surface, du mouvement brownien -, les composantes perpendiculaire et parallèle au collecteur de la vitesse de la particule, $v_{||}$ et v_{\perp} , sont alors données par (Adamczyk et al., 1983) :

$$\begin{aligned} v_{||} &= F_3 u_{||} & [2-28] \\ v_{\perp} &= F_1 F_2 u_{\perp} \end{aligned}$$

$u_{||}$ et u_{\perp} étant les composantes parallèle et perpendiculaire de la vitesse du fluide.

En ce qui concerne le mouvement de rotation de la particule - sphérique - soumise à un cisaillement $\dot{\gamma}$, la vitesse de rotation ω est telle que : $\omega = \dot{\gamma}/2$ (Van de Ven, 1989). Notons que, dans un milieu poreux, Chauveteau (1982) évalue le cisaillement dans un pore à $\dot{\gamma} = \frac{4u_j}{r_p}$ - [2-29] - , r_p étant donné par l'expression [2-23].

Le coefficient de diffusion de translation de la particule va également varier au voisinage d'une surface collectrice. Les composantes parallèle et perpendiculaire sont données par (Adamczyk et al., 1983) :

$$\begin{aligned} D_{||} &= F_4 D_{\infty} & [2-30] \\ D_{\perp} &= F_1 D_{\infty} \end{aligned}$$

D_{∞} étant le coefficient de diffusion de translation de la particule loin du collecteur, calculé par la relation de Stokes-Einstein.

F_1 , F_2 , F_3 et F_4 sont des facteurs de correction dont les valeurs en fonction de la distance de séparation $\frac{(r-a_c)}{a_c}$ sont données sur la figure 2-9.

Le coefficient de diffusion de rotation D_r d'une particule est inversement proportionnel au rayon de cette particule élevé à la puissance 3. Dans le tableau 2-1, on

trouvera les valeurs prises par ce coefficient D_T - ainsi que par le coefficient D_∞ - en fonction du diamètre de particule.

Translational and rotational diffusion constants for spheres, together with typical r.m.s. displacements in 0.1 s (in water at room temperature)

a	D_t ($m^2 s^{-1}$)	Δ_t (μm)	D_r (s^{-1})	Δ_r ($^\circ$)
1 nm	2.2×10^{-10}	6.6	1.7×10^8	914×360
10 nm	2.2×10^{-11}	2.1	1.7×10^5	29×360
0.1 μm	2.2×10^{-12}	0.66	1.7×10^2	329
1 μm	2.2×10^{-13}	0.21	1.7×10^{-1}	10
10 μm	2.2×10^{-14}	0.07	1.7×10^{-4}	0.3

Tableau 2-1 : Coefficients de diffusion de translation et de rotation de particules sphériques et déplacements moyens correspondants à ces deux mouvements. (Van de Ven, 1989)

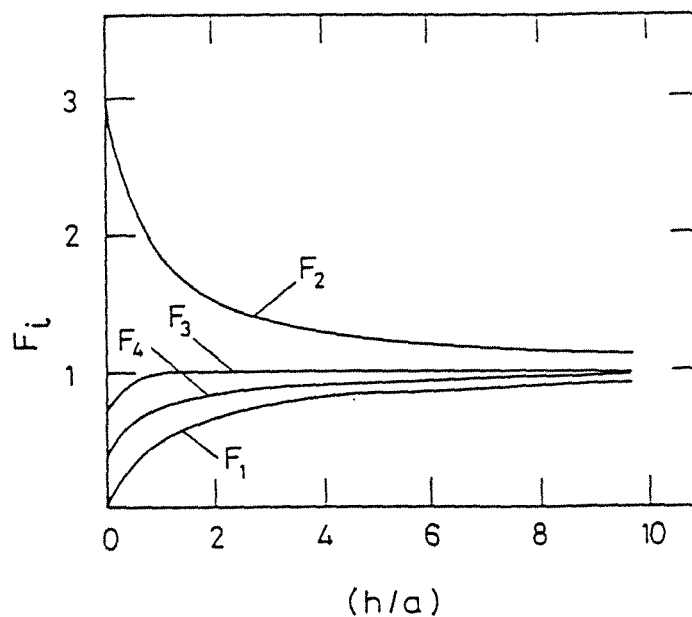


Figure 2-9: Facteurs de corrections hydrodynamiques pour la diffusion et le mouvement d'une particule près d'une surface collectrice. (Adamczyk et al., 1983)

• - Bilan des forces agissant sur la particule.

La figure 2-10 tente de représenter ce bilan. Nous y retrouvons les forces de double-couche (F_{DC}), de Van Der Waals (F_{VDW}), de gravité (F_g), la poussée d'Archimède (F_a), la force hydrodynamique (F_h). En ce qui concerne la force hydrodynamique, elle est décomposée suivant les trois contributions citées précédemment : F_{ht} , F_{hr} , F_{hm} .

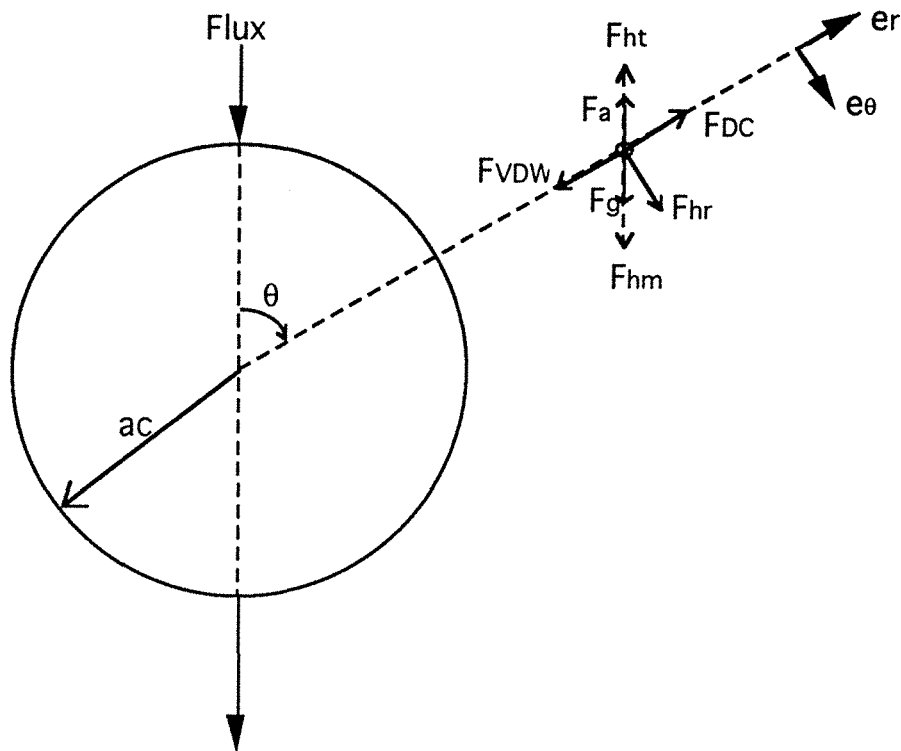


Figure 2-10 : Bilan des forces agissant sur une particule proche d'un collecteur sphérique.

L'importance relative de ces différentes forces est traduite par plusieurs nombres adimensionnels. Les principaux paramètres qui entrent en jeu dans le calcul de ces nombres sont rassemblés dans le tableau 2-2. Les valeurs numériques données correspondent à nos conditions expérimentales que nous développerons plus tard - partie V -

Nous présentons ici les nombres adimensionnels qui nous ont semblé les plus importants, sous une forme fréquemment rencontrée dans la littérature. Les domaines de

variation donnés sont déterminés à partir des domaines de variation des paramètres cités dans le tableau 2-2.

	Paramètre	Valeurs extrêmes ou valeur fixe
Fluide : <i>solutions aqueuses</i>	vitesse en fût vide, u_{∞}	$1,3 \cdot 10^{-4}$ à $6,5 \cdot 10^{-4}$ m/s
	viscosité, μ	$1 \cdot 10^{-3}$ Pa.s
	masse volumique, ρ_f	$1 \cdot 10^3$ kg/m ³
	force ionique	$1 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-1}$ M
Particule : <i>polystyrène carboxylé</i>	rayon, a_p	0,113 à 0,395 μ m
	masse volumique, ρ_p	$\approx 1,05$
	potentiel zeta, ζ_1	-95 à -50 mV (pH = 5-6)
Collecteur : <i>billes de verre</i>	rayon, $a_c = d_g/2$	30 μ m
	potentiel zeta, ζ_2	-60 à -28 mV (pH = 5-6)

Tableau 2-2 : Principaux paramètres entrant en jeu dans le calcul des nombres adimensionnels cités.

- Épaisseur de Double-couche : $N_{DC} = \kappa a_p$

κ est la longueur réciproque de Debye-Hückel. N_{DC} varie de 18 à 410. L'inverse de ce nombre, soit κ^{-1}/a_p , serait peut-être plus parlant. Ce dernier varie entre $2,44 \cdot 10^{-3}$ et $5,55 \cdot 10^{-2}$. Ainsi, dans le domaine considéré, l'épaisseur de double-couche varie entre 0,25 et 5,55 % du rayon de particule.

- Nombre de force spécifique : $DI = \frac{4\pi \epsilon_m \zeta_1 \zeta_2 a_p}{kT}$

Ce nombre compare le potentiel d'interaction de double-couche au potentiel d'agitation thermique. Il varie entre $3,4 \cdot 10^2$ à $3,5 \cdot 10^3$.

- Nombre d'adhésion : $Ad = \frac{A}{6kT}$

Ce nombre compare le potentiel d'interaction de Van der Waals à la dispersion brownienne. Pour le système considéré dans le tableau 2-2, nous fixerons la constante de Hamaker, A , à $1 \cdot 10^{-20}$ J. Le nombre d'adhésion est donc fixé dans notre cas à 0,4.

- Nous définirons également le nombre suivant : $N_{DC/Ad} = \frac{4\pi \epsilon_m \zeta_1 \zeta_2 a_p}{A}$

Ce nombre est important parce qu'il nous permet de comparer les deux forces de base de la théorie DLVO. Si on considère le système du tableau 2-2, ce nombre varie de la façon suivante - tableau 2-3 - :

	$I = 1.10^{-1} \text{ M}$	$I = 1.10^{-3} \text{ M}$
$a_p = 0,113 \text{ } \mu\text{m}$	139	548
$a_p = 0,395 \text{ } \mu\text{m}$	486	1457

Tableau 2-3 : Variation du nombre $N_{DC/Ad}$ en fonction du diamètre de particule et de la force ionique.

On retrouve ici l'évolution que prévoit la théorie DLVO : la répulsion est d'autant plus importante que la force ionique est faible et que le diamètre de particule est grand.

- Nombre de L -VDW :
$$N_{Lo} = \frac{A}{9\pi\mu a_p^2 u_\infty}$$

Ce nombre est homogène au rapport de la force d'attraction de Van der Waals sur une force de frottement. Les limites dans lesquelles ce nombre varie sont données dans le tableau 2-4 :

	$u_\infty = 1,32.10^{-4} \text{ m/s}$	$u_\infty = 6,58.10^{-4} \text{ m/s}$
$a_p = 0,113 \text{ } \mu\text{m}$	$2,1.10^{-1}$	$4,2.10^{-2}$
$a_p = 0,395 \text{ } \mu\text{m}$	$1,7.10^{-2}$	$3,4.10^{-3}$

Tableau 2-4 : Domaine de variation du nombre N_{Lo}

La force de frottement jouera un rôle d'autant plus important que la vitesse du fluide est élevée et que le diamètre de particule est grand.

- Nombre de Schmidt :
$$Sc = \frac{\nu}{D_b}$$

Le nombre de Schmidt est ici le rapport de la viscosité cinématique du fluide - dispersant - sur le coefficient de diffusion brownienne des particules. Il varie entre 5.10^5 et 2.10^6 .

- Nombre de Reynolds :
$$Re = \frac{u_\infty dg}{\nu}$$

Le nombre de Reynolds cité est rapporté au diamètre de grain de garnissage. Il nous donne le rapport entre la force d'inertie et la force visqueuse. Il varie de $4,89 \cdot 10^{-3}$ à $3,95 \cdot 10^{-2}$. L'écoulement est donc dans ce cas très visqueux.

- Nombre de Peclet : $Pe = \frac{u_{\infty} d_g}{D_b} = Re \cdot Sc$

Le nombre de Peclet est ici rapporté au diamètre de grain de garnissage. Il compare le transport réalisé par convection au transport réalisé par diffusion brownienne dans le cas des particules colloïdales et par diffusion moléculaire dans le cas d'une espèce ionique - le nombre de Schmidt étant alors rapporté à la diffusion moléculaire -.

Si l'on considère le système du tableau 2-2, le nombre de Peclet varie entre $6 \cdot 10^3$ et $1 \cdot 10^5$.

- Nombre de Peclet de rotation : $Pe_r = \frac{\dot{\gamma}}{D_r}$

Si l'on évalue le cisaillement par l'expression [2-29], le nombre de Peclet de rotation varie alors entre 1,55 et 332. On estime que le mouvement brownien de rotation devient important lorsque $Pe_r < 0,1$. Dans notre cas nous pouvons donc négliger ce mouvement.

- Nombre de gravité : $NG = \frac{2(\rho_p - \rho_f)ga_p^2}{9\mu u_{\infty}}$

Ce nombre est homogène au rapport d'une force de gravité sur une force de viscosité. Pour notre système, il varie entre $2,1 \cdot 10^{-6}$ et $1,3 \cdot 10^{-4}$. Ces valeurs étant très faibles, on peut dire que la gravité joue ici un rôle négligeable.

- Rapport des longueurs caractéristiques : $N_r = a_p/a_c$

Pour le cas traité ici, ce rapport varie de $3,8 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$. Dans un tel système, le rayon des particules ne dépassant pas 2% du rayon du collecteur, la rétention par encombrement stérique sera peu importante.

3 - Transfert et déposition de particules colloïdales dans un milieu poreux

Nous retiendrons trois revues bibliographiques sur le sujet : celles de Adamczyk et al. (1983), Jia et Williams (1990) et Rajagopalan et Chi Tien (1979).

La déposition de particules dans un milieu poreux a été largement étudiée dans le cadre de la filtration en profondeur, mais souvent pour des particules non browniennes et où seuls les phénomènes mécaniques sont pris en compte (Yao, Habibian et O'Melia, 1971 ; Rajagopalan et Chi Tien, 1979).

Le problème peut être vu sous différents angles. On peut le traiter d' un point de vue macroscopique ou microscopique. L'approche macroscopique est basée sur un bilan de matière sur une tranche de milieu, et suit la concentration en fonction du temps en n'importe quel point du lit poreux. Le taux de déposition est donné en terme de coefficient de filtration.

L'approche microscopique tente d'analyser chaque processus individuellement, chacun étant un aspect du problème. Le taux d'adsorption est ainsi donné en termes de contributions de chaque mécanisme : diffusion, interception, gravité...

Le plus souvent, les différentes approches théoriques sont divisées en méthodes dites 'Lagrangiennes' et méthodes dites 'Eulériennes'. Les méthodes Lagrangiennes - schéma 2-11 - effectuent une analyse de trajectoire des particules. La trajectoire limite entre capture et non capture se rapporte à la méthode de la trajectoire-limite. Les études réalisées ainsi n'ont considéré que des particules non browniennes.

Les méthodes Eulériennes - Schéma 2-12 - cherchent à obtenir la distribution dans l'espace des particules et aussi, pour les particules non sphériques, la distribution de l'orientation des particules. De telles distributions sont décrites par un ensemble d'équations différentielles couplées connues sous le nom d'équations de Fokker-Planck.

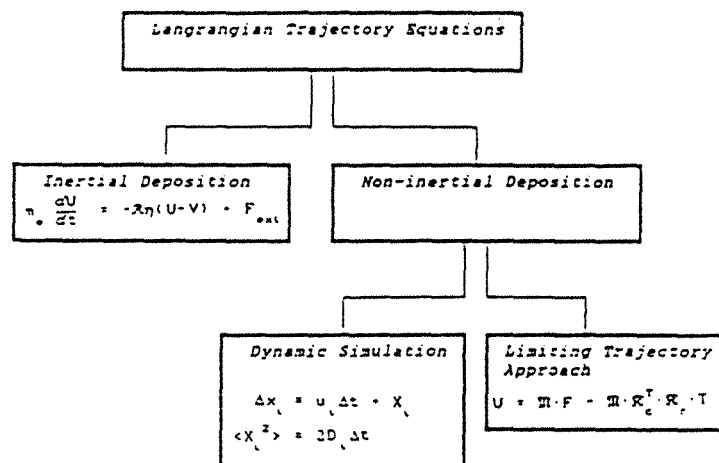


Schéma 2-11 : Méthodes Lagrangiennes pour calculer le
taux de déposition de particules.
(Jia et Williams, 1990)

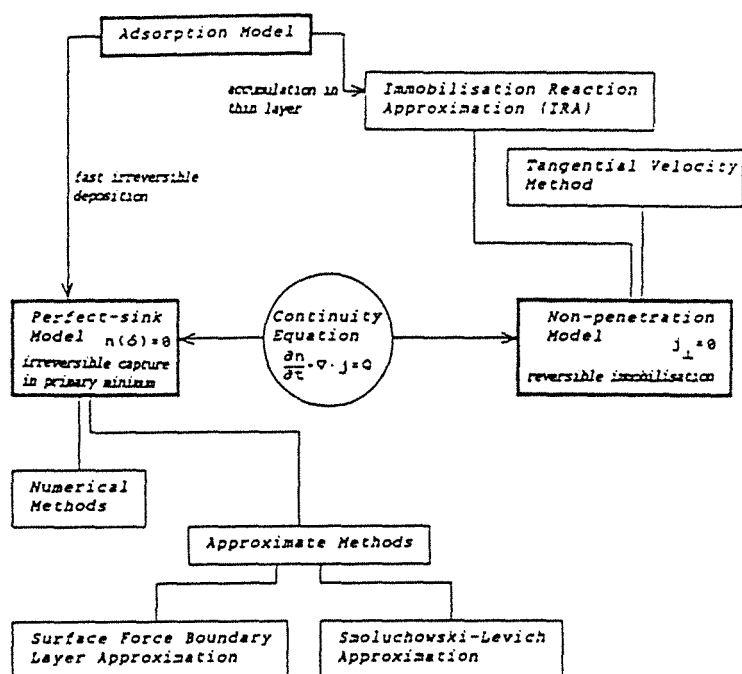


Schéma 2-12 : Méthodes Eulériennes pour calculer le
taux de déposition de particules.
(Jia et Williams, 1990)

a - Théorie macroscopique

◆ Coefficient de filtration

Basée sur un bilan de matière sur un élément de lit poreux et sur une cinétique de colmatage, elle est très utilisée dans le domaine de la filtration en profondeur. Si l'on néglige la dispersion axiale, le bilan de matière sur un élément de volume de lit donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_s + \varepsilon c) + u_\infty \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad [2-31]$$

c_s et c étant respectivement les concentrations de particules retenues et en suspension, u_∞ la vitesse en fût vide, z l'abscisse suivant l'axe du lit poreux.

Le taux de déposition est exprimé en terme de coefficient de filtration λ défini par la cinétique de filtration qui est, par exemple :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t = -\lambda c \quad [2-32]$$

λ peut être exprimé sous la forme : $\lambda = \lambda_0 f(cs)$, λ_0 étant le coefficient de filtration dans les conditions initiales - sur un lit propre - et $f(cs)$ une fonction du taux de déposition dans le lit. Chi Tien et Payatakes (1979) donnent différentes cinétiques de filtration ainsi que des valeurs de λ_0 pour différents types de filtration.

Cependant, pour pouvoir mettre en évidence les différents mécanismes mis en jeu lors de la déposition de particules sur un collecteur, une analyse plus fondamentale est nécessaire.

◆ Théorie du transfert de matière.

Le taux de déposition dans un lit fixe peut être relié au coefficient de transfert de matière global, k_m , de la façon suivante :

$$Q (c_{centrée} - c_{sortie}) = k_m a \Delta c_{lm} V \quad (\text{Cookson, 1970}) \quad [2-33]$$

Δc_{lm} étant la moyenne logarithmique entre $c_{centrée}$ et c_{sortie} , V le volume du lit, a l'aire spécifique, Q le débit de fluide.

D'autre part, le coefficient de transfert de matière est exprimé de façon adimensionnelle par le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{k_m L}{D_b} \quad [2-34]$$

L étant une longueur caractéristique du milieu considéré.

Ainsi les modèles de transfert de matière sont souvent exprimés en termes de nombre de Sherwood en fonction du nombre de Peclet ou du produit (Reynoldsⁿ . Schmidt^m) - Rappelons que $Pe = Re Sc$ -

Les approches théoriques sont basées sur la théorie de la couche limite. Cette couche limite est une région proche de la surface du collecteur où le débit de fluide est affecté par la présence de cette surface. La force motrice est donc la différence de concentration au travers de cette couche limite.

Différentes variantes dans la théorie du transfert de matière ont été développées. Pfeffer et Happel (1964) ont développé un modèle où l'élément unité du milieu poreux est modélisé suivant le modèle de Happel déjà cité. Le nombre de Sherwood est exprimé en fonction du nombre de Peclet et de la porosité :

$$Sh = B_e Pe^{1/3} \quad [2-35]$$

$$B_e = 1,26 \left(\frac{(1-\gamma^5)}{2-3\gamma+3\gamma^5-2\gamma^6} \right) \quad \text{avec } \gamma^3 = 1-\varepsilon, \quad \varepsilon : \text{porosité}$$

valable pour des nombres de $Pe > 70$

On en déduit que, pour une sphère isolée, $\varepsilon = 1$, $Sh = 0,63 Pe^{1/3}$

Prieve et Ruckenstein (1974) considèrent le cas où l'on a des particules browniennes en présence de forces de VDW relativement faibles. Dans ce cas, ces forces peuvent causer l'adhésion des particules sur le collecteur mais n'ont aucun effet sur leur transport . Leur analyse reprend celle de Levich (1962) et Lighthill (1950) qui elle-même considère l'approximation de la couche limite d'action des forces d'interaction (IFBLA) traitée plus loin. Brièvement, cette dernière suppose que l'épaisseur de la couche limite de diffusion, δ_D , est très grande devant l'épaisseur sur laquelle agissent les forces de surface, δ_F :

$$\delta_F \ll \delta_D$$

$$\text{de plus } a_p \ll \delta_D \ll a_c$$

Le nombre de Sherwood est donné par :

$$Sh = 0,995 (Pe A_s)^{1/3} \quad [2-36]$$

valable pour $100 \ll Pe \ll 10^{-4} \left(\frac{a_c}{a_p}\right)^3$

Ranz (1952), à partir de données expérimentales de transfert de matière sur des sphères uniques, fournit la corrélation suivante :

$$Sh = 2,0 + 0,6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad [2-37]$$

avec $1 < Re < 7 \cdot 10^4$ $Sc < 400$

Il applique ensuite cette corrélation à des garnissages constitués de particules sphériques en modifiant le nombre de Reynolds : $Re' / Re = 10$ - valeur empirique -

Nelson et Galloway (1975) proposent, quant à eux, un modèle permettant de prévoir des coefficients de transfert de matière et de chaleur anormalement bas dans des lit fluidisé ou fixes à petit nombre de Reynolds. Selon eux, la plupart des théories basées sur un collecteur sphérique isolé dans un milieu infini ne peuvent qu'échouer dans l'interprétation de transfert de matière ou de chaleur pour un lit de collecteurs. Ceci est dû à une condition limite devenant alors caduque où la concentration est considérée comme constante lorsque la distance séparant la particule du collecteur tend vers l'infini. Ceci implique une valeur limite du nombre de Sherwood de 2.

Nelson et Galloway supposent donc une enveloppe de fluide autour du collecteur à une distance finie R de celui-ci où on a : $\frac{\partial c(R, t)}{\partial r} = 0$. La valeur limite du nombre de Sherwood devient nulle.

Leur corrélation est de la forme :

$$Sh = f(\beta) \text{ avec } \beta = \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{1/3}} - 1 \right) \frac{\alpha}{2} Re^{1/2} Sc^{2/3} \quad [2-38]$$

avec $\alpha = 0,6$: nombre de Frössling

$$\text{Soit quand } \varepsilon \rightarrow 1 \quad Sh = 2 + \alpha Re^{1/2} Sc^{2/3}$$

$$\text{Soit quand } Re \rightarrow 0 \quad Sh = \frac{1}{(1-\varepsilon)^{1/3}} \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{1/3}} - 1 \right) \frac{\alpha^2}{2} Re Sc^{2/3}$$

Rajagopalan et Kim (1981) et Rajagopalan et Chu (1982) ont tenté d'établir une corrélation entre le nombre de Sherwood et l'intensité des forces de surfaces. Dans leur

analyse, un bilan de matière est effectué sur une tranche de milieu poreux, les dispersions axiale et radiale ainsi que la variation radiale de concentration sont supposées négligeables. Le flux de matière est représenté sous la forme d'une réaction réversible. Ils montrent que le taux d'adsorption peut être donné en fonction de trois paramètres seulement - Ad , V_{Tmax} , Pe - tant que le profil d'interaction a un minimum secondaire négligeable :

$$Sh_{nr} / Sh_r = 1 + 0.5 N_r B \exp(0.96 V_{Tmax}) \quad [2-39]$$

Sh_{nr} : nombre de Sherwood en l'absence de répulsion de double couche

Sh_r : nombre de Sherwood en présence d'une répulsion de double couche

$$B = Ad^{-0.22} + 0.05 Ad^{2.7} \quad N_{Lo} < 2$$

V_{Tmax} : maximum de l'énergie d'interaction, en multiples de kT

Pour des particules browniennes, ils donnent pour Sh_{nr} :

$$Sh_{nr} = Pe^{1/3} A_s^{1/3} \quad [2-40]$$

b - Analyse de trajectoire d'une particule se déplaçant dans un milieu poreux.

Toutes les expressions citées ci-dessous sont obtenues en considérant comme modèle de milieu poreux le modèle de Happel.

Le processus de déposition est ici envisagé comme un processus à deux étapes : le transport des particules vers le collecteur, et l'adsorption de ces mêmes particules sur le collecteur. Une particule en suspension suivant une ligne de courant peut entrer en contact avec un collecteur sous l'effet de sa propre taille - interception - , de sa différence de densité par rapport au fluide porteur - sédimentation - ou sous l'effet de la diffusion brownienne. Les forces de surface interviennent près du collecteur.

Le taux de déposition est donné en terme d'efficacité de collision d'un collecteur unique, η défini comme suit :

$$\eta = \frac{\text{Nombre de particules retenues sur le collecteur}}{\text{Flux de particules arrivant sur le collecteur}} \quad [2-41]$$

Si la cinétique de filtration citée précédemment reste valable, η est relié au coefficient de filtration par :

$$\lambda = -\frac{3(1-\epsilon)}{2d_g} \ln(1-\eta) \quad (\text{Yao, 1968}) \quad [2-42]$$

Lorsque les mécanismes de transport et les forces agissant sur la particule sont fixés, on peut en déduire sa trajectoire. En effet, celle-ci est la conséquence directe de la condition d'équilibre dynamique de cette particule dans le champ de forces qui est appliqué. La trajectoire limite séparant les particules susceptibles d'être retenues de celles qui ne peuvent l'être, permet d'accéder à η .

Dû à son caractère stochastique, le mouvement brownien n'est, en fait, pas introduit dans le calcul de la trajectoire d'une particule. Ainsi ce dernier n'est valable que pour des particules non browniennes. La contribution de la diffusion brownienne à η est obtenue à partir de l'équation de convection-diffusion que nous verrons plus tard. A partir de l'analyse de trajectoire, on obtient la contribution des autres mécanismes cités :

$$\eta' = 0,72A_s N_{Lo}^{1/8} N_R^{15/8} + 2,4 \cdot 10^{-3} A_s N_G^{1.2} N_R^{-0.4} \quad [2-43]$$

$$N_R \leq 1,8 \text{ et } N_{Lo} > 0$$

Cette dernière expression a été calculée dans des conditions favorables de déposition - conditions attractives -

La figure 2-13 donne les différents mécanismes importants en fonction du diamètre des particules.

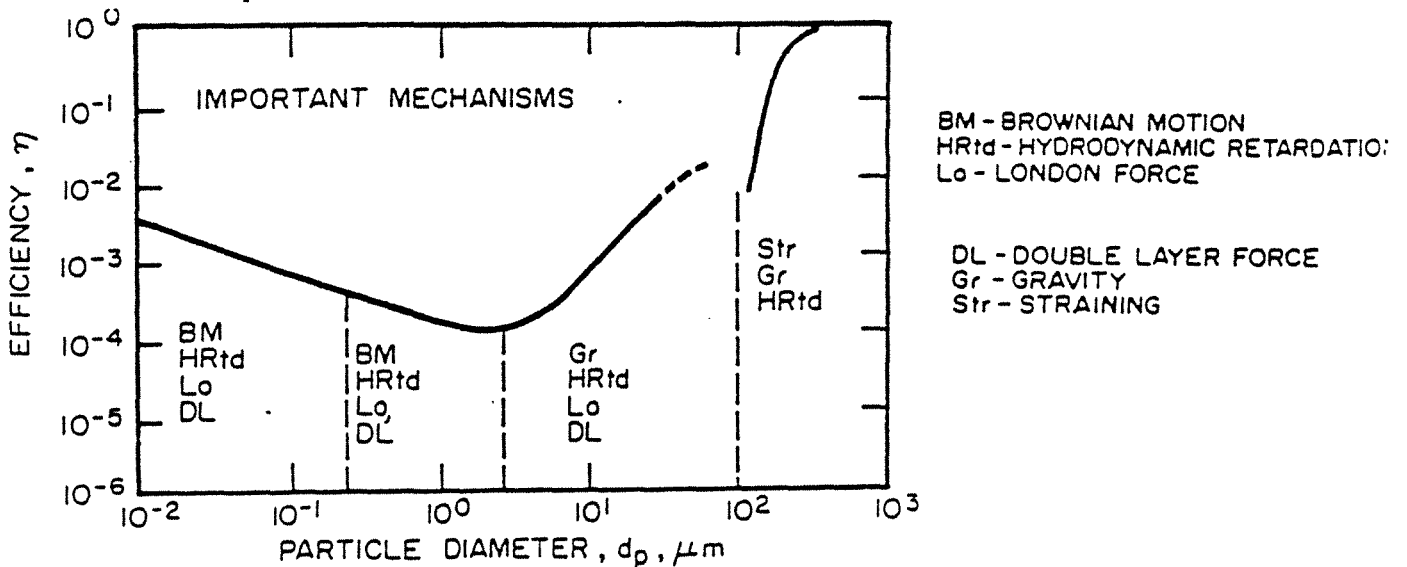


Figure 2-13 : Efficacité de collision en fonction du diamètre des particules
Rajagopalan et Chi Tien (1979)

L'analyse de trajectoire de particule est développée dans bon nombre d'articles. Nous n'en retiendrons qu'un : Rajagopalan et Chi Tien (1979)

c- Méthodes Eulériennes

◆ Equation de Convection-Diffusion (CD)

On suppose que l'inertie est négligeable. D'autre part, la suspension de particules est suffisamment diluée pour que l'on néglige toute interaction entre elles. L'équation de Fokker-Planck se réduit alors à l'équation de CD :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla J_1 = Q \quad [2-44]$$

c : concentration en particules

J_1 : vecteur flux de particules tel que :

$$J_1 = -D \nabla c + v c$$

D : tenseur de diffusion

v : vitesse de la particule

Q : terme source

Les différentes forces s'exerçant sur la particule au voisinage d'un collecteur ont été décrites précédemment. On a supposé implicitement que les surfaces étaient homogènes et lisses.

En réalité, il peut exister une rugosité de surface, une charge de surface non uniforme, des forces d'exclusion stériques, des couches d'hydratation, des forces de type chimique - liaison hydrogène, interaction de chaînes de polymères... - C'est pourquoi les particules forment vraisemblablement des contacts permanents avec les collecteurs, même en présence de forts cisaillements, et sont immobilisées sur des sites de surface donnés. Ainsi, les connaissances des conditions près de la surface étant insuffisantes, on est obligé de faire des approximations.

◆ modèle du 'puits parfait' (perfect sink model)

Il suppose que les particules sont adsorbées de façon irréversible à la paroi d'un collecteur par une réaction extrêmement rapide et non spécifiée. Les particules ainsi capturées 'disparaissent' du système :

$$Q = 0 \text{ et } c = 0 \text{ à } d = \delta = \text{distance du minimum primaire} \quad [2-45]$$

$$c = c_{\infty} \text{ à } d \rightarrow \infty \text{ quand } t \geq 0$$

De ce modèle on peut extraire deux sous-cas.

Le cas où l'on néglige les forces de Double Couche - $DI \ll Pe$ - constitue l'**approximation de Smoluchowski-Levich**. Ici, l'augmentation du frottement que connaît la particule alors qu'elle s'approche d'une surface collectrice est compensée par l'attraction de VDW : $Ad = 0, D = D_{\infty}$, vitesse de la particule = vitesse du fluide.

Ainsi, en régime permanent :

$$D_{\infty} \nabla^2 c = v \nabla c \quad [2-46]$$

D'autre part, l'interception est sensée ne jouer aucun rôle - $a_p \ll \delta_D =$ épaisseur de la couche de diffusion -

Les résultats sont alors présentés sous la forme d'un nombre de Sherwood en fonction d'un nombre de Peclet. Le nombre de Sherwood est défini par :

$$Sh = \frac{|J_{1\perp}| a_p}{D_{\infty} c_{\infty}} \quad [2-47]$$

$|J_{1\perp}|$ étant la composante perpendiculaire du flux de particules. Le nombre de Sherwood moyen calculé sur toute la surface du collecteur, \bar{Sh} , est corrélé au nombre de Peclet de la façon suivante :

$$\bar{Sh} = C Pe^{1/3} \quad C \text{ étant une constante } > 0 \quad [2-48]$$

Outre Smoluchowski (1917) et Levich (1962), de nombreux auteurs ont utilisé cette approximation (Jia et Williams, 1990). Adamczyk et al. (1983) ont rassemblé les résultats obtenus pour différentes géométries de collecteurs.

Le second cas est celui de l'approximation de la couche limite d'action des forces d'interactions (**Interaction Force Boundary Layer Approximation**). Il s'applique en présence d'une barrière répulsive. De plus, les forces d'interaction agissent sur une distance δ_F ($\delta_F = \kappa^{-1}$) plus petite que l'épaisseur de la couche limite de diffusion, δ_D :

$$\delta_F \ll \delta_D \text{ soit } \kappa a c \left(\frac{Pe}{2}\right)^{1/3} \gg 1 \quad (\text{Elimelech, 1989}) \quad [2-49]$$

La condition limite s'écrit sous la forme d'une réaction irréversible du premier ordre à la surface du collecteur :

$$(d=\delta_F) = D \frac{\partial c}{\partial d} = K_a c \quad [2-50]$$

K_a est évaluée par :

$$K_a = \frac{1}{D_\infty} \int_0^{\delta_F} F_1(y) \exp\left(\frac{V_T(y)}{kT}\right) dy \quad [2-51]$$

En terme d'efficacité de collision, la contribution due à la diffusion est donnée par :

$$\eta_D = 4,04 A_s^{1/3} Pe^{-2/3} f(\xi) \quad [2-52]$$

$$\xi = 0,71 A_s^{-1/3} Pe^{2/3} K_a^* \quad \text{et} \quad K_a^* = K_a / u_\infty$$

Une approximation de $f(\xi)$ est :

$$f(\xi) = \frac{1,4 \xi}{(1+1,4 \xi)} \quad (\text{Rajagopalan et Karis, 1979})$$

Lorsque les interactions colloïdales et hydrodynamiques ne sont pas prises en compte, mais aussi lorsque K_a est grand, $f(\xi) = 1$.

Lorsque la barrière répulsive est importante, $K_a \rightarrow 0$ et $\eta_D \rightarrow 4 K_a^*$

Il est cependant plus facile de comprendre le sens physique des expressions ci-dessus si on les relie au coefficient de transfert de matière, k_m . En effet, le taux de déposition peut s'exprimer de deux façons :

$$\text{Taux de déposition net} = k_m (4\pi a c^2) c_\infty$$

$$\text{Taux de déposition net} = \eta (\pi a c^2) u_\infty c_\infty$$

$$\text{et, si } \eta_D = 4 K_a^*, k_m = K_a$$

Cette approximation (IFBLA), appelée aussi 'modèle de réaction de surface' de par la condition limite, est commentée et utilisée par de nombreux auteurs parmi

lesquels Ruckentein et Prieve (1973,1976) et par Spielman et Friedlander (1974), Rajagopalan et Chu (1982).

En conclusion, on constatera que la principale faille de ce modèle est de ne pas tenir compte de la création d'une nouvelle 'phase' de particules immobilisées à l'interface. La cinétique de relarguage des particules ne peut donc pas être examinée. Pour pallier à ces limitations, la condition de puits parfait est remplacée par une condition de non-pénétration.

◆ Condition de non-pénétration

Ici, on suppose que les particules ne peuvent pénétrer la surface du collecteur.

$$(d=0) = 0 \quad [2-53]$$

Deux sous cas se détachent dont l'un est la condition de **Vitesse Tangentielle Atténuée**. Ici, l'énergie d'interaction particule/collecteur est supposée présenter des minimums locaux. Ainsi le mouvement tangentiel d'une particule est considéré comme une série de transitions adsorption/désorption entre les différents sites de surface du collecteur. Ce modèle très brièvement décrit n'a jamais été mis en oeuvre à cause du manque d'information sur les caractéristiques de surface.

D'autre part, une approche relativement récente, le modèle dit de la **Réaction d'Immobilisation**, tient compte de la phase immobilisée par un terme de réaction dans l'équation de bilan :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla J &= Q(c_S, c, d, t) && \text{phase mobile} \\ \frac{\partial c_S}{\partial t} &= - Q(c_S, c, d, t) && \text{phase immobile} \quad [2-54] \\ Q(c_S, c, d, t) &= Q_S(c_S, c, d, t) - Q_R(c_S, c, d, t) \end{aligned}$$

$Q_S(c_S, c, d, t)$ est un terme d'immobilisation et $Q_R(c_S, c, d, t)$ un terme de désorption. Le modèle du 'puits parfait' devient un cas particulier de celui-là, lorsque $Q_R = 0$ et Q_S est grand. De plus, la phase immobilisée est composée de particules retenues dans des minimums locaux d'énergie à la surface du collecteur.

La principale difficulté consiste donc ici dans la détermination du terme de réaction et dans le choix de conditions limites et initiales appropriées.

Le terme de réaction a déjà été examiné par plusieurs auteurs en supposant les surfaces uniformes et en se ramenant au modèle de réaction de surface où la réaction serait réversible. Ainsi, Dahneke (1975, 1976) s'est intéressé au coefficient de

désorption de particules due au mouvement brownien. Il assimile le processus de désorption à une réaction du premier ordre. Il trouve des taux de désorption en général insignifiants à moins que d'autres forces - hydrodynamiques, par exemple - ne s'exercent sur les particules tendant à les éloigner de la surface. Ruckenstein et Prieve (1973, 1976) ont, quant à eux, analysé l'adsorption et la désorption en fonction de l'intensité de l'énergie d'interaction particule/surface. Ils supposent que la barrière de potentiel ne peut être franchie par inertie. Leurs constantes cinétiques sont de la forme :

$$K_S = D(h_{\max}) \cdot ((\gamma_{\max}/2\pi kT)^{1/2}) \cdot \text{EXP}(-V_{T\max}/kT)$$

$$K_T = D(h_{\max}) \cdot (((\gamma_{\max} \cdot \gamma_{mn2})^{1/2})/2\pi kT) \cdot \text{EXP}((V_{T\max} - V_{Tmn1})/kT) \quad [2-55]$$

L'indice mn1 correspond au minimum primaire

γ_i = dérivée seconde de V_T par rapport à d , en $d = d_i$.

d - Autres théories.

◆ Étude thermodynamique de l'adhésion.

Une analyse thermodynamique a été effectuée par Asher, Bellon-Fontaine, Capdevilla et Corrieu (1990) et par Bellon-Fontaine, Mozes, Van der Mei, Sjollema, Cerf, Rouxhet et Bussher (1990) pour quantifier l'adhésion de bactéries sur des surfaces en polyuréthane, polypropylène ou acier. Pour cela ils ont déterminé la variation d'énergie libre d'une surface au cours de l'adhésion de particules, ceci au moyen de mesures d'angles de contact. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions théoriques si l'on tient compte de la rugosité de surface et pour des taux de recouvrement relativement faibles.

◆ Rétention dans des zones stagnantes.

D'après l'étude expérimentale du comportement de suspensions de polymères dans des milieux poreux, Chauveteau et Sorbie (1991) ont suggéré que des macromolécules peuvent être retenues dans un milieu poreux par l'intermédiaire de forces hydrodynamiques associées à des zones de diffusion pure. Ces zones seraient situées au niveau des points de stagnation sur la surface d'un collecteur ou au niveau des zones de contact entre collecteurs. Chauveteau et al. ont étendu la notion de rétention qu'ils définissent comme étant la différence entre la concentration de polymère au sein d'un pore et la concentration de polymère injectée. La rétention peut

ainsi être positive ou négative selon le signe de la différence des vitesses du fluide et du polymère au sein du pore.

e - Bibliographie expérimentale

La plupart des études expérimentales sont basées sur la détermination du taux de déposition initial, c'est à dire au tout début de l'expérience lorsque la surface du collecteur est propre.

Parmi les collecteurs modèles les plus utilisés dans les études expérimentales se trouve le disque tournant. En effet celui-ci permet d'avoir un champ de vitesses bien défini et une couche limite de diffusion d'épaisseur constante. Les expériences utilisant le disque tournant sont nombreuses ; donnons trois exemples : Marshall et Kitchener (1966), Hull et Kitchener (1969), Clint et al. (1973).

Les expériences réalisées au sein de milieux poreux reposent généralement sur l'analyse de différents paramètres : diamètres des grains de garnissage, des particules etc.... Parmi les auteurs ayant travaillé sur ce sujet , on trouve Fitzpatrick et Spielman (1973), Wnek et al. (1975), Kolakowski et Matijevic (1979), Kuo et Matijevic (1979), Rajagopalan et Chu (1982), Khilar et Fogler (1987) et Elimelech (1990).

On s'arrêtera dans la suite sur quelques unes de ces investigations expérimentales.

En ce qui concerne **Marshall et Kitchener (1966)**, leurs principales conclusions ont trait à la relation entre la stabilité des suspensions et la déposition de colloïdes sur un disque tournant. Des suspensions hautement stabilisées donnent lieu à une déposition négligeable. Le taux de déposition en l'absence de barrière de potentiel s'avère plus faible que la théorie ne le prévoit.

Hull et Kitchener (1969) ont étudié la déposition de particules de polystyrène sur un disque tournant de polyvinylformaldéhyde, en présence de dodecylsulfate de sodium et pour différentes concentrations de chlorure de sodium. On est dans des conditions répulsives. Le taux de stabilité théorique - taux de déposition maximale/taux de déposition effectif - s'avère beaucoup plus grand que celui obtenu expérimentalement. La meilleure explication leur semble être donnée par le caractère hétérogène de la surface des colloïdes et du collecteur. D'autre part, ils observent une non linéarité du taux de déposition en fonction du temps. Enfin, le taux de déposition initial ne semble pas être proportionnel à la concentration des particules.

Fitzpatrick et Spielman (1973) ont mesuré le taux de déposition de latex - 0,7 à 20 μm - passant au travers de billes de verres - 0,1 à 4 mm-. D'un point de vue théorique, le coefficient de filtration est calculé par un modèle prenant en compte la théorie DLVO, la sédimentation et l'interception. Ils concluent à un bon accord entre la théorie et l'expérience lorsque l'on est dans des conditions attractives. Leurs points expérimentaux sont toutefois très dispersés.

Bowen et Epstein (1979) utilisent une technique radioactive pour suivre l'évolution de la quantité de particules sphériques de silice déposées sur deux plaques parallèles. Le collecteur est chargé soit positivement soit négativement et le flux de suspension est laminaire. Lorsque l'on est dans des conditions attractives, le taux de déposition initial calculé par l'approximation de Smoluchowski-Levich et le taux obtenu par l'expérience sont en bon accord. Une de leur principale conclusion est que l'hétérogénéité de surface semble avoir un effet d'autant plus important que la concentration en sel est grande, donc que l'épaisseur de la double couche est faible.

Kolakowski et Matijevic (1979) et Kuo et Matijevic (1979) ont étudié l'adsorption et la désorption de particules sphériques d'hydroxyde de chrome dans une colonne remplie de billes de verre. Ils ont fait varier les conditions physico-chimiques et ont supposé que l'influence de l'hydrodynamique était négligeable au débit utilisé (1ml/mn). Ils ont cherché à déceler la présence de liaisons chimiques de type =Cr-O-Si= entre le collecteur et les particules : ils n'en ont détecté aucune. Ils ont également étudié la désorption des particules en fonction du pH, de la force ionique, et de la charge du contre-ion : les résultats s'interprètent conformément à la théorie DLVO.

En ce qui concerne la théorie du transfert de masse, **Rajagopalan et Chu (1982)** ont tenté de valider leur modèle par des expériences mettant en contact une suspension de particules colloïdales d'hydroxyde de chrome avec un lit de billes de verre. Lorsque l'on est dans des conditions favorables à la déposition, la théorie est en bon accord avec les mesures expérimentales. Dans le cas défavorable à la déposition, un écart important peut être obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales. Les auteurs attribuent cet écart à la grande marge d'erreur possible lorsque l'on mesure des taux de déposition très faibles et à une dispersion non négligeable des potentiels zêta. Quoiqu'il en soit, ils observent un déclin très rapide du taux de déposition en fonction du temps. Ils attribuent ceci à un effet 'd'exclusion de surface' dû aux particules adsorbées. Cette réduction du taux d'adsorption est aussi due au changement de force ionique lors de l'accumulation de particules à la surface des collecteurs.

Dabros et Van de Ven (1983) utilisent un microscope pour observer in-situ la déposition de particules de latex sur un collecteur. Il apparaît qu'une particule adsorbée peut bloquer une aire de 20 à 30 fois l'aire projetée de la particule. L'hypothèse avancée est que les latex auraient des chaînes carbonées qui, en s'étalant, produiraient une importante zone d'exclusion.

Elimelech (1990) effectue des injections échelons de latex colloïdaux dans une colonne remplie de billes de verre. Sa principale conclusion est qu'il n'y a aucun effet de taille des latex sur leur rétention dans la colonne. Lorsqu'il compare ses résultats expérimentaux à ceux obtenus par le modèle de réaction de surface, il constate que la théorie sous-estime de façon significative le taux de déposition des latex lorsque l'on est dans des conditions répulsives. D'autre part, il observe une inversion des résultats prévus par la théorie DLVO à forte force ionique - $I = 10^{-1} \text{M}$ -, inversion qu'il attribue aux effets d'hydratation.

Notons également l'étude expérimentale de **Khilar et Fogler (1987)**. Ils étudient la fixation et la désorption de particules d'argile dans un lit de sable. Des particules d'argile fixées sur les grains de sable peuvent se détacher sous l'effet d'un changement des conditions physico-chimiques du liquide qui percole. Ceci peut avoir comme conséquence en particulier une diminution brusque de la perméabilité du milieu quand on change la force ionique du milieu. Ils expliquent la désorption et le bouchage des pores par un mécanisme à deux étapes. Dans un premier temps, les particules se détachent de la surface des pores sous l'effet de la répulsion de double couche. Puis les particules soit se bloquent au niveau des rétrécissements des pores par effet d'exclusion de taille, soit sont chassées du milieu poreux. C'est ainsi un mécanisme comportant deux effets de seuil où les deux grandeurs importantes sont la concentration critique en sel (CSC) et la vitesse de fluide critique (CFC). Elles déterminent si les particules sont désorbées ou colmatent le milieu poreux.

- III -

MATÉRIAUX UTILISÉS

III - Matériaux utilisés

On souhaite pouvoir estimer la barrière répulsive d'interaction entre les particules et le milieu poreux. D'autre part, on veut minimiser des effets annexes tels que la rugosité de surface, l'inhomogénéité de structure, le facteur de forme ...

1 - Colloïdes modèles

Les colloïdes doivent donc être le plus proche possible de la sphéricité et monodispersés. Ainsi, on a choisi des particules de latex fournies par Polysciences, Warrington, USA. Celles-ci sont en polystyrène carboxylé.

a - Mode de préparation

(Vanderhoff, Van den Hul, Tausk et Overbeek, 1970 ; Van den Hul et Vanderhoff, 1968)

Le comportement des latex dépend de leur mode de préparation dont nous donnons ici la méthode standard. Les particules de latex sont généralement préparées par une polymérisation en émulsion. Les ingrédients sont : le milieu dispersant, l'eau ; le monomère, sujet à une polymérisation radicalaire et très peu soluble dans l'eau - exemple : le styrène - ; un initiateur, générateur de radicaux soluble dans l'eau ; un émulsifiant, molécule soluble dans l'eau composée d'une chaîne hydrophobe - chaîne alkyl - et d'une partie hydrophile - groupes sulfate, carboxylate -

La formation des latex peut être décomposée en trois étapes :

1- L'émulsifiant forme des micelles, le monomère est mécaniquement dispersé. les radicaux libres initient la polymérisation dans la phase aqueuse en formant des oligomères capturés par les micelles. Le monomère contenu dans les micelles est graduellement transformé en polymère.

2 - Le monomère, sous forme dispersée dans l'eau, diffuse vers les particules de polymère déjà formées qui grandissent jusqu'à épuisement du monomère.

3 - Durant cette étape, la distribution de taille rétrécit.

Suit ensuite une étape de désorption de l'émulsifiant qui peut se faire par dialyse ou par échange ionique sur une résine.

De plus en plus, on tend à éliminer l'utilisation du surfactant. Le processus de polymérisation est alors contrôlé par des facteurs tels que la concentration en monomère, la vitesse d'agitation ou la concentration en initiateur.

Enfin, les particules possédant un groupement spécifique en surface sont obtenues en introduisant ce groupement dans la solution à polymériser.

Notons que, d'après des mesures de diamètre effectuées par le fournisseur Polysciences, leurs latex ne se rétracteraient pas au séchage.

b - Caractéristiques des latex utilisés

Dans cette recherche, nous avons utilisé des suspensions de latex (Polysciences) à 2,5% en teneur volumique de latex. La densité de ces latex est 1,05. Les différentes tailles de latex utilisées ainsi que certaines de leurs propriétés sont rassemblées dans la table 3-1.

Diamètre(μm)	Déviati on standard	Groupe de surface
0,1	0,003 μm	COOH
0,226	0,0025 μm	COOH
0,55	0,0052 μm	COOH
0,79	0,0034 μm	COOH
1,16	0,03 μm	COOH

Table 3-1 : Caractéristiques des particules de latex utilisées

La teneur en groupes de surface est donnée comme étant de 0,12meq COO/g de polymère.

Quant aux spectres d'absorption dans le domaine UV de ces latex, spectres utiles pour le choix de la longueur d'onde lors de leur détection, ils sont donnés par les figures 3-1, a, b, c, d. Ils ont été effectués sur un spectrophotomètre Hitachi U 2000 à double faisceau.

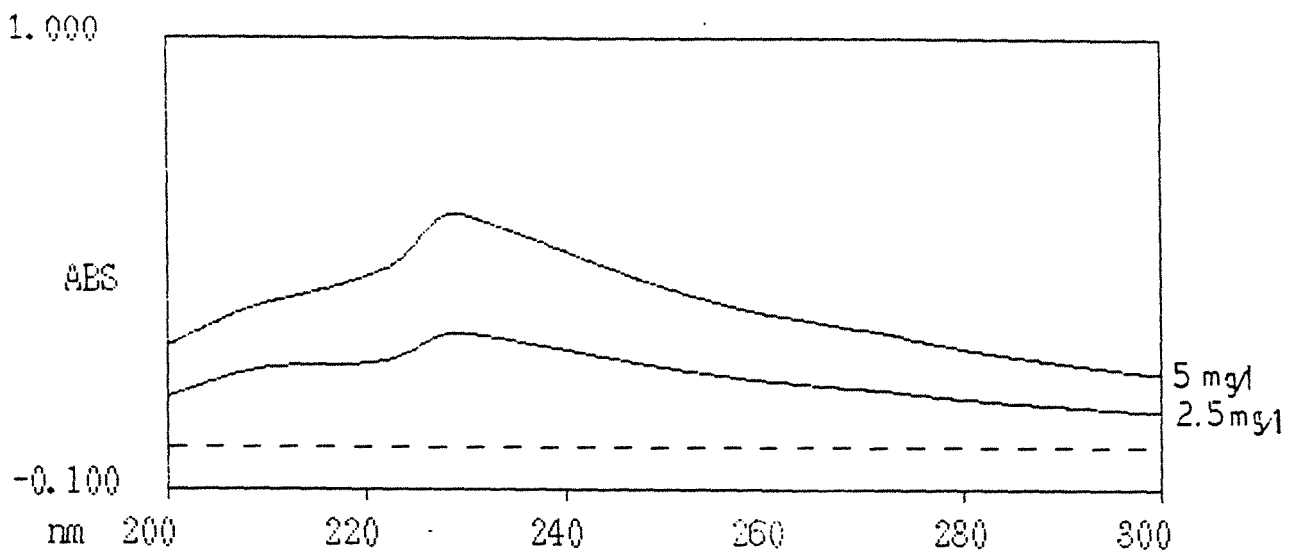


Figure 3-1 (a) : Spectre d'absorption UV des latex, $dp = 226 \text{ nm}$

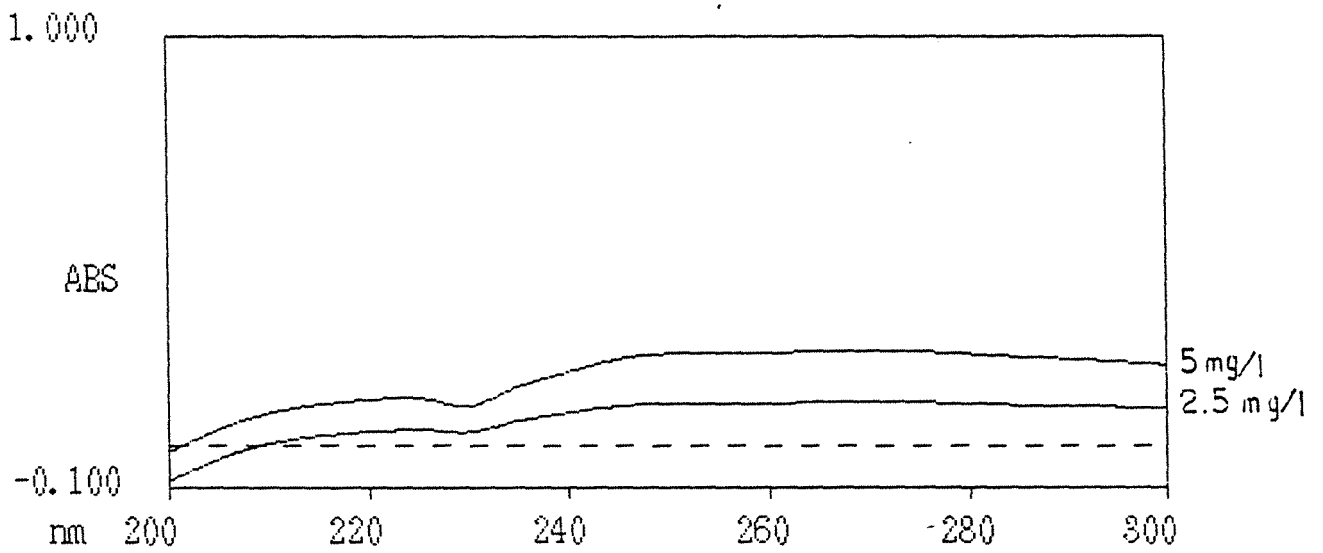


Figure 3-1 (b) : Spectre d'absorption UV des latex, $dp = 550 \text{ nm}$

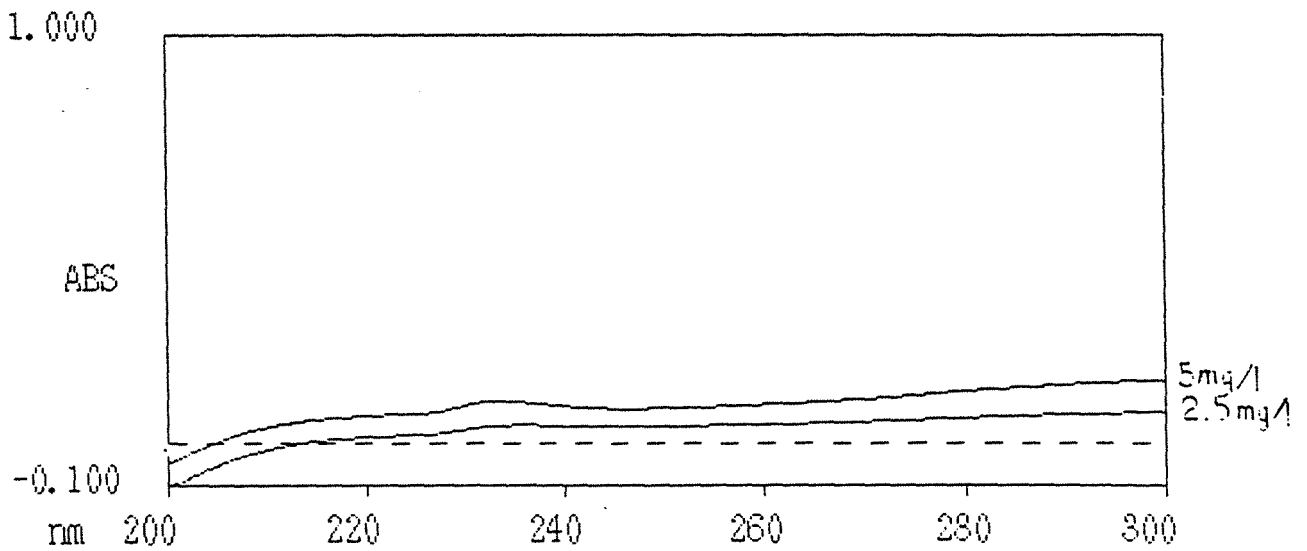


Figure 3-1 (c) : Spectre d'absorption UV des latex, $dp = 790 \text{ nm}$

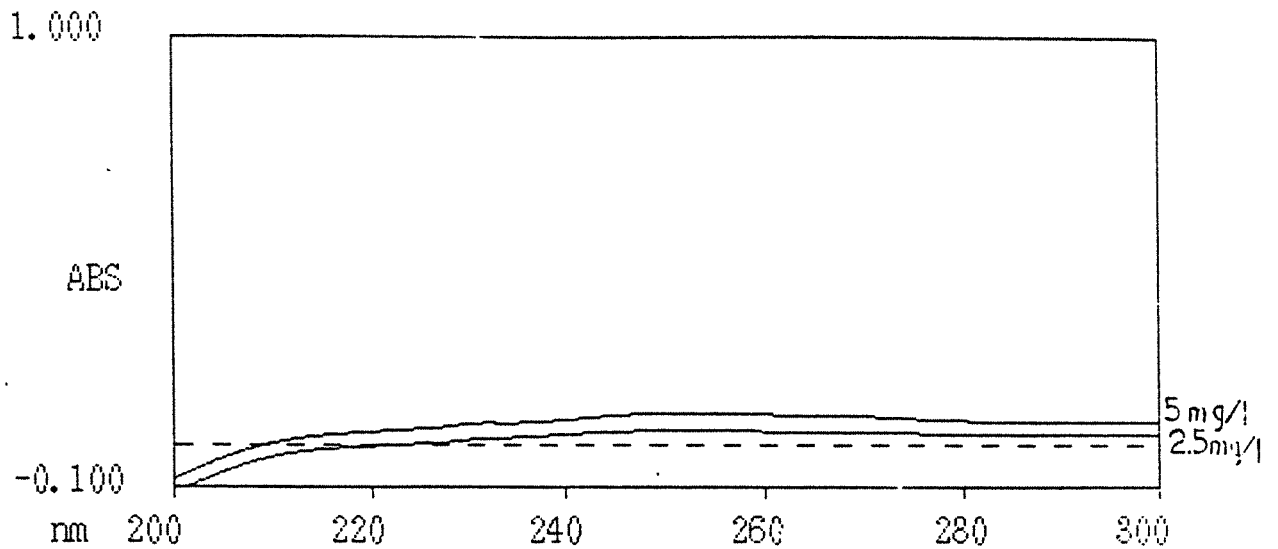


Figure 3-1 (d) : Spectre d'absorption UV des latex, $d_p = 1160 \text{ nm}$

2- milieu poreux

a - Milieu poreux modèle

Le milieu poreux modèle choisi est constitué de billes de verre. Celles-ci sont en verre sodo-calcique (SOVITEC, Florange, France). Leur granulométrie, obtenue par tamisage, est de 56-63 μm . Le diamètre moyen a été mesuré à l'aide d'un appareil Mastersizer dont le fonctionnement est basé sur le principe de diffraction lumineuse. Il est égal à 59,7 μm - cf. annexe I -. Cette mesure, ainsi que le bulletin technique de ces billes de verre sont donnés dans l'annexe 1. Parmi les principales caractéristiques, donnons la densité que nous avons mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium : 2,46 g/cm^3 . Leur composition chimique est donnée dans la table 3-2.

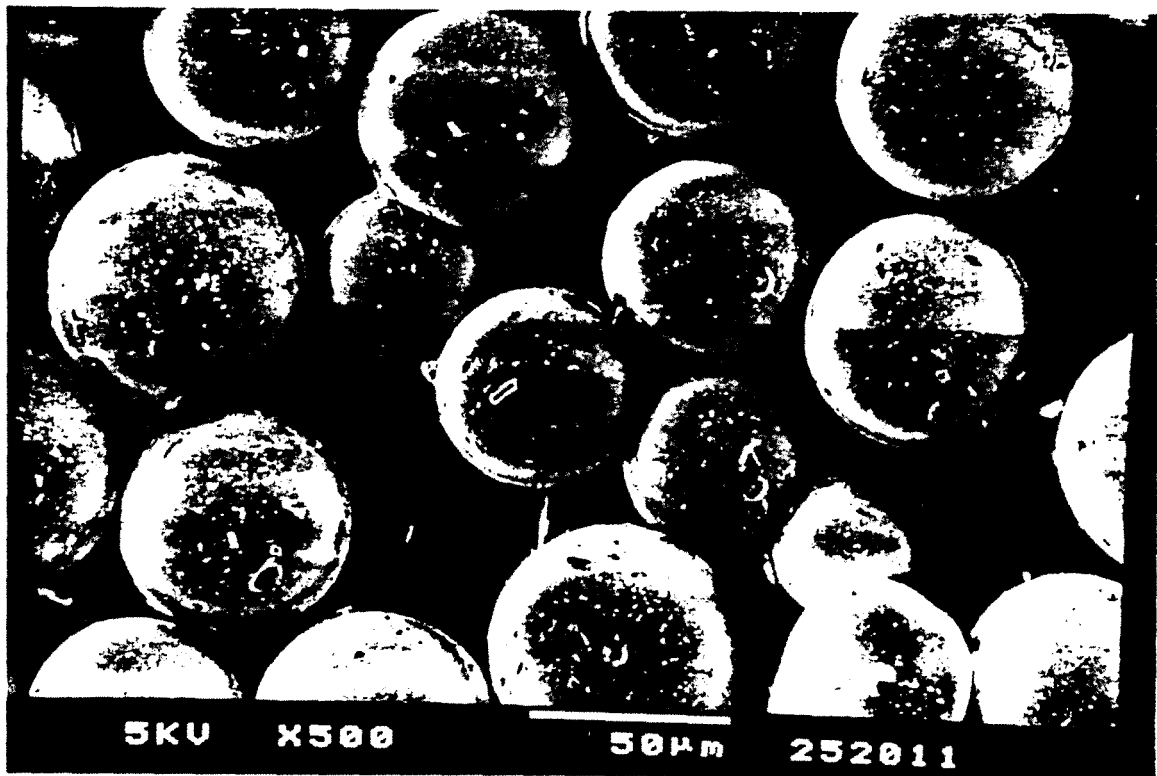
SiO ₂	72 à 73 %
Na ₂ O	13,3 à 14,3 %
K ₂ O	0,2 à 0,6 %
CaO	7,2 à 9,2 %
MgO	3,5 à 4 %
Fe ₂ O ₃	0,08 à 0,11 %
Al ₂ O ₃	0,8 à 2 %
SO ₃	0,2 à 0,3 %

Table 3-2 : Composition chimique du verre sodo-calcique
(SOVITEC, Bulletin technique)

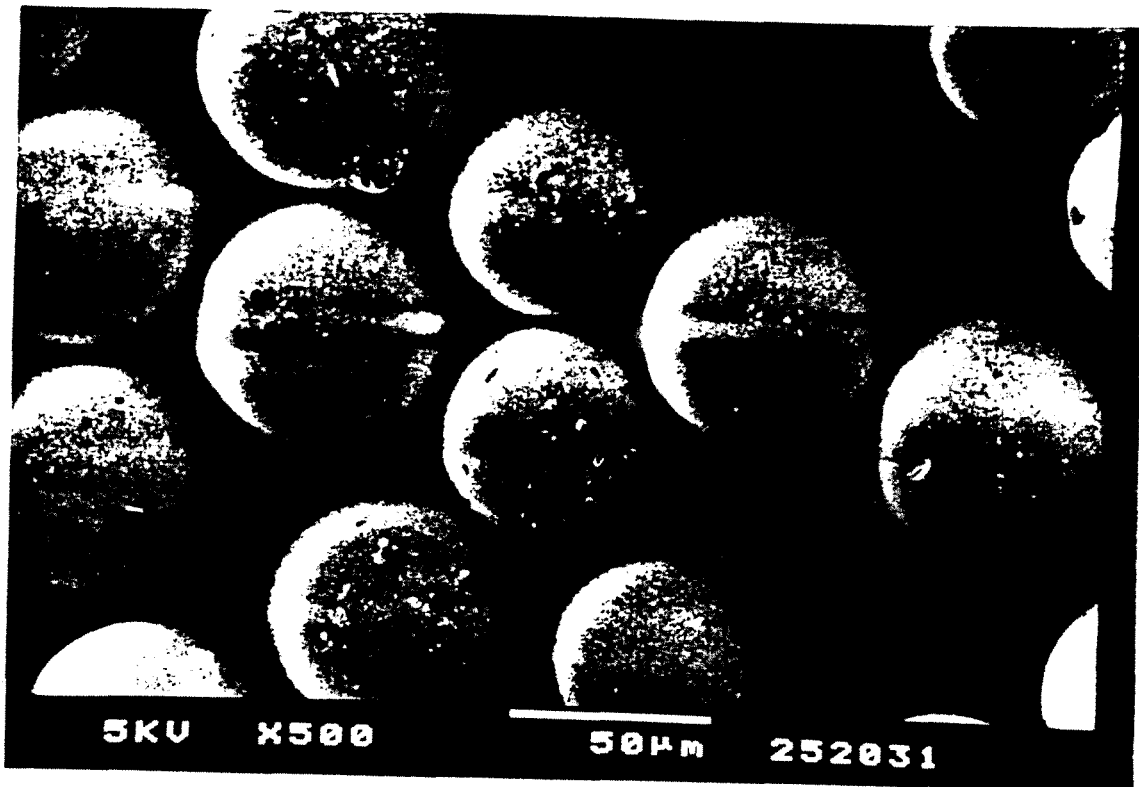
Ces billes sont supposées avoir une surface lisse, donc non abrasive et non poreuse.

Avant toute utilisation, elles ont été lavées par passage aux ultrasons, en alternance, dans des solutions acides - HNO_3 , 0,5M - et dans de l'eau désionisée. Un exemple de visualisation au microscope électronique de ces billes de verre avant lavage et après lavage est donné respectivement dans les figures 3-2, a et b. Lavées, elles ont effectivement un aspect homogène en surface.

En ce qui concerne leur charge de surface, celle-ci sera déterminée par la suite. On donnera ici simplement leur point isoélectrique : celui-ci est de 2,5 environ. D'un point de vue stabilité chimique, les billes s'avèrent instables lorsqu'elles sont en contact avec une solution de pH inférieur ou égal à 4.



(a)



(b)

Figures 3 - 2 : Visualisation au microscope électronique à balayage des billes de verre : (a) : avant lavage
(b) : après lavage

b - Autres milieux poreux utilisés

◆ Carbure de silicium

Ce carbure de silicium nous a été fourni par l' IFP, Rueil-Malmaison.

Celui - ci sera utilisé dans la partie suivante pour des mesures de potentiel d'écoulement. Nous avons utilisé deux granulométries distinctes. Les deux diamètres moyens déterminés par le Mastersizer(Malvern) déjà cité, sont de 39,32 et 62,53 μm - cf. annexe I - . Le SiC à 39,32 μm est du carbure de silicium à l'état brut. Le carbure de silicium de 62,53 μm a subi un traitement thermique à 350°C et a été mis dans cuve à sonication dans une solution d'HCl. La densité que nous avons mesurée au pycnomètre à hélium est de 3,17 g/cm^3 .

Notons que les grains de SiC ne sont pas sphériques ; leur facteur de forme aura une importance au niveau des mesures de courant d'écoulement. Nous discuterons ce point lors de la discussion des résultats.

♦ Alumine

C'est de l'alumine dite 'neutre', fournie par Prolabo. Elle est composée à plus de 92% d'oxyde d'aluminium. Sa granulométrie obtenue par tamisage est de 56-63 μm . La structure des grains est composée de mésopores - diamètres des mésopores supposés cylindriques compris entre 4 et 25 nm environ - (Thomas, 1987). Sa densité, mesurée au pycnomètre à hélium, est de 3,4 g/cm^3 . A l'aide de mesures électrophorétiques, nous avons déterminé son point isoélectrique aux environs de 10. Elle a un potentiel de surface positif tant que le pH de la solution environnante est inférieur à 10.

3- Solutions utilisées

Toutes les solutions utilisées sont préparées avec de l'eau pure distillée, filtrée sur membrane Millipore 0,2 μm (Système MilliQ, Millipore). Cette eau a une conductance inférieure à $10^7 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Le pH des solutions est ajusté avec des solutions de HCl ou NaOH, 10^{-1} , 10^{-2} ou 10^{-3} M préparées à partir de solutions Titrisol (Merck). Il est mesuré avec un pHmètre Tacussel (PHN - 850).

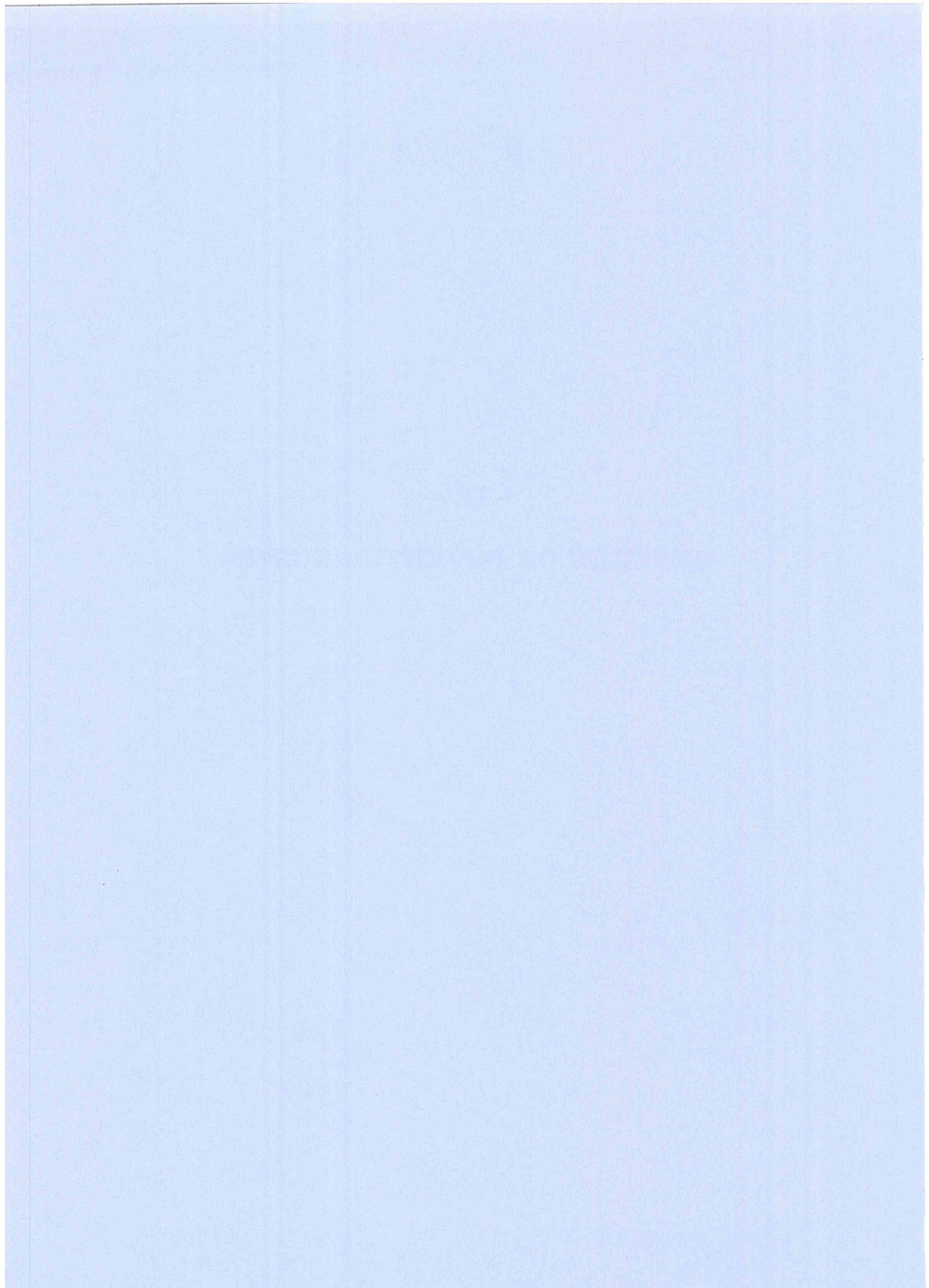
La force ionique est, quant à elle, ajustée avec des solutions de NaCl préparées à partir du sel sous forme solide (Normapur, Prolabo).

Les suspensions de latex sont préparées en prélevant une quantité de 'solution-mère' - à 2,5 % - que l'on met dans une solution de pH et de force ionique donnés. Notons que les suspensions de latex sont conservées au réfrigérateur, à 5°C, de façon à éviter toute détérioration chimique de ces solutions.



- IV -

MESURES DE POTENTIELS ZÊTA



IV Mesures de potentiels de surface

1 - Approche théorique

(Kruyt 1952, Hunter 1981, Leitzélément, 1984)

Rappelons la définition du potentiel zêta. Celui-ci est défini comme étant le potentiel au plan de cisaillement entre la partie de la double-couche qui reste rigidement liée à la particule et l'autre partie de son atmosphère ionique qui reste liée au milieu dans lequel elle se trouve(figure 4-1).

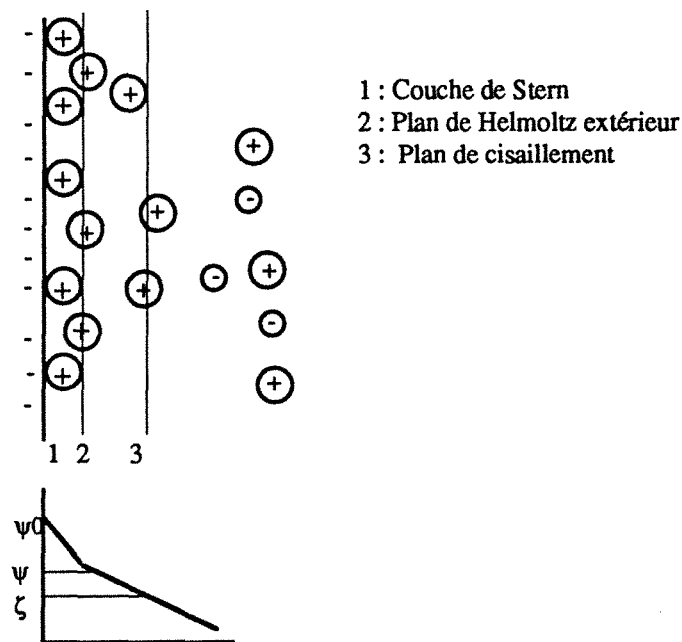


Figure 4 - 1 : Représentation de la double-couche

Le phénomène de base exploité pour la mesure de potentiels de surface est le mouvement d'une surface chargée au sein d'un fluide, en présence d'un champ électrique causant le mouvement ou résultant de celui-ci.

a - Electrophorèse.

Lorsqu'une particule est en mouvement dans une solution sous l'action d'un champ électrique, le système particule/partie rigide de la double couche est soumis aux forces suivantes:

- Force électrostatique $\vec{F}_e = q \vec{E}$
- force de frottement visqueux $\vec{F}_{st} = - 6\pi \mu a_p \vec{v}$
- force de rappel due à l'asymétrie de l'atmosphère ionique au-delà du plan de cisaillement, \vec{F}_r .

Du bilan des forces, $\vec{F}_e + \vec{F}_{st} + \vec{F}_r = 0$ à l'équilibre, sera déduite la mobilité électrophorétique définie comme suit :

$$ue. = \frac{\vec{v}}{\vec{E}} \quad [4-1]$$

avec v : vitesse limite à l'état stationnaire

E : champ électrique

Cette mobilité est reliée au potentiel zêta (ζ). Von Smoluchowski (1914) a établi une solution analytique pour des particules non déformables et non conductrices en surface :

$$ue = \frac{\epsilon_m}{\mu} \zeta \quad [4-2]$$

avec $\epsilon_m = \epsilon_0 \epsilon_r$, constante diélectrique du milieu dans lequel se trouve la particule

μ : viscosité

Henry (1931) a introduit un facteur de correction, $f(\kappa a_p)$, qui tient compte de l'influence de la conductivité des particules sur le champ électrique au voisinage de ces mêmes particules. Ce phénomène est insignifiant lorsque la couche diffuse est fine, soit $\kappa a_p \ll 1$, κ étant la longueur réciproque de Debye et Hückel et a_p le rayon de la particule. Dans la cas contraire, il peut faire varier de façon significative la mobilité électrophorétique. La figure 4-2 nous donne les variations de la fonction de Henry, $f(N_{DC})$, avec $N_{DC} = \kappa a_p$.

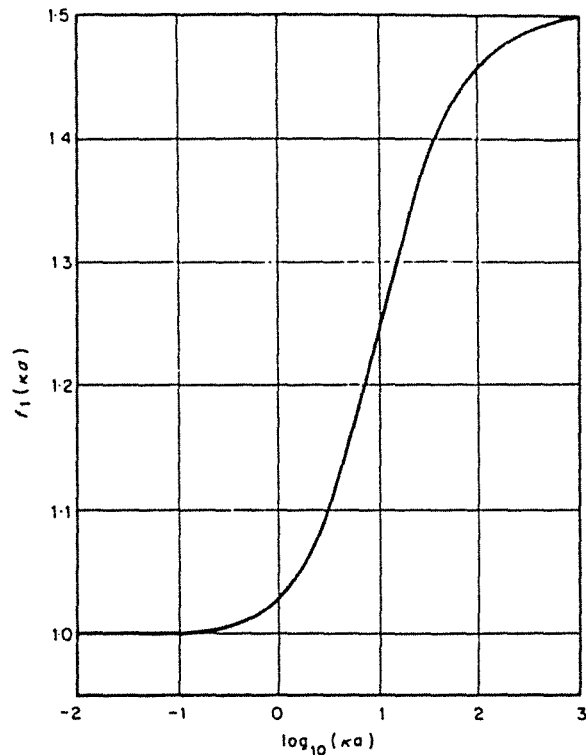


Figure 4-2 : Variations de la fonction de Henry avec N_{DC} .
(Hunter, 1981)

Les relations précédentes sont établies en supposant que la conductance de surface des particules et la conductivité de la couche diffuse restent faibles. De plus, elles ne tiennent pas compte de la déformation du champ électrique appliqué, déformation due au mouvement de la particule, ce qu'on appelle effet de relaxation. Selon l'analyse de Hückel et Henry, celui-ci trouve son origine dans la déformation de la double-couche. En présence d'un champ électrique, la couche diffuse se déplace dans un sens opposé au mouvement de la particule - Figure 4-3 -.

La dissymétrie de la couche diffuse engendre une différence de potentiel qui, ajoutée au mouvement en sens inverse de la double-couche, a un effet retardateur sur la mobilité électrophorétique. Parmi les différentes analyses que l'on trouve dans la littérature, on relèvera celle dérivée des études de Booth et qui nous donne, pour expression du potentiel de surface en fonction de la mobilité électrophorétique :

$$\frac{\zeta_e}{kT} = \frac{E}{f} - \frac{C_3 (E/f)^3 + C_4 (E/f)^4}{f + 3 C_3 (E/f)^2 + 4 C_4 (E/f)^3} \quad \text{pour un électrolyte } z:z$$

[4-3]

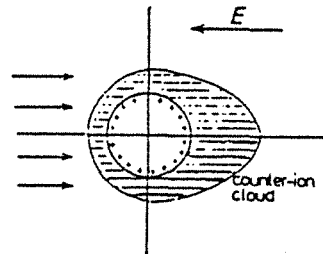
avec $E = 7520 \text{ ue (cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ s}^{-1})$ à 25°C

f = fonction de correction de Henry

$$C_3 = z^2 f_3(\kappa a_p) + 38,6 z \left(\frac{1}{\Lambda^{\circ+}} + \frac{1}{\Lambda^{\circ-}} \right) Z_3(\kappa a_p)$$

$$C_4 = 38,6 z \left(\frac{1}{\Lambda^{0+}} - \frac{1}{\Lambda^{0-}} \right) Z_4(\kappa a_p)$$

$\Lambda^{0+}, \Lambda^{0-}$: Conductivités équivalentes de l'électrolyte soit,
pour NaCl : $\Lambda^{0+} = 50,15$; $\Lambda^{0-} = 76,35 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$



—Sketch of the counterion cloud surrounding a positively charged colloidal particle moving in an electric field E . The arrows indicate the direction of counterion motion at points far from the particle.

Figure 4 - 3 : Effet de relaxation
(O'Brien & White 1978)

Les valeurs de Z_3 et Z_4 sont données dans la figure ci-dessous :

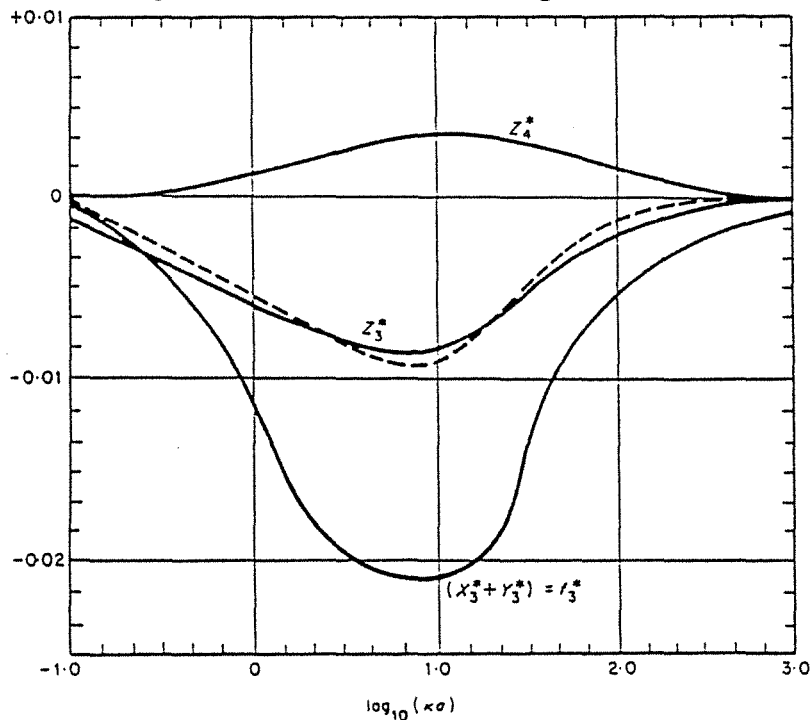


Figure 4 - 4 : Valeurs des fonctions Z_3 et Z_4
(Hunter, 1981)

Par ailleurs, il est intéressant d'avoir un ordre de grandeur de la densité de charge de surface. Loeb (1961) propose une relation empirique permettant d'évaluer la charge de surface d'une particule dont on a mesuré le potentiel zêta, dans le cas d'un électrolyte 1:1, lorsque $\kappa a_p > 1$:

$$Q_e = 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r \frac{kT}{ze} \kappa a_p^2 \left(2 \sinh\left(\frac{z\bar{\zeta}}{2}\right) + \frac{4}{\kappa a_p} \tanh\left(\frac{z\bar{\zeta}}{4}\right) \right) \quad [4-4]$$

$$\text{avec } \bar{\zeta} = \frac{\zeta e}{kT} ; \quad \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_m$$

$$\text{La densité de charge de surface est } \sigma_e = \frac{Q_e}{4\pi a_p^2}$$

b - Courant d'écoulement

Un courant d'écoulement est généré lorsque la phase continue, en contact avec la phase chargée solide et immobile, se déplace, sous l'action d'une force mécanique - convection forcée -.

Considérons le cas d'un tube capillaire, système moins complexe qu'un milieu poreux.

Lorsque le fluide est mis en mouvement sous l'action d'une pression appliquée ΔP , il entraîne dans son mouvement les charges de la zone diffuse de la double-couche électrique, ce qui génère un courant électrique de convection, I_{conv} . La conséquence directe de ce transport de charges est l'apparition d'une différence de potentiel, V , aux bornes du capillaire qui, elle-même, provoque un courant de conduction, I_{cond} , opposé au courant de convection. Notons que ce courant de conduction se propage par tous les chemins possibles à l'intérieur du capillaire. A l'état stationnaire, le courant de convection, proportionnel à la pression ΔP , est égal en intensité au courant de conduction, proportionnel à la différence de potentiel V : $I_{\text{conv}} = - I_{\text{cond}}$.

La vitesse d'un filet de fluide en écoulement laminaire à une distance r de l'axe du capillaire de longueur L est donnée par :

$$v(r) = \frac{\Delta P}{4\mu L} (r_t^2 - r^2) \quad [4-5]$$

r_t : rayon du tube capillaire

Le courant de convection est :

$$I_{\text{conv}} = \int_0^{\pi} 2\pi r v(r) \rho(r) dr \quad 0 < r < r_t$$

$\rho(r)$: densité de charge donnée par l'équation de Poisson

Le déplacement des charges a lieu au voisinage de la paroi ; r reste toujours proche de r_t .

On pose $y = r_t - r$. Il vient :

$$I_{\text{conv}} = \int_0^{\pi} \frac{\pi \Delta P}{2\mu L} (2r_t - y)(r_t - y)y \rho(y) dy \quad 0 < y < r_t$$

En supposant $y \ll r_t$,

$$I_{\text{conv}} = \int_0^{\pi} \frac{\pi \Delta P}{\mu L} r_t^2 y \rho(y) dy \quad 0 < y < r_t$$

La densité volumique de charge est donnée en fonction du potentiel par :

$$\rho(y) = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2}$$

Il vient :

$$I_{\text{conv}} = - \int_0^{\pi} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \pi \Delta P}{\mu L} r_t^2 y \frac{d^2 \phi(y)}{dy^2} dy$$

On effectue une intégration par partie de cette dernière intégrale en supposant :

$$\phi(y) = \zeta \text{ quand } y = 0$$

$$\phi(y) = \frac{d\phi(y)}{dy} = 0 \text{ quand } y = r_t$$

d'où

$$I_{\text{conv}} = - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \pi \Delta P}{\mu L} r_t^2 \zeta \quad [4-6]$$

Le courant de conduction est :

$$I_{\text{cond}} = \frac{\pi r_t^2}{L} V \Lambda^0 \quad [4-7]$$

avec Λ^0 , conductivité du liquide

Lorsque $I_{\text{cond}} = I_{\text{conv}}$ à l'équilibre, il vient :

$$\frac{V}{\Delta P} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\mu \Lambda^0} \zeta \quad [4-8]$$

En ce qui concerne un milieu poreux, les phénomènes de base impliqués restent les mêmes, ainsi que les conditions requises. Rappelons ces conditions :

- l'écoulement doit être laminaire
- le rayon de courbure du capillaire ou des pores doit être plus grand que l'épaisseur de double-couche
- le milieu poreux est supposé incompressible.
- la conductance déterminant le courant de conduction devrait dépendre uniquement de la conductivité de la solution. Si la conductance de surface joue un rôle, une correction est à apporter. Celle-ci est facile à établir pour un capillaire : Λ^0 est remplacé par $\Lambda^0 + \frac{2\lambda_s}{r_t}$, λ_s étant la conductance spécifique de surface. En revanche, elle est loin d'être évidente pour un milieu poreux.

Ainsi, pour s'affranchir des effets de conduction de surface qui peuvent prendre de l'importance à faibles concentrations en électrolyte, on mesure le courant d'écoulement en créant un shunt au moyen d'une résistance externe qui court-circuite le courant retour de conduction. Lorsque la valeur de cette résistance est suffisamment faible, la totalité du courant de conduction passe par le court-circuit. Le montage est le suivant - Figure 4-5 - :

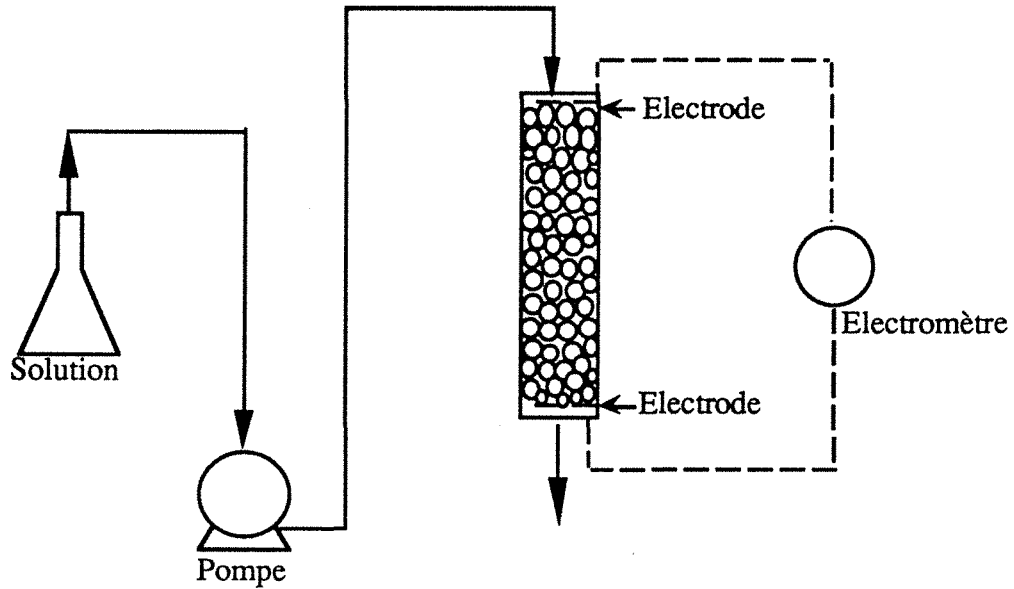


Figure 4 - 5 : Schéma expérimental de courant d'écoulement

On peut assimiler le montage, lorsque l'on est à l'équilibre, au schéma électrique suivant - figure 4-6 -:

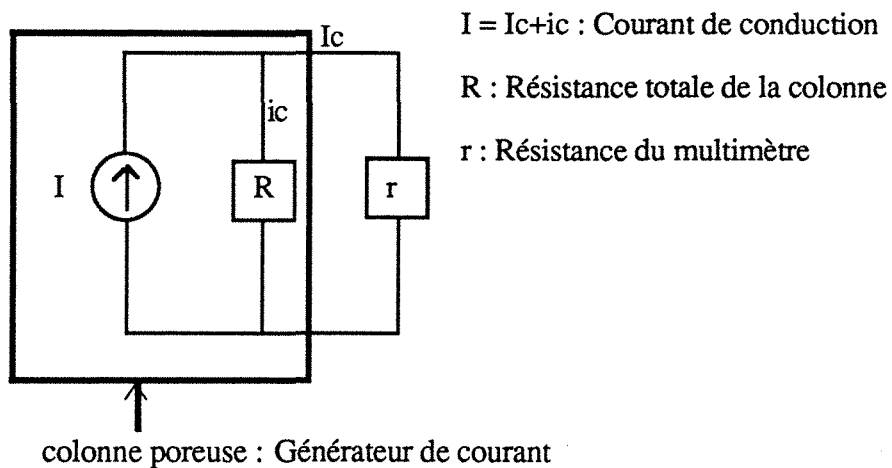


Figure 4 - 6 : Schéma électrique auquel peut s'assimiler le montage de courant d'écoulement.

Dans le cas d'un lit poreux, pour plus de commodité, on exprime ζ en fonction de la pente I_{CONV} / Q_e , Q_e = débit d'entrée de la phase mobile. Ce milieu poreux est assimilé à un faisceau de n tubes capillaires en parallèle, de rayons identiques r_t parcourus chacun par un courant i et un débit q ; on a $I_{CONV} = n i$ et $Q_e = n q$. Si d_g est

le diamètre moyen de grain du lit poreux, on suppose $r_t = \frac{d_g \epsilon}{3(1-\epsilon)}$ [4-9], ϵ étant la porosité du lit poreux (Leitzement, 1984). L'expression obtenue précédemment pour un tube capillaire reste valable pour le débit q et le courant i .

La loi de Poiseuille nous donne la vitesse moyenne du fluide à l'intérieur d'un capillaire :

$$\bar{v} = \frac{r^2 \Delta P}{8\mu L} \quad [4-10]$$

et, de plus :

$$\bar{v} = \frac{q}{\pi r^2}$$

d'où

$$\frac{i}{q} = \frac{8\epsilon_0 \epsilon_r}{r^2} \zeta$$

Or,

$$\frac{i}{q} = \frac{I_{conv}}{Q_e}$$

D'où l'expression :

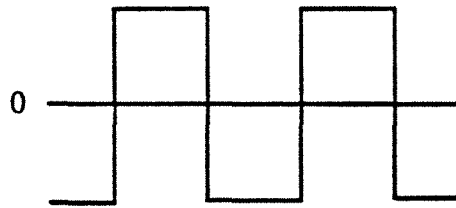
$$\zeta = -\frac{r^2}{8\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{I_{conv}}{Q_e} \quad [4-11]$$

2 - Mesures expérimentales

a - Mesure des mobilités électrophorétiques

◆ - Mise en oeuvre

Les mesures de mobilités électrophorétiques des particules de latex ont été réalisées avec un appareil Malvern ZETASIZER IIc dont le fonctionnement est basé sur le principe de la vélocimétrie laser. Dans cet appareil, deux faisceaux de lumière cohérente obtenus par un rayon laser He-Ne se croisent à l'intérieur d'une cellule en quartz contenant la suspension à analyser. Cette cellule est constituée d'un capillaire aux extrémités duquel se trouvent les électrodes en platine platiné. Le champ électrique appliqué est un signal carré de fréquence 0,5 Hz :



Les particules ont donc un mouvement de va-et-vient. La polarisation des électrodes est ainsi évitée. D'autre part, la cellule de mesure est placée dans un bain thermostaté de façon à ce qu'aucun courant de convection thermique ne soit généré.

L'intersection des deux faisceaux se fait au niveau d'un des deux plans stationnaires à l'intérieur du capillaire. A cette intersection, des franges d'interférences se forment. Les particules se déplaçant perpendiculairement à ce champ d'interférence et, sous l'influence du champ électrique appliqué, diffusent la lumière qui subit alors une variation de longueur d'onde - Effet Doppler -. La fréquence de la lumière diffusée varie linéairement avec la vitesse de migration des particules. Les photons provenant de cette lumière diffusée sont détectés par un photomultiplicateur puis envoyés à un corrélateur. La fonction de corrélation obtenue est transformée en une distribution de fréquences qui, elle-même, fournit une distribution de mobilités électrophorétiques. Un exemple de spectre de mobilité obtenu pour des particules de latex est donné sur la figure 4-7.

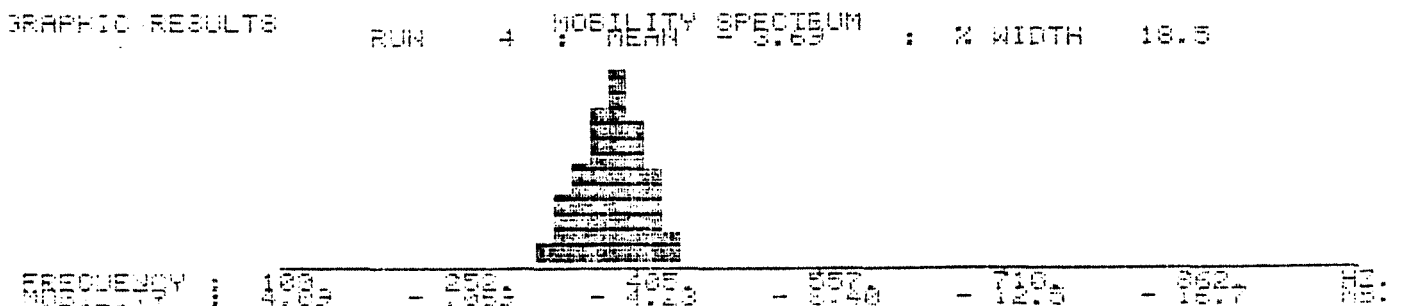
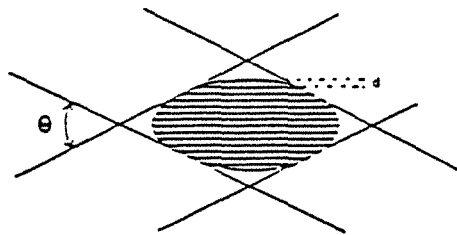
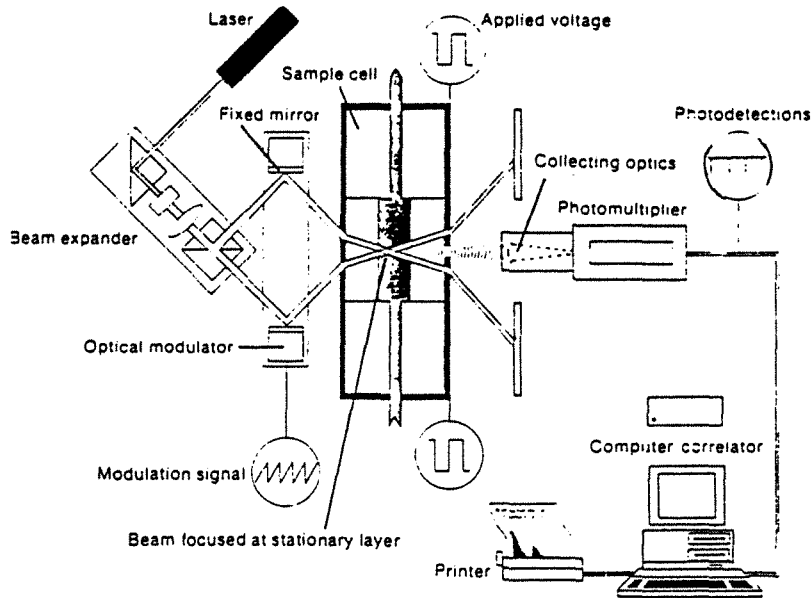


Figure 4 - 7 : Distribution de mobilités pour des latex de diamètre $0,79 \mu\text{m}$, $I = 10^{-4}$, $\text{pH} = 5,00$

On peut ensuite en déduire les potentiels de surface. Un modulateur permet de lever toute ambiguïté sur le signe de la mobilité. En effet, il provoque le déplacement des franges d'interférence avec une vitesse U_0 . La vitesse relative de déplacement des particules par rapport aux franges est $U-U_0$. Ainsi, suivant le sens de déplacement des particules, donné par le signe de U , leur vitesse relative va augmenter ou diminuer. Le principe de fonctionnement de l'appareil est présenté sur la figure 4-8.



$$\delta v = \frac{U}{d} = \frac{2Un}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad U = \mu E$$

- U : Vitesse de déplacement des particule
- d : Distance entre les raies
- n : Indice de réfraction du milieu
- λ : Longueur d'onde du laser
- θ : Angle entre les faisceaux
- μ : Mobilité électrophorétique
- v : Fréquence

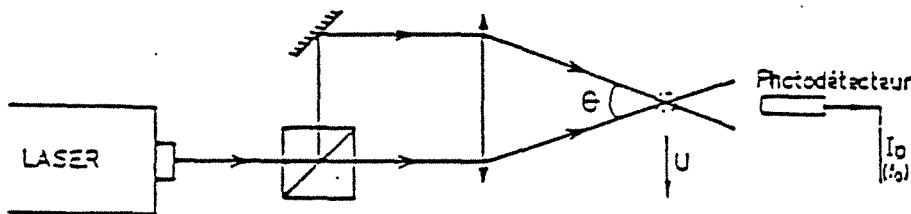


Figure 4-8 : Schéma du Zetasizer IIc
(P.McFadyen, Malvern)

◆ - Suspensions de latex utilisées

Les suspensions de latex sont préparées comme indiqué au chapitre III. Leur concentration est de 10 mg/l, soit $1,65 \cdot 10^{12}$ et $3,88 \cdot 10^{10}$ particules/l pour les latex respectivement de $0,226 \mu\text{m}$ et $0,79 \mu\text{m}$ de diamètre.

◆ - Résultats

Les figures 4-9 a, b, c, d, d' nous donnent les potentiels zêta obtenus en fonction du pH, à quatre forces ioniques : 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-2}$, $2,25 \cdot 10^{-2}$ et $2,25 \cdot 10^{-3}$ M. Sur les figures a, b, c et d, le potentiel zêta est calculé à partir des mesures de mobilités électrophorétiques, par la relation de Smoluchowski prenant en compte la fonction de correction de Henry. Sur la figure d', le potentiel zêta a été calculé toujours à partir des mesures de mobilités, mais ici, on tient compte des effets de relaxation dont nous reparlerons dans la discussion.

Chaque point correspond à la moyenne de deux mesures effectuées sur deux solutions différentes.

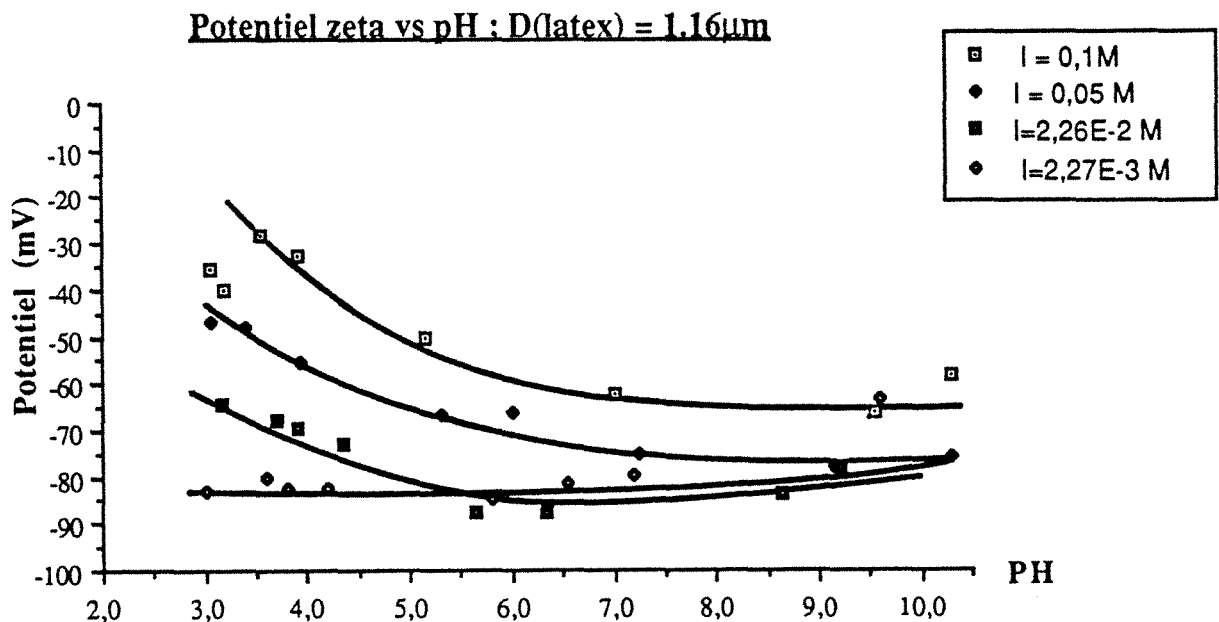


Figure 4-9, (a)

Potential Zeta vs pH ; $D(\text{latex}) = 0.79 \mu\text{m}$

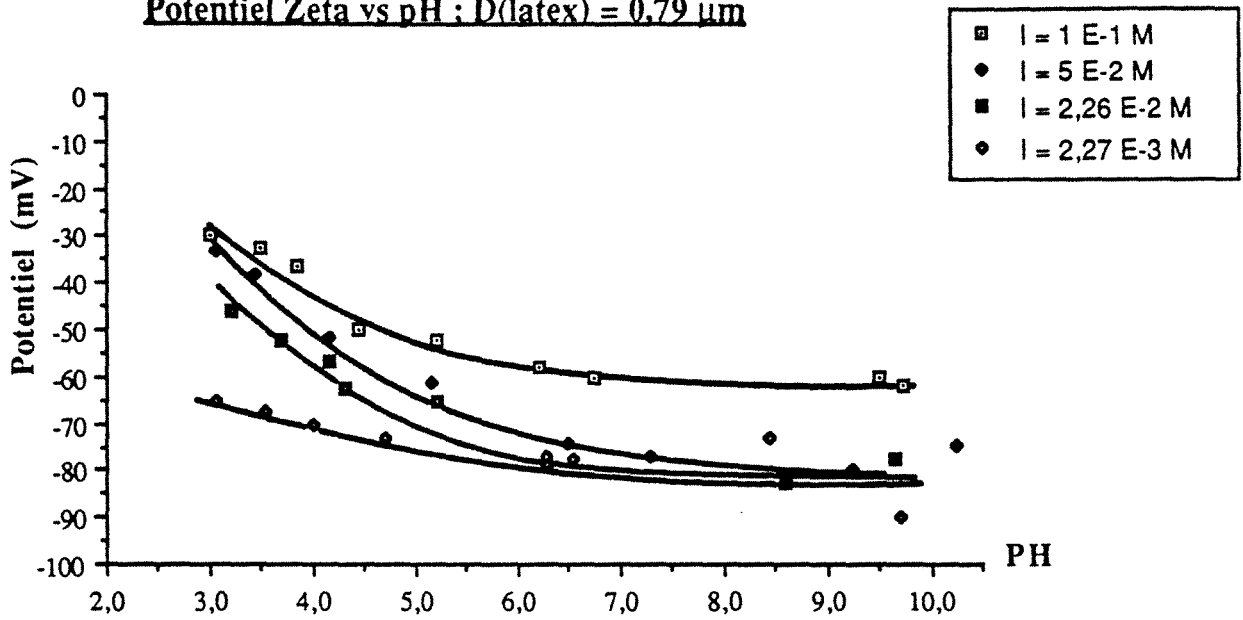


Figure 4-9, (b)

Potential Zeta vs Ph ; $d(\text{latex}) = 0.55 \mu\text{m}$

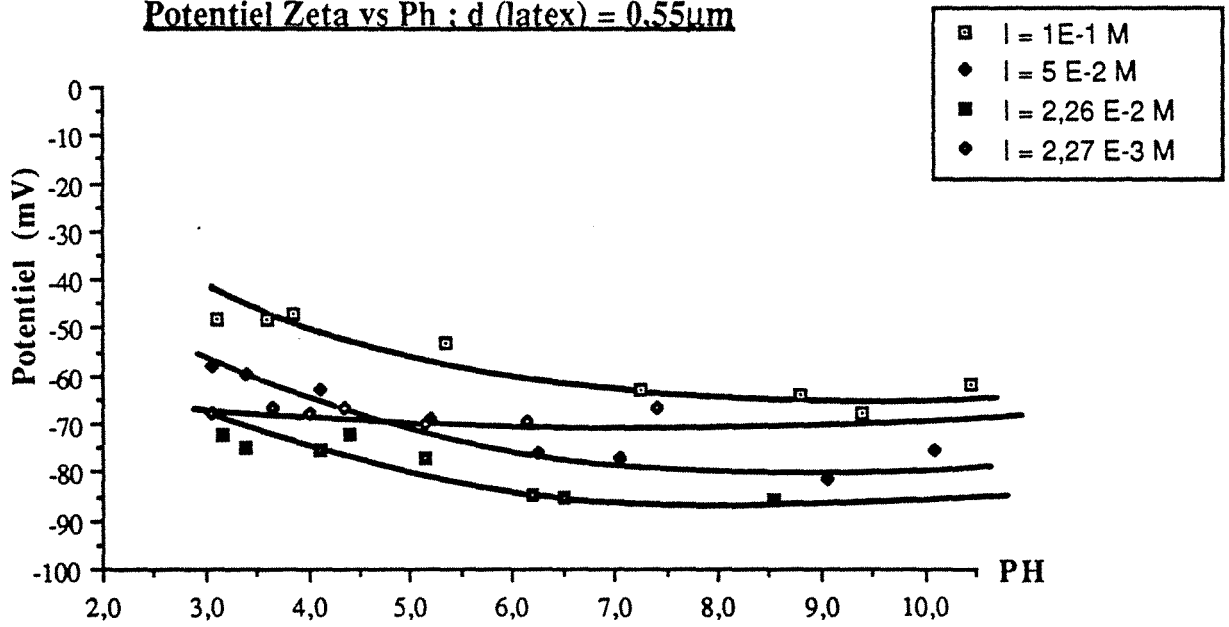


Figure 4-9, (c)

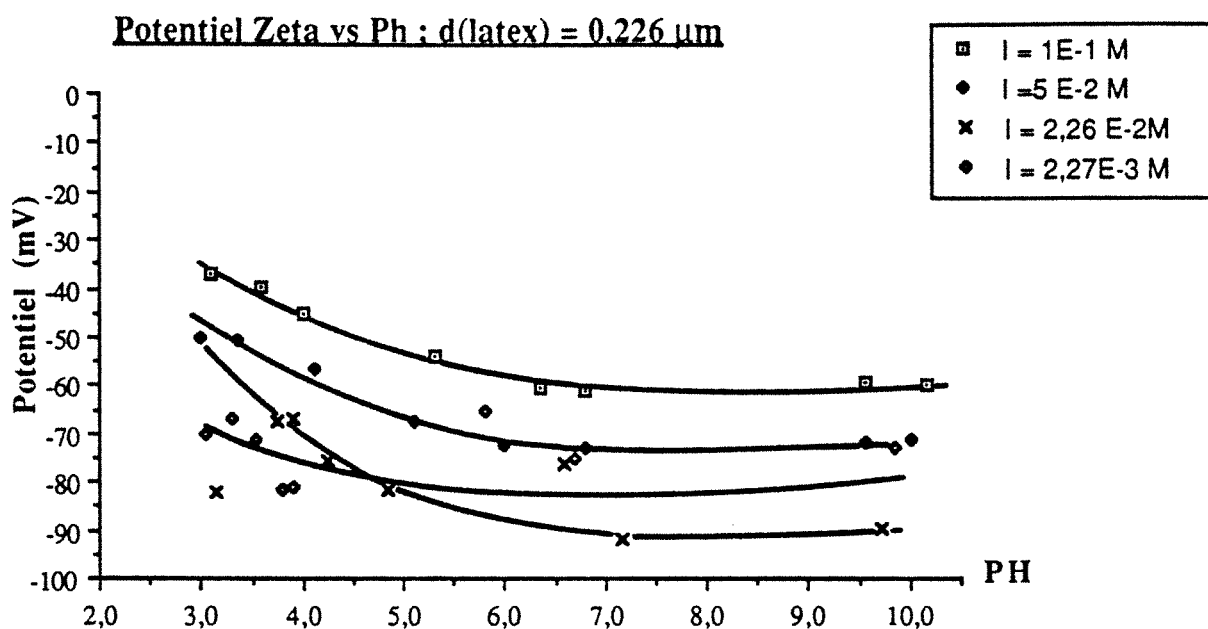


Figure 4-9, (d)

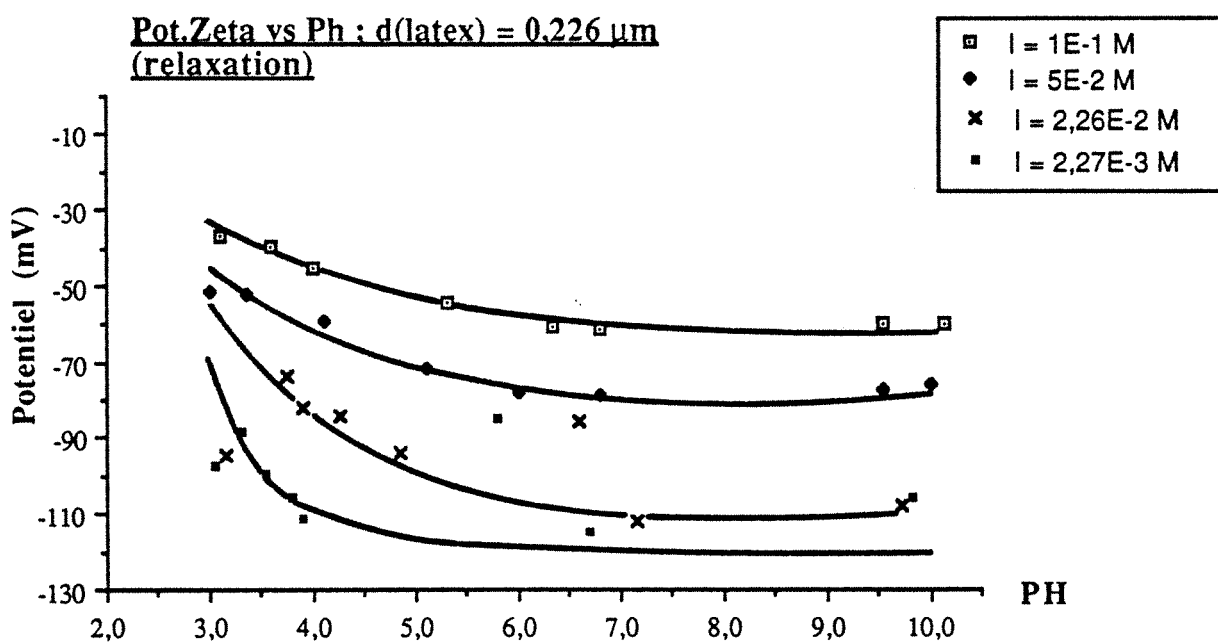


Figure 4-9, (d')

Figure 4-9 a, b, c, d et d' : Potentiels zeta en fonction du pH à force ionique fixée et pour les diamètres de latex suivants : 226, 550, 790, 1160 μm

Pour les latex de 0,1 μm de diamètre, aucun résultat satisfaisant n'a pu être obtenu : les distributions de mobilités électrophorétiques sont très dispersées. Ceci peut être dû à une certaine instabilité de ces latex. Pour les autres tailles, les résultats sont reproductibles. Cependant, une certaine instabilité est observée à la plus grande force ionique.

◆ - Discussion

Globalement, les potentiels mesurés varient entre -30 et -90 mV. A partir de ceux-ci, on calcule les densités de charge de surface par la formule de Loeb. Un exemple de valeurs obtenues est donné dans la table 4 - 1 ci-après :

I (M)	10^{-1} M	$5 \cdot 10^{-2}$ M	$2,26 \cdot 10^{-2}$ M	$2,25 \cdot 10^{-3}$ M
dp(μm)				
1,16	- 5,23	- 4,77	- 3,82	- 1,14
0,79	- 5,23	- 4,67	- 3,14	- 1,27
0,55	- 5,36	- 5,33	- 4,26	- 1,03
0,226	- 5,38	- 5,13	- 4,02	- 1,05

Table 4 -1 : Densité de charge de surface σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) des latex à différentes forces ioniques, pour un pH fixé à 6,00.

Ces valeurs méritent d'être comparées à la littérature. Hlavacek (1990), dans sa thèse, a également fait des mesures de potentiel zêta sur des latex en polystyrène carboxylé fournis par Serva Feinbiochemica, Heidelberg. Il a étudié deux tailles, 330 nm - groupes de surface : 0,54 méq/g - et 1100 nm - groupes de surface : 0,065 méq/g -. Ces mesures ont été réalisées sur le même appareillage que nous. Quant à la préparation des solutions, il fixe le pH avec des solutions de NaOH et de HCl, ce qui fixe aussi la force ionique. Lorsque la solution passe de pH = 10, $I = 1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ à pH = 2, $I = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$, la densité de charge de surface, calculée à partir de la formule de Loeb, varie de -0,70 à 0,24 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les latex 1100 nm et de -0,425 à -0,275 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les latex 330 nm. Les valeurs obtenues sont nettement plus faibles que les nôtres, ceci même pour des latex qui ont une densité de groupes de surface plus importante. Comment expliquer cette différence entre des latex qui ont à priori les mêmes propriétés de surface?. Stone-Masui et Watillon (1975) nous donnent un élément de réponse. Ils ont synthétisé des latex en polystyrène par une polymérisation en émulsion, d'une part en utilisant différents émulsifiants, d'autre part sans émulsifiant. Ces latex sont ensuite purifiés par diverses méthodes. Ils ont ensuite déterminé leur charge de

surface par des mesures potentiométriques et conductimétriques. Ils ont observé qu'un latex préparé, par exemple avec du dodécylsulfate de sodium - acide fort - possède des groupes acide fort en surface, et a une charge moyenne de $1,03 \pm 0,08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, alors qu'un latex préparé avec du stéarate de potassium - acide faible - possède des groupes acide faible en surface, et a une charge moyenne de $9,1 \pm 0,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ils ont vérifié que la méthode de purification influait très peu sur la charge de surface. En l'absence d'émulsifiant, les latex possèdent des groupes acide faible et ont une charge moyenne au point d'équivalence de l'ordre de $6,6$ à $8,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ainsi le mode de préparation influe de façon sensible sur leur charge de surface.

Considérons maintenant l'évolution du potentiel de surface en fonction du pH et de la force ionique de la solution.

Pour des pH de 7 et plus, quel que soit le diamètre de latex et la force ionique, les courbes sont alors parallèles à l'axe des abscisses. Autrement dit, l'ionisation des groupes de surface, groupes carboxyles en l'occurrence, est quasiment complète dès le pH 7 - Rappelons que le pKa des groupes carboxyles est de 4,64 (Stone-Masui et Watillon, 1975) - .

Pour un diamètre donné, l'augmentation de force ionique entraînant une augmentation des contre-ions tend à diminuer le potentiel électrocinétique. Ceci est dû, conformément à la théorie de la double-couche, à une compression de celle-ci et à une neutralisation de charge. Notons que l'on n'observe pas de différence significative entre les valeurs de potentiels zêta obtenues d'un diamètre à l'autre.

En revanche, à un diamètre donné, on observe un comportement 'anormal' aux faibles forces ioniques : le potentiel zêta rediminue à $I = 2,25 \cdot 10^{-3}$ M. Autrement dit, on a un maximum dans le tracé des courbes potentiel zêta en fonction de la force ionique. Diverses explications peuvent être avancées. Serait-ce que, aux concentrations en électrolyte supérieures ou égales à $2,25 \cdot 10^{-2}$ M, il se produit une adsorption de co-ions, en l'occurrence Cl^- , qui augmenterait le potentiel électrocinétique négatif ? Midmore et Hunter (1988) ont mesuré le potentiel zêta de particules de latex, à plusieurs concentrations en électrolytes. Ils ont choisi ceux-ci de façon à ce qu'ils aient le même contre-ion - K^+ - pour différents co-ions - Cl^- , F^- , Br^- , I^- . Ils n'ont observé aucune influence du co-ion. Il est ainsi peu probable que l'adsorption de co-ion soit le phénomène mis en jeu dans notre cas.

On peut aussi invoquer le modèle dit ' de couche hérissée' (Van Der Put et Bijsterbosch, 1983). Selon ce modèle, la surface des latex serait constituée de chaînes de polymères portant les charges de surface. Ces chaînes s'étendent dans la solution à faible force ionique et se contractent à forte force ionique. Ces expansions et contractions de chaînes de polymères en surface affectent l'emplacement du plan de cisaillement et donc la mesure du potentiel zêta.

Enfin, considérons l'effet de relaxation. Selon Kruyt (1952), on peut le considérer en fonction des valeurs prises par κa_p , κ étant la longueur réciproque de Debye et Hückel, et a_p le rayon de la particule. Pour des valeurs de κa_p comprises entre 0,1 et 100, l'effet de relaxation peut apporter une correction importante si les valeurs de potentiels zêta sont assez élevées - $\zeta \gg 25$ mV-. Pour des valeurs de κa_p plus grandes que 100, l'effet de relaxation devient négligeable. Les valeurs de κa_p obtenues dans notre cas sont rassemblées dans le tableau 4 - 2 :

I (M)	10^{-1} M	$5 \cdot 10^{-2}$ M	$2,26 \cdot 10^{-2}$ M	$2,25 \cdot 10^{-3}$ M
1,16	602	426	286	91
0,79	410	290	195	62
0,55	285	202	136	43
0,226	117	83	56	18

Table 4 -2 : Valeurs de $N_{DC} = \kappa a_p$ pour les différents diamètres de latex et différents forces ioniques considérés.

Pour les diamètres 0,55 à 1,16 μm , si l'on calcule les potentiels zêta en tenant compte de l'effet de relaxation par une méthode citée dans l'approche théorique, la différence entre ces valeurs et celles obtenues par la formule de Henry n'excède pas 8 mV. Quant aux latex de 0,226 μm cette différence peut aller jusqu'à 30 mV à une force ionique de $2,25 \cdot 10^{-3}$ M- Figures 4 - 9 (d) et (d') - .

b - Courant d'écoulement

♦ - Mise en oeuvre

Le montage réalisé - Figure 4-5 - comprend :

- une pompe de chromatographie liquide (Waters, 6000 A)
- une colonne de verre de 15 mm de diamètre intérieur, de longueur 15 cm ajustable à l'aide d'un piston et contenant le milieu poreux.
- un multimètre numérique (Keithley 614) relié à un enregistreur (Sefram)
- des électrodes - elles consistent en une plaque d'argent perforée recouverte de chlorure d'argent - incorporées à la colonne et reliées au reste du circuit électrique par un fil d'argent . Les embouts de la colonne dans lesquels les électrodes sont intégrées sont représentés sur la figure 4 - 11

Le détermination du potentiel de surface se fait de la manière suivante. Après un temps de conditionnement de la colonne avec une solution à une force ionique et à un pH donnés, on fait varier le débit. Pour chaque débit, on note l'intensité mesurée en ayant pris soin d'attendre que celle-ci soit stabilisée. Les courbes obtenues en traçant l'intensité en fonction du débit d'entrée sont des droites dont la pente nous permet d'accéder à la valeur du potentiel de surface. Dans le cas idéal, ces droites passent par le point de coordonnées nulles. Ceci n'est pas vrai en réalité : il existe toujours une petite polarisation des électrodes que l'on peut minimiser en faisant passer la solution en sens inverse. Ceci reste un problème mineur, sachant que seule la pente des courbes nous intéresse.

D'autre part, nous avons vérifié que la résistance du multimètre est suffisamment faible pour que l'intensité qu'il mesure soit bien l'intensité totale de conduction. Pour cela, nous avons réalisé le même montage que précédemment auquel nous avons ajouté un shunt de résistance variable en parallèle avec la colonne - figure 4-10 -. On mesure ici la tension aux bornes de ce shunt, d'où l'on déduit la valeur du courant de conduction passant à l'extérieur de la colonne. A partir d'une résistance suffisamment faible, l'intensité ne varie plus : la quasi-totalité du courant de conduction passe alors à l'extérieur de la colonne. Et cette valeur est la même que celle mesurée par le multimètre, à la précision près - écart $\leq 10\%$ -. En effet, le multimètre est beaucoup plus sensible sur ses mesures en intensité que sur ses mesures en tension dans la gamme où nous l'utilisons. Les intensités mesurées sont de l'ordre du nA au μA - calibres correspondants existants - alors que les tensions mesurées sont de l'ordre du mV - calibres $\geq 0,2 \text{ V}$ -

On peut ainsi dire que la résistance du multimètre est inférieure à $1.10^3 \Omega$.

Cette vérification a été faite lorsque le milieu poreux est composé des billes ou du carbure de silicium.

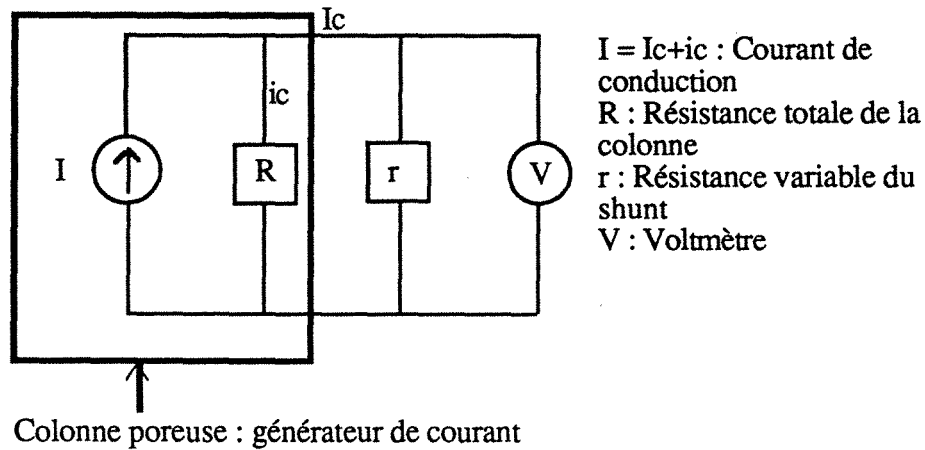


Figure 4 -10 : Schéma électrique auquel peut s'assimiler le montage de potentiel d'écoulement.

D'un point de vue théorique, il est nous est impossible de comparer R et r , R étant difficile à évaluer. On donnera simplement un ordre de grandeur de la contribution de la solution à la résistance globale de la colonne. Sa conductivité est donnée par :

$$\lambda^0 = \frac{n \Lambda^0}{1000} \quad [4-12]$$

avec Λ^0 : conductance équivalente; pour NaCl, $\Lambda^0 = 120,5 \Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
 n : normalité

La résistance équivalente est donc :

$$R_s = \frac{L}{\lambda^0 \Omega \epsilon} \quad [4-13]$$

avec L = longueur de la colonne = 16 cm
 Ω : section de la colonne = $\pi (1,5)^2/4 \text{ cm}^2$

d'où , pour $n = 1.10^{-3} \text{ M}$, $k = 1,20.10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $R_s = 2.10^5 \Omega$.

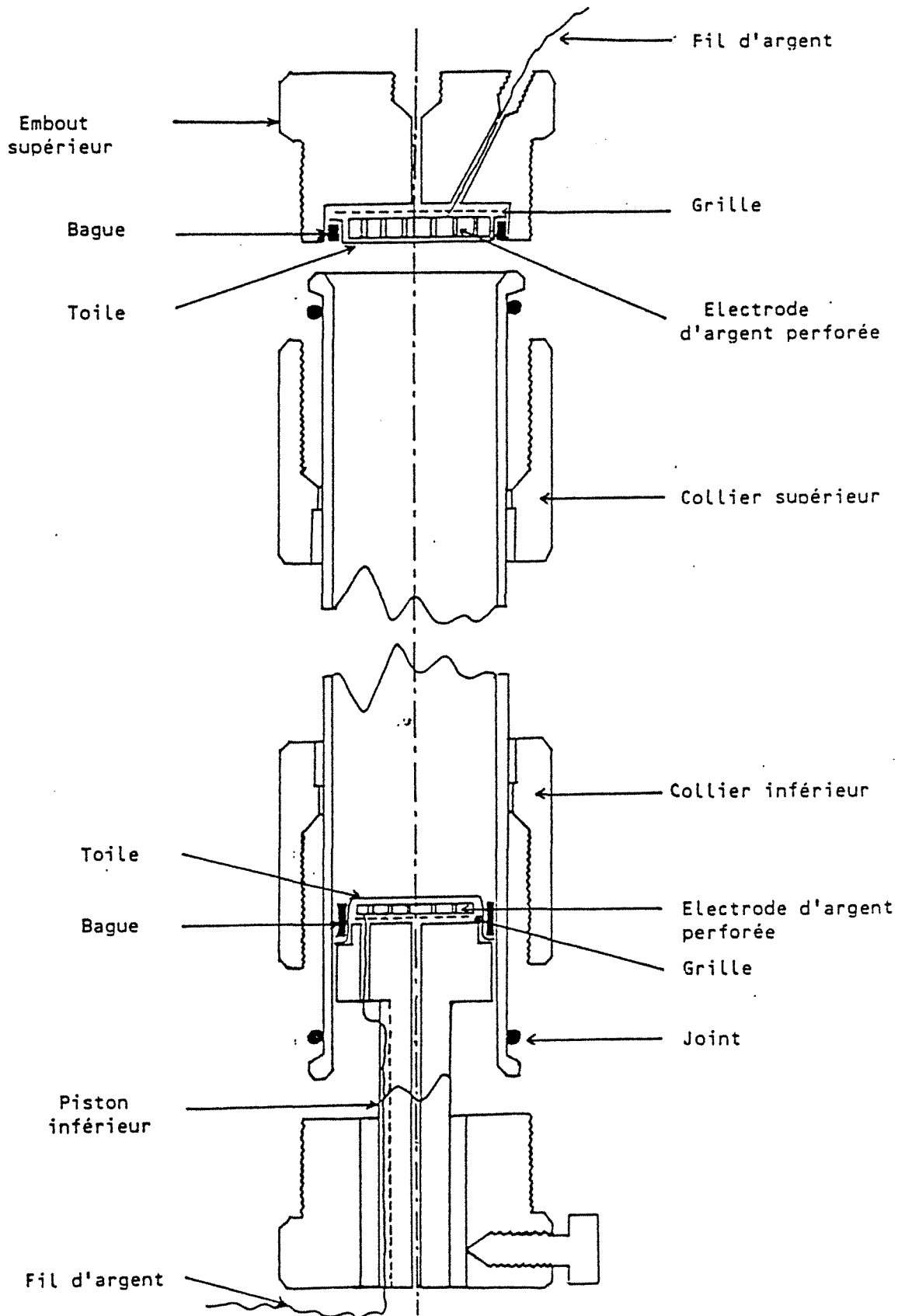


Figure 4 -11 : Colonne de mesure de courant d'écoulement.

Les solutions sont préparées comme il a été décrit dans le chapitre III. Pour constituer le milieu poreux, nous avons utilisé les billes de verre déjà citées, mais aussi du carbure de silicium de deux granulométries différentes, de diamètres moyens et de forme différente des billes de verre. Ceci nous a permis d'examiner la validité des relations [4-11] et [4-9] et d'en appréhender les limites.

◆ - Billes de verres

Le potentiel zêta est calculé par la relation [4-10] avec un rayon de tube capillaire déterminé par la relation [4-9], soit :

$$\zeta = -1,45 \cdot 10^6 \frac{I_{\text{conv}}}{Q_e} \quad \text{avec } \epsilon = 0,375 \quad [4-14]$$

$$d_g = 59,7 \mu\text{m}$$

$$\frac{I_{\text{conv}}}{Q_e} \text{ en } \frac{\text{A}}{(\text{ml}/\text{mn})}$$

La figure 4 -12 nous donne le potentiel zêta en fonction du pH, ceci à deux forces ioniques : $2,25 \cdot 10^{-2}$ et $2,25 \cdot 10^{-3}$ M.

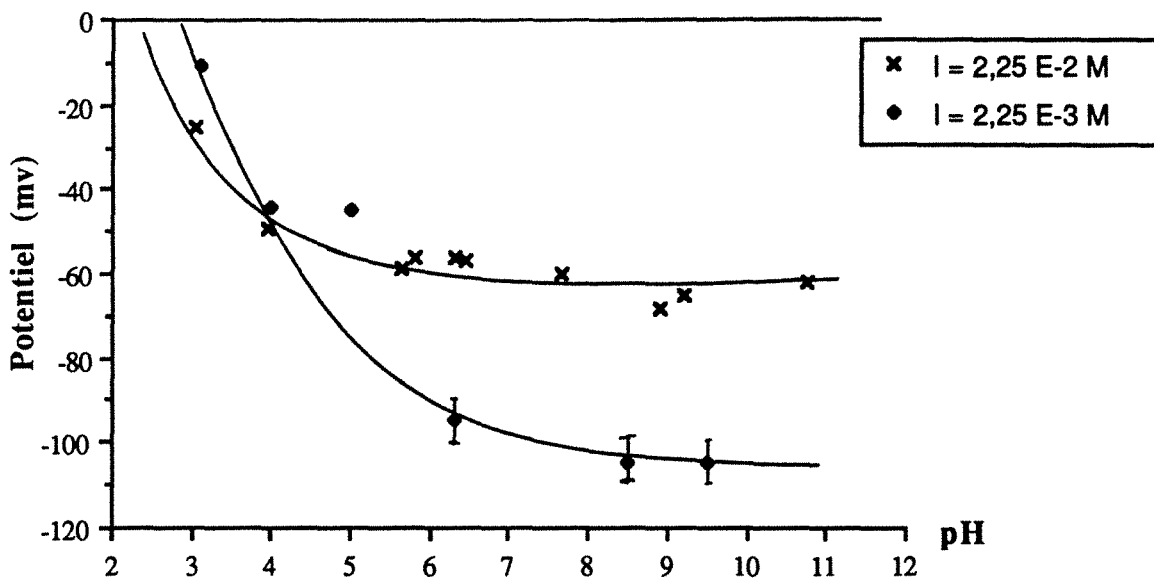


Figure 4 -12 : Potentiel zêta des billes de verre 56-63 μm en fonction du pH, à deux forces ioniques données.

Dans l'annexe II , on trouvera les valeurs des pentes de droites obtenues, les coefficients de corrélation correspondants, ceci pour chaque valeur de potentiel zêta. De façon globale, les coefficients de corrélation restent supérieurs à 0,97. Les intensités mesurées varient entre 10 et 400 nA en valeur absolue.

Le pH donné est la moyenne du pH d'entrée et du pH de sortie de colonne. En effet ceux-ci peuvent différer pour des raisons que nous analyserons dans la discussion : le pH de sortie est supérieur d'environ une unité au pH d'entrée.

♦ - Carbure de silicium

Les potentiels de surface sont calculés également avec les relations [4-10] et [4-9] . Les deux granulométries de SiC citées dans la partie III ont été étudiées.

$$\text{On a : } \zeta = - 1,517 \cdot 10^6 \frac{I_{\text{conv}}}{Q_e} \quad [4-15]$$

$$\text{avec } \varepsilon = 0,467$$

$$d_g = 39,32 \mu\text{m} ; r_t = 11,48 \mu\text{m}$$

$$\zeta = - 3,271 \cdot 10^6 \frac{I_{\text{conv}}}{Q_e} \quad [4-16]$$

$$\text{avec } \varepsilon = 0,45$$

$$d_g = 62,53 \mu\text{m} ; r_t = 17,05 \mu\text{m}$$

$$\frac{I_{\text{conv}}}{Q_e} \text{ en } \frac{\text{A}}{(\text{ml}/\text{mn})}$$

Notons que la porosité a été déterminée simplement par pesée de la quantité de carbure de silicium introduite. On connaît le volume intérieur de la colonne ainsi que la densité du SiC - $\rho(\text{SiC}) = 3,17 \text{ g/cm}^3$ -. Les pentes des droites obtenues, les coefficients de corrélation pour chaque valeur de potentiel zêta sont donnés dans l'annexe II.

Les figures 4 -13 et 4 -14 nous donnent les potentiels zêta du SiC à 39,32 μm et à 62,53 μm en fonction du pH d'entrée et à quatre forces ioniques : 10^{-1} ou $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} M.

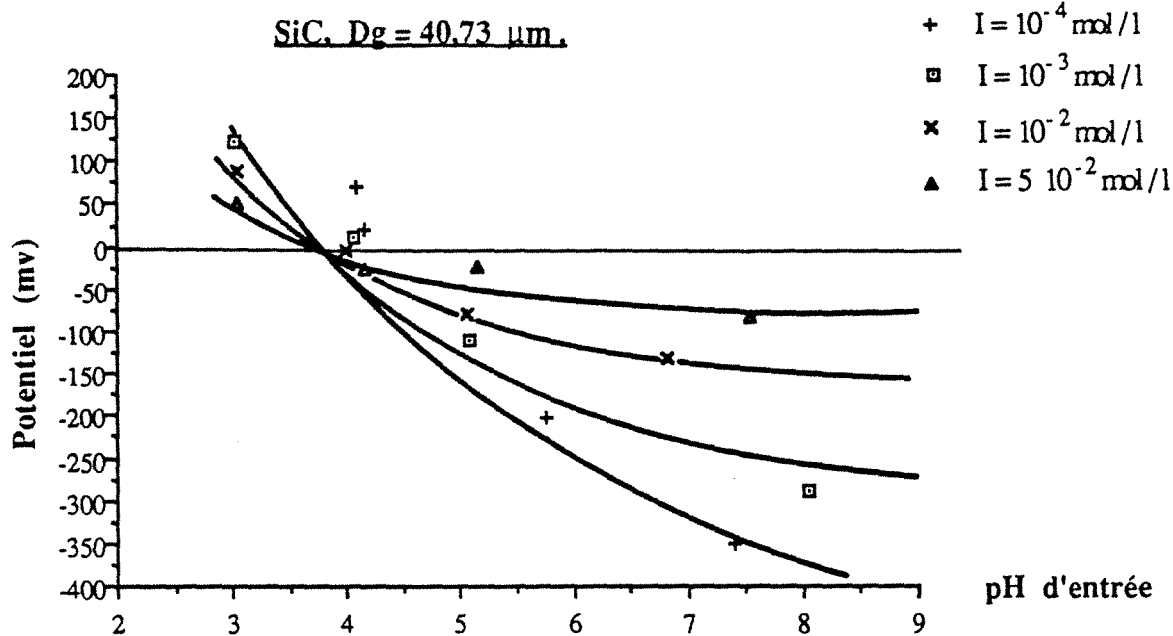


Figure 4 -13 : Potentiel zêta du SiC 40,73 μm
en fonction du pH d'entrée .

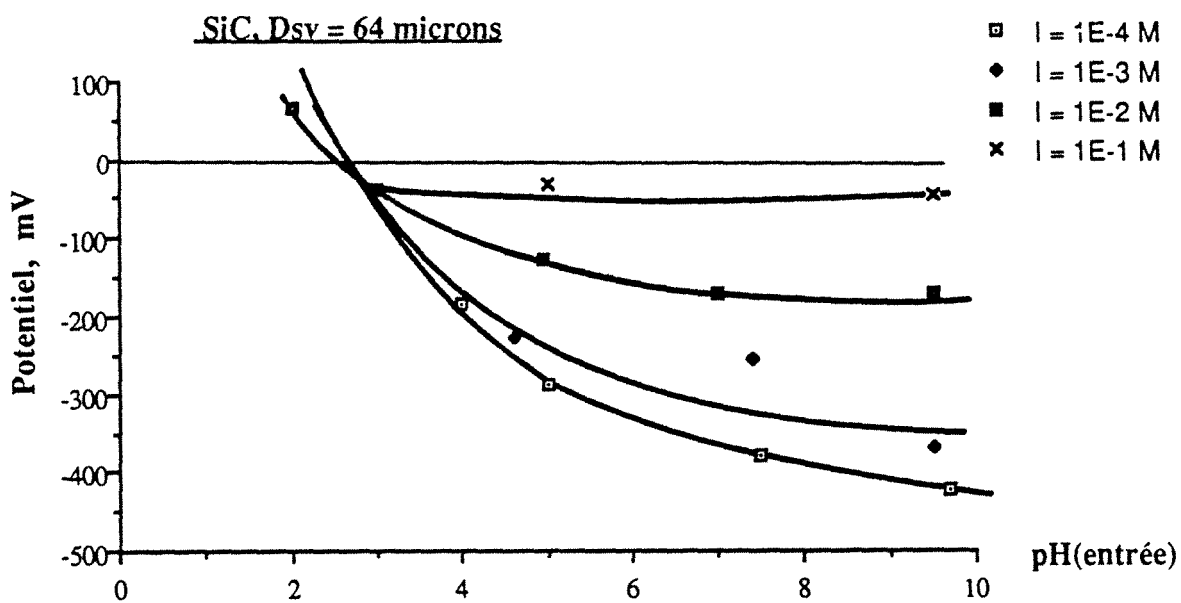
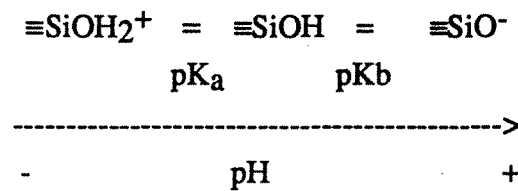


Figure 4 - 14 : Potentiel zêta du SiC 64,04 μm
en fonction du pH d'entrée de colonne.

◆ - Discussion.

Considérons dans un premier temps, les résultats obtenus avec les billes de verres. Les valeurs de potentiels électrocinétiques obtenues sont en bon accord avec des études déjà réalisées sur des billes de verre similaires (Elimelech, 1990). La charge de surface des billes de verre est due essentiellement à la dissociation des groupes silanols $\equiv\text{SiOH}$:

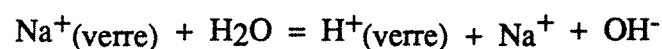


avec $\text{pK}_b = 6,8$ (Elimelech, 1989)

Si l'on calcule la densité de charge de surface par la relation de Loeb et à partir des potentiels zêta obtenus, on obtient des valeurs comprises entre $0,15$ et $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Selon les potentiels obtenus, la dissociation des sites de surface semble être complète à partir de $\text{pH} = 6,00$. Le point isoélectrique, c'est à dire la valeur de pH pour laquelle le potentiel électrocinétique est nul, est, par extrapolation, aux alentours de $2,5-3$. C'est une valeur couramment retenue dans la littérature (Hunter, 1981 ; Parks et al., 1962). L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH et de la force ionique est normale : on tend vers une neutralisation de charge lorsque la compression de la couche diffuse augmente.

Une remarque est cependant à faire quant aux valeurs de pH données. Comme nous l'avons déjà noté, celui n'est pas très stable en milieu acide. Par passage au travers de la colonne remplie de billes de verre, une solution de pH acide peut voir son pH augmenter d'une unité. Ceci est un phénomène relativement bien connu (Elimelech, 1989). En effet, lorsqu'une surface de verre sodo-calcique est mise en contact avec une solution aqueuse, il se produit la réaction d'échange ionique suivante :



Cette réaction est suivie de la formation d'un film riche en silice sur la surface de verre, film en quelque sorte protecteur de cette surface, d'où une stabilisation du pH au bout d'un moment. En effet, les ions Na^+ doivent d'abord diffuser au travers de ce film avant d'atteindre la solution.

En ce qui concerne, le carbure de silicium, on retrouve le point isoélectrique de la silice : 2,5 - Figure 4-13 -. Pour le SiC de 39,32 μm , ce point est rejeté à 3,5-4 : ceci est dû aux impuretés contenues dans le SiC à l'état brut. L'évolution qualitative du potentiel en fonction du pH et de la force ionique est classique et conforme à la théorie de la double-couche.

Considérons maintenant les résultats des figures 4-12 et 4-13 d'un point de vue quantitatif. Signalons que le pH varie entre l'entrée et la sortie de la colonne, mais, cette fois-ci, dans le sens d'une acidification. En effet, le SiC a tendance à réagir avec les groupes hydroxyles en solution pour donner des groupes silanols. Les pH donnés sont les pH d'entrée.

Si l'on considère les valeurs de potentiels elles-mêmes, on voit que, pour le SiC, elles sont anormalement élevées : elles peuvent s'élever à -450 mV!. On peut ainsi remettre en question le choix du rayon de tube capillaire donné par la relation [4-9]. Rappelons les hypothèses sur lesquelles il a été établi : le milieu poreux est assimilé à un faisceau de n tubes capillaires assurant le même volume poreux et la même surface poreuse.

Si l'on considère le rayon de pore obtenu par la relation de Hagen-Poiseuille - [2-22] -, celui-ci est établi sur l'hypothèse d'un même volume poreux et d'une même perte de charge. Il donne des valeurs numériques plus faibles que celles obtenues par la relation [4-9], et, par conséquent des valeurs de potentiel zeta plus réalistes. Par exemple, pour le SiC de 62,53 μm , on a $r_p = 12,17 \mu\text{m}$ et pour le SiC de 39,32 μm , on a $r_p = 7,15 \mu\text{m}$. Dans les deux cas, le potentiel est divisé par 2,5 pour les 39,32 μm et par 2 pour les 62,53 μm . Le choix du rayon n'est cependant pas satisfaisant dans le cas des billes de verre. En effet, les résultats obtenus par les relations [4-11] et [4-9] sont dans ce cas similaires à ceux de la littérature (Elimelech, 1990) obtenus par électrophorèse sur des billes de verre de même composition - verre sodocalcique -. D'autre part, l'hypothèse d'une même surface poreuse est d'autant plus valable que l'on s'intéresse à des phénomènes se produisant à l'interface liquide-solide.

En fait, ici, le choix du diamètre équivalent s'avère déterminant dans le calcul du potentiel zeta. Pour pouvoir illustrer ceci, nous devons tout d'abord donner un certain nombre de définitions.

Considérons les diamètres équivalents suivants :

d_v : diamètre de la sphère équivalente qui aurait le même volume que le grain. Il peut être déterminé à l'aide du Counter Coulter.

d_s : diamètre de la sphère équivalente qui aurait la même surface que le grain.

d_{SV} : diamètre de la sphère équivalente qui aurait la même surface spécifique que le grain, $d_{SV} = \frac{d_v^3}{d_s^2} = d_{3,2}$. Il peut être déterminé à l'aide du Malvern Mastersizer.

D'autre part, il existe différents facteurs de forme permettant de définir l'écart à la sphéricité d'un grain. D'un point de vue pratique, le facteur suivant est le plus facilement accessible :

$$\Psi_v = \frac{\text{Surface de la sphère de même volume que le grain}}{\text{surface du grain}}$$

avec $d_{SV} = \Psi_v d_v$

Dans tous nos calculs précédents nous avons utilisé le diamètre d_{SV} . Si maintenant nous prenons le diamètre équivalent en surface d_s , nous obtenons les résultats suivants :

$$\text{SiC : a - } d_{SV} = 39,32 \mu\text{m et } d_v = 31,37 \mu\text{m, soit } d_s = d_v / \sqrt{\Psi_v} = 28,02 \mu\text{m}$$

En utilisant d_{SV} dans la relation [4-9] nous avons obtenu $r_t = 11,480 \mu\text{m}$.

En utilisant d_s dans la relation [4-9] nous obtenons $r_t = 8,183 \mu\text{m}$.

Ainsi, en considérant le diamètre d_s , on divise les potentiels que nous

avons obtenus par $\frac{11,48^2}{8,183^2} = 1,968$.

$$\text{b - } d_{SV} = 62,53 \mu\text{m et } d_v = 51,32 \mu\text{m, soit } d_s = d_v / \sqrt{\Psi_v} = 46,49 \mu\text{m}$$

En utilisant d_{SV} dans la relation [4-9] nous avons obtenu $r_t = 17,054 \mu\text{m}$.

En utilisant d_s dans la relation [4-9] nous obtenons $r_t = 12,679 \mu\text{m}$.

Ainsi, en considérant le diamètre d_s , on divise les potentiels que nous

avons obtenus par $\frac{17,054^2}{12,679^2} = 1,81$.

$$\text{Billes(verre) : } d_{SV} = 59,7 \mu\text{m et } d_v = 59,9 \mu\text{m, soit } d_s = d_v / \sqrt{\Psi_v} = 60,00 \mu\text{m}$$

En utilisant d_{SV} dans la relation [4-9] nous avons obtenu $r_t = 11,94 \mu\text{m}$.

En utilisant d_s dans la relation [4-9] nous obtenons $r_t = 12 \mu\text{m}$.

Ainsi, en considérant le diamètre d_s , on divise les potentiels que nous

avons obtenus par $\frac{11,94^2}{12^2} = 0,99$.

Le diamètre équivalent en surface serait donc mieux adapté au phénomène étudié ici.

- V -

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DU PASSAGE ET DE LA RÉTENTION
DE PARTICULES COLLOIDALES DE LATEX
AU SEIN D'UN LIT DE BILLES DE VERRE**

V - Étude expérimentale du passage et de la rétention de particules colloïdales dans un milieu poreux.

Dans une première partie nous présentons les résultats de manipulations effectuées en batch. Des suspensions de latex colloïdaux sont mises en contact avec des billes de verre, sous agitation très douce. Le but est ici de voir si, en l'absence d'hydrodynamique, de contacts 'fixes' entre les billes de verre et dans des conditions répulsives, une déposition des latex sur les billes a lieu. Nous regarderons également si, en suivant le même protocole expérimental, les latex s'adsorbent sur un collecteur positif, en l'occurrence de l'alumine.

La présentation des résultats des expériences en colonne forme les deux parties suivantes. On exposera d'une part les résultats d'injections-impulsions d'autre part les résultats d'injections-échelons de suspensions de latex colloïdaux dans une colonne garnie de billes de verre.

Les injections-impulsions nous permettent de connaître les taux initiaux de déposition dans la colonne, c'est à dire sur un lit propre dont les caractéristiques physico-chimiques peuvent être considérées comme constantes.

Par les injections-échelons, on peut appréhender l'évolution de la déposition en fonction du temps. De plus, certaines de ces expériences ont été analysées par microscopie électronique à balayage. Ceci nous a permis de visualiser le dépôt de particules à différents niveaux dans la colonne.

1 - Expériences en batch

a - mise en oeuvre

Les particules colloïdales ainsi que les milieux poreux utilisés sont ceux décrits dans le chapitre III.

Une masse m de milieu poreux est mise en contact avec un volume v de suspension de latex dans des tubes de plastique. La force ionique des suspensions varie alors que le pH reste fixé à $\text{pH} = 5,00$ (à 0,1 près). Les tubes ainsi préparés sont laissés sous agitation très douce pendant 1 à 24 heures (figure 5-1).

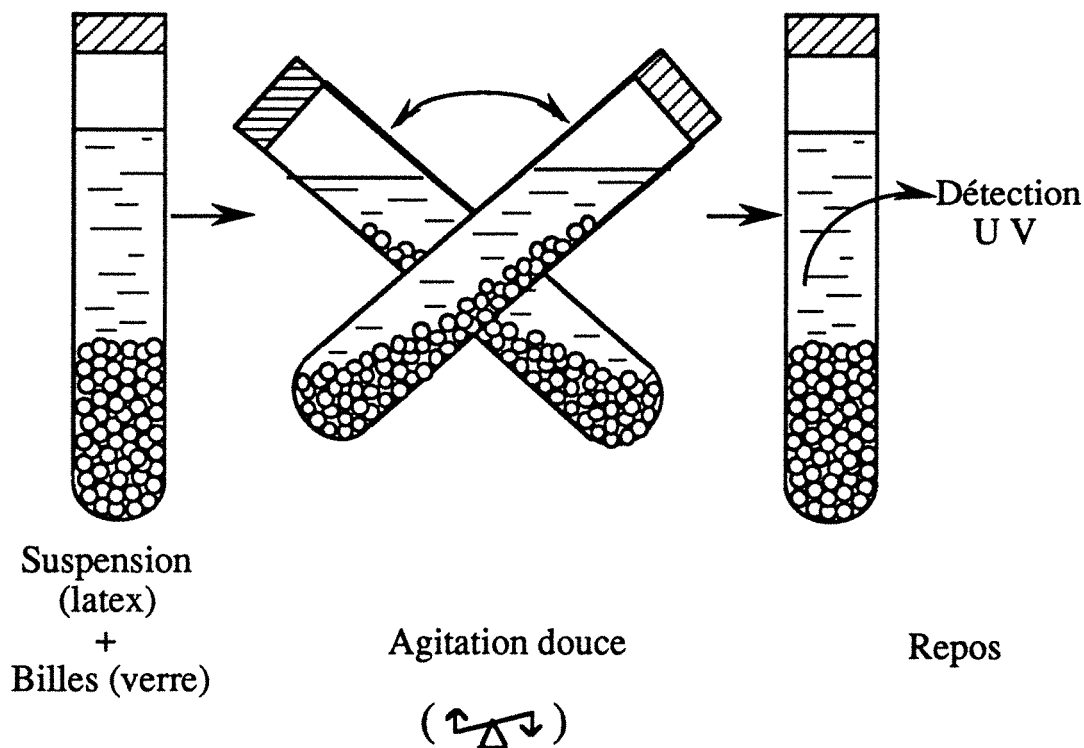


Figure 5-1 : Expériences en batch

L'agitation est générée par un agitateur basculant à vitesse fixe - 18 coups /mn - Speci-Mix, Bioblock.

On laisse ensuite reposer pendant 30 mn environ avant de mesurer la densité optique des solutions de latex surnageantes. Celle-ci est comparée à la densité optique

de la solution de latex seule. On a pris soin de faire un blanc contenant le milieu poreux et une solution dépourvue de latex de façon à pouvoir soustraire, s'il y a lieu, la densité optique due à des impuretés apportées par ce milieu poreux. On a également vérifié qu'il n'y avait pas d'adsorption de latex sur les tubes de plastique. Enfin, on a analysé par spectrométrie d'émission le relargage éventuel d'espèces ioniques - Na^+ , Mg^{2+} - par les tubes. Dans les conditions de pH et de force ionique où nous les utilisons, ceux-ci ne relarguent pas.

La densité optique est mesurée avec le spectrophotomètre Hitachi. Elle varie linéairement avec la concentration dans le domaine étudié. On donne ci-après les droites de calibration ainsi qu'une évaluation de la précision que nous avons sur nos mesures :

$$dp = 226\text{nm} (\lambda = 230 \text{ nm}), DO = 1,032 \cdot 10^{-1} C_{\text{mg/l}}, C < 15\text{mg/l}, DO \pm 0,018$$

$$dp = 550 \text{ nm} (\lambda = 250 \text{ nm}), DO = 5,540 \cdot 10^{-2} C_{\text{mg/l}}, C < 30\text{mg/l}, DO \pm 0,024$$

$$dp = 790 \text{ nm} (\lambda = 254 \text{ nm}), DO = 1,628 \cdot 10^{-2} C_{\text{mg/l}}, C < 50\text{mg/l}, DO \pm 0,04$$

b - Conditions répulsives (potentiels zeta de mêmes signes)

- milieu poreux : billes de verre

◆ Paramètres expérimentaux

Les principaux paramètres expérimentaux sont résumés dans la table 5-1.

La masse de billes de verre et le volume de suspension sont choisis de façon à ce que l'on soit loin de la saturation. La quantité de latex mise en contact avec l'alumine correspond à un taux de recouvrement de 0,5 % - en surface - au plus.

Ainsi les billes de verre ont un diamètre moyen de 59,5 μm qui correspond à une surface de bille de $1,112 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. 4 g de billes correspondent à $1,474 \cdot 10^7$ billes soit à une surface totale de 1640 cm^2 .

Un latex de 0,226 μm de diamètre a une aire projetée de $4,011 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$. De plus, 10 ml de suspension à 5 mg/l correspondent à $8,273 \cdot 10^9$ particules soit à une surface totale projetée de $3,318 \text{ cm}^2$.

Un latex de 0,55 μm de diamètre a une aire projetée de $2,376 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$. De plus, 10 ml de suspension à 5 mg/l correspondent à $5,739 \cdot 10^8$ particules soit à une surface totale projetée de $1,364 \text{ cm}^2$.

Un latex de 0,79 μm de diamètre a une aire projetée de $4,901 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$. De plus, 10 ml de suspension à 5 mg/l correspondent à $1,937 \cdot 10^8$ particules soit à une surface totale projetée de $0,949 \text{ cm}^2$.

Particules colloïdales	<i>Latex monodisperses - potentiel $\zeta < 0$ -</i> diamètres étudiés : 0,226 - 0,55 - 0,79 μm Concentration : 5 mg/l Volume de suspension : 10 ml
Collecteurs	<i>Billes de verre - potentiel $\zeta < 0$ -</i> Granulométrie (diamètre) : 56 - 63 μm masse (m) : 4 g
Solutions	<i>Solutions aqueuses de NaCl, pH ajusté avec HCl</i> Forces ioniques : 10^{-4} - 10^{-3} - 10^{-2} - 10^{-1} M + 5 10^{-1} - 1 - 1,5 M pH : 5,2 (0,1)
Temps de	
- mise en contact billes/latex	de 1 à 24 H
- repos	30 mn

Tableau 5-1 : Principaux paramètres expérimentaux pour les expériences en batch, dans des conditions répulsives.

◆ Résultats

Les résultats sont donnés en terme de densité optique, dans les tableaux 5-2 a, b et c pour les diamètres de latex respectifs de 0,226, 0,55 et 0,79 μm . On a travaillé sur les tubes suivants :

- tube 1 : 4g de billes de verre +10 ml de suspension de latex,
I = 10^{-1} M, pH = 5
- tube 2 : 4g de billes de verre +10 ml de suspension de latex,
I = 10^{-2} M, pH = 5
- tube 3 : 4g de billes de verre +10 ml de suspension de latex,
I = 10^{-3} M, pH = 5
- tube 4 : 4g de billes de verre +10 ml de suspension de latex,
I = 10^{-4} M, pH = 5
- tube 5 : suspension de latex dans l'eau pure
- tube 6 : 4g de billes de verre + eau pure
- tube 7 : 4g de billes de verre + solution de force ionique I = 10^{-1} M
- tube 8 : 4g de billes de verre +10 ml de suspension de latex,
I = 0,5 M, pH = 5

- tube 9 : 4g de billes de verre +10 ml de suspension de latex,
I = 1 M, pH = 5
- tube 10 : 4g de billes de verre +10 ml de suspension de latex,
I = 1,5 M, pH = 5

$$dp = 0,226 \mu m$$

Longueur d'onde de détection $\lambda = 230 \text{ nm}$

Temps de contact	Temps de repos	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5
1 h	15 mn	0,579	0,567	0,604	0,599	0,493
24 h	15 mn	0,563	0,560	0,605	0,594	0,505

Temps de contact	Temps de repos	Tube 6	Tube 7	Tube 8	Tube 9	Tube 10
1 h	15 mn	0,002	0,001	0,216	0,080	0,034
24 h	15 mn	0,026	0,023	0,037	0,028	0,026

(a)

$$dp = 0,55 \mu m$$

Longueur d'onde de détection $\lambda = 250 \text{ nm}$

Temps de contact	Temps de repos	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5
1 h	15 mn	0,259	0,275	0,331	0,301	0,277
24 h	15 mn	0,268	0,281	0,343	0,300	0,278

Temps de contact	Temps de repos	Tube 6	Tube 7	Tube 8	Tube 9	Tube 10
1 h	15 mn	0,004	0,007	0,165	0,145	0,095
24 h	15 mn	0,022	0,018	0,040	0,030	0,015

(b)

$$dp = 0,79\mu\text{m}$$

Longueur d'onde de détection $\lambda = 254 \text{ nm}$

Temps de contact	Temps de repos	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5
1 h	15 mn	0,136	0,139	0,146	0,131	0,083
	24 h	0,117	0,112	0,126	0,124	0,108
31 h	15 mn	0,172	0,154	0,156	0,142	0,107
	24 h	0,140	0,137	0,132	0,121	0,101

Temps de contact	Temps de repos	Tube 6	Tube 7
1 h	15 mn	(0,000)	(0,004)
	24 h	0,021	0,016
31 h	15 mn	0,037	0,035
	24 h	0,019	0,018

(c)

Tableaux 5-2 : Résultats des manipulations en batch en termes de densité optique, pour les latex de :

(a) : 0,226 μm

(b) : 0,55 μm

(c) : 0,79 μm

♦ - Discussion des résultats

D'après les tubes 5, sur 24 ou 31 heures, on peut dire que les latex ne s'adsorbent pas sur les parois des tubes.

Les tubes 6 et 7 nous indiquent que les billes de verre relarguent des particules résiduelles et ceci d'autant plus que le temps de contact est long. Il faudra donc tenir

compte de cette densité optique résiduelle lorsque l'on compare les tubes i , $i = 1, 2, 3, 4, 8, 9$ et 10 au tube 5.

Pour une force ionique comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} M - tubes 1, 2, 3 et 4 - on n'a pas d'adsorption des latex sur les billes de verre, que se soit après 1 heure de temps de contact ou après 24 heures.

Considérons maintenant les forces ioniques élevées - tubes 8, 9 et 10 -. Après 1 heure de temps de contact, pour les $0,55 \mu\text{m}$, la densité optique baisse de moitié à $I = 0,5$ M et 1 M et chute à 1,5 M. Pour les $0,226 \mu\text{m}$, la baisse densité optique est d'autant plus marquée que le temps de contact est long. Le phénomène observé ici est non pas l'adsorption des latex sur les billes de verre, mais la floculation de ces mêmes latex. Ceux-ci, après s'être agrégés, sédimentent sur les billes de verre.

Les solutions surnageantes des différents tubes ainsi que les solutions de lavage des billes de verre - solutions à même pH et même force ionique que les solutions surnageantes - ont été filtrées sur membrane $0,2 \mu\text{m}$ et observées au microscope électronique. Quelques unes des photos prises alors sont reproduites ici sur les figures 5-2 et 5-3.

Revenons sur la coagulation des latex et tout d'abord posons une définition. Lorsque l'on augmente la concentration en sel, la barrière de potentiel diminue ; il arrive ainsi un point où cette barrière disparaît et où on a alors les conditions suivantes :

$$V_T = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dV_T}{dd} = 0$$

On applique ces conditions à l'expression de $V_T(d)$ suivante (J. Gregory, 1989) :

$$V_T = V_{DC} + V_{VDW}$$

$$V_T = 32 \pi \epsilon_m a_p \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma^2 \exp(-\kappa d) - \frac{A a_p}{12 d}$$

$\epsilon_m = \epsilon_0 \epsilon_r$ étant la permittivité du milieu - ϵ_r : permittivité relative du milieu -

$$\epsilon_r = 79 - \quad \text{et} \quad \gamma = \tanh\left(\frac{ze \zeta}{4kT}\right).$$

On obtient alors la concentration critique de floculation, c'est à dire la concentration en électrolyte au-dessus de laquelle les latex coagulent. Elle est donnée, pour un électrolyte 1:1, par :

$$ccf_M = 7,965 \cdot 10^{-45} \frac{\epsilon_r^3 \gamma^4}{A^2} \quad [5-1]$$

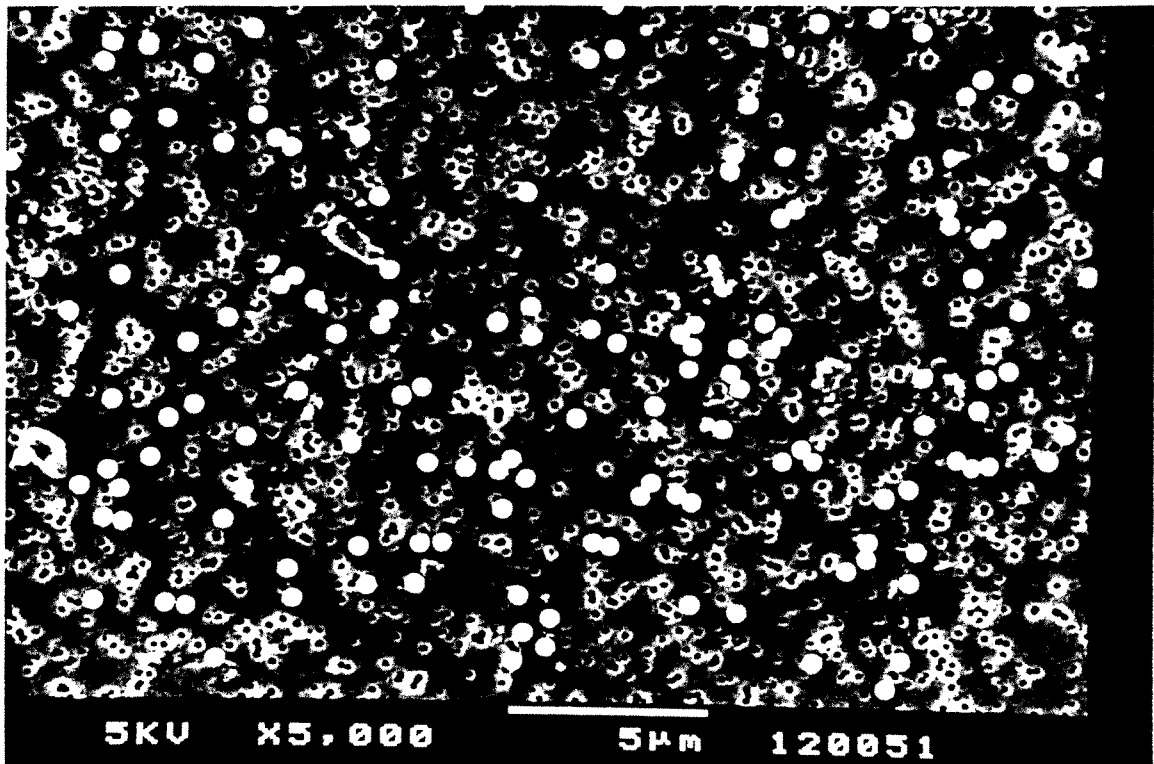


Figure 5-2 : solution de lavage filtrée sur membrane 0,2 μm
dp = 550 nm, I = 0,1 M.

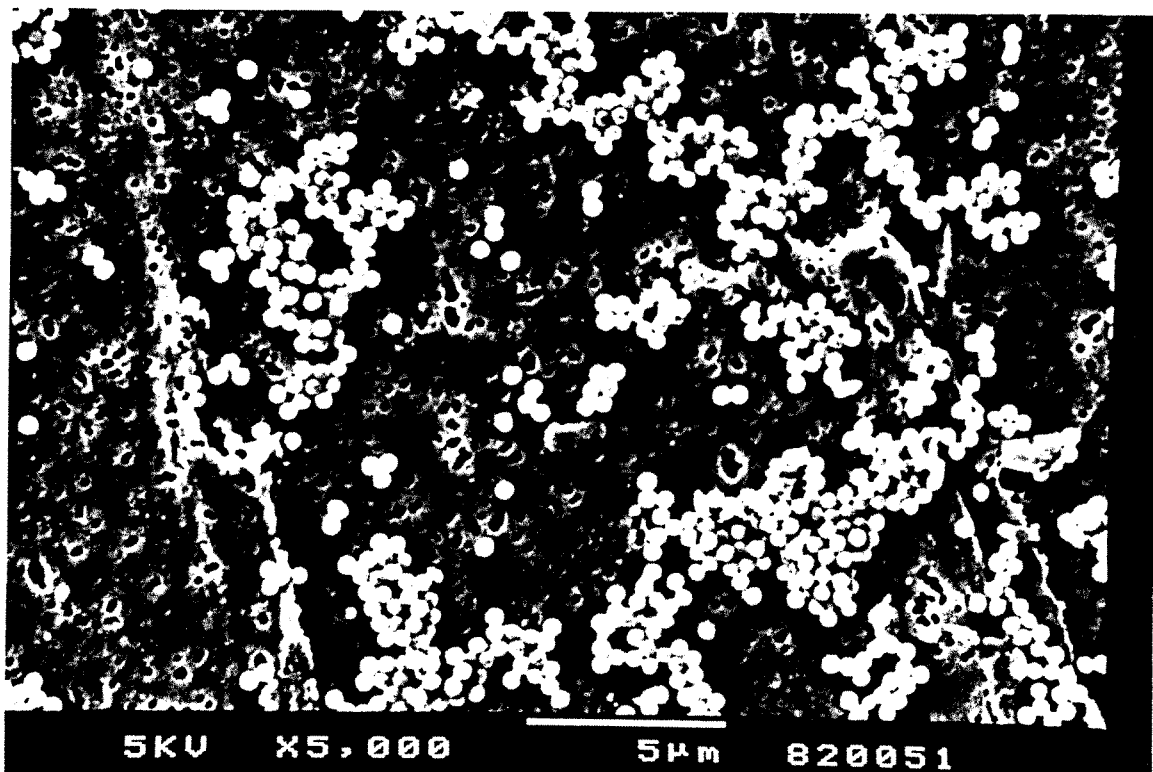


Figure 5-3 : solution de lavage filtrée sur membrane 0,2 μm
dp = 550 nm, I = 0,5 M.

Ici se pose le problème du choix de la constante de Hamaker. On se doit donc de revenir sur la détermination de celle-ci. On sait (Gregory, 1989) qu'une approximation peut être obtenue à partir des propriétés optiques du matériau, propriétés étudiées dans plusieurs gammes de fréquences. En particulier, pour les liquides polaires, il existe un terme 'statique', de basses fréquences, non négligeable. Pour la plupart des colloïdes en milieux aqueux, il est aux alentours de $3kT/4$, soit $3 \cdot 10^{-21}$ J à 25°C. On remarquera que ce terme dépend de la température. D'autre part, il varie en fonction de la concentration en sels dissous et diminue aux fortes forces ioniques. Par exemple, plusieurs auteurs ont tenté de déterminer la constante de Hamaker pour le système particules de polystyrène/milieu aqueux/particules de polystyrène (Gregory, 1989). A 0,6 M NaCl, on a obtenu une constante de $0,48 \cdot 10^{-20}$ J alors que dans des solutions plus diluées on a obtenu des constantes de $0,91 \cdot 10^{-20}$ J (Lifshitz), $0,79 \cdot 10^{-20}$ J (Hamaker).

Ainsi, n'ayant pas de données pour les particules de polystyrène carboxylé, nous choisirons pour notre constante de Hamaker une de celles citées précédemment. D'après les valeurs expérimentales obtenues, la concentration critique de floculation des latex $0,226 \mu\text{m}$ et des latex $0,55 \mu\text{m}$ serait respectivement aux environs de 0,5 M et de 1 M. Nous prendrons donc la constante obtenue à 0,6 M, soit $0,48 \cdot 10^{-20}$ J. On obtient donc, par la relation [5-1] :

$$\begin{aligned} \text{Si } A &= 0,48 \cdot 10^{-20} \text{ J,} \\ \text{ccf} &= 0,5\text{M} \Rightarrow \zeta = -24 \text{ mV} \\ \text{ccf} &= 1 \text{ M} \Rightarrow \zeta = -29 \text{ mV} \end{aligned}$$

Ces valeurs sont cohérentes avec nos valeurs expérimentales de potentiel zêta.

En ce qui concerne la précision de nos résultats, celle-ci n'est pas excellente. Nous discuterons ce point plus tard, au vu des expériences en colonne que nous aurons réalisées. En considérant que l'adsorption se fait dans les mêmes proportions, nous évaluerons si la quantité susceptible de s'adsorber était détectable en batch, compte tenu de la précision que nous avons sur nos mesures de densité optique.

A ce point on peut conclure que, en l'absence d'hydrodynamique et dans des conditions répulsives, les particules de latex ne s'adsorbent pas sur les billes de verre. Ceci nous conduit à nous poser la question suivante : a-t-on une adsorption dans des conditions attractives ?

- c- Conditions attractives (potentiels zeta de signes contraires)
 - milieu poreux : alumine

◆ Paramètres expérimentaux

Les billes de verre ayant un point isoélectrique aux environs de 2, on ne peut pas les utiliser dans des conditions attractives, le pH requis étant alors trop acide. L'alumine nous a paru appropriée. En effet son point isoélectrique est proche de 10; elle a donc une charge positive à pH = 5,00.

Les paramètres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 5-3. Les quantités choisies sont telles que l'on est loin de la saturation. La quantité de latex mise en contact avec l'alumine correspond à un taux de recouvrement de 1 % au plus. L'erreur sur les mesures de densités optiques est la même que dans les expériences précédentes.

Particules colloïdales	<i>Latex monodisperses - potentiel $\zeta < 0$ - diamètres étudiés : 0,226 - 0,55 - 0,79 μm Concentration : 7 mg/l Volume de suspension : 10 ml</i>
Collecteurs	<i>Grains d'alumine - potentiel $\zeta > 0$ - Granulométrie (diamètre) : 63 - 90 μm masse (m) : $2 \pm 0,003$ g</i>
Solutions	<i>Solutions aqueuses de NaCl, pH ajusté avec HCl Forces ioniques : 10^{-4} - 10^{-1} M et eau pure pH : $5,2 \pm 0,1$</i>
Temps de	
- mise en contact billes/latex	de 3 H 30
- repos	1H 45

Tableau 5-3 : Principaux paramètres expérimentaux pour les expériences en batch, dans des conditions attractives.

◆ Résultats

Les résultats sont donnés dans le tableau 5-4, en terme de densité optique, pour les diamètres de latex respectifs de 226, 550 et 790 nm.

On a préparé les tubes suivants :

- tube 1 : alumine + eau pure
- tube 2 : alumine + solution à $I = 10^{-1}M$, pH = 5
- tube 3 : alumine + solution à $I = 10^{-4}M$, pH = 5
- tube 4 : suspension de latex 226 nm dans une solution à $I = 10^{-1}M$, pH = 5
- tube 5 : suspension de latex 226 nm dans une solution à $I = 10^{-4}M$, pH = 5
- tube 6 : suspension de latex 550 nm dans une solution à $I = 10^{-1}M$, pH = 5
- tube 7 : suspension de latex 550 nm dans une solution à $I = 10^{-4}M$, pH = 5
- tube 8 : suspension de latex 790 nm dans une solution à $I = 10^{-1}M$, pH = 5
- tube 9 : suspension de latex 790 nm dans une solution à $I = 10^{-4}M$, pH = 5
- tube 10: alumine + suspension de latex 226 nm, $I = 10^{-1}M$, pH = 5
- tube 11: alumine + suspension de latex 226 nm, $I = 10^{-4}M$, pH = 5
- tube 12: alumine + suspension de latex 550 nm, $I = 10^{-1}M$, pH = 5
- tube 13: alumine + suspension de latex 550 nm, $I = 10^{-4}M$, pH = 5
- tube 14: alumine + suspension de latex 790 nm, $I = 10^{-1}M$, pH = 5
- tube 15: alumine + suspension de latex 790 nm, $I = 10^{-4}M$, pH = 5

	$\lambda = 230 \text{ nm}$	$\lambda = 250 \text{ nm}$	$\lambda = 254 \text{ nm}$
1- alu. + eau pure	0,420	0,135	0,134
2 - alu. + $I = 1.10^{-1} M$	0,520	0,107	0,113
3 - alu. + $I = 1.10^{-4} M$	0,555	0,190	0,109
4 - latex 226 + $I = 1.10^{-1} M$	0,805		
5 - latex 226 + $I = 1.10^{-4} M$	0,815		
6 - latex 550 + $I = 1.10^{-1} M$		0,363	
7 - latex 550 + $I = 1.10^{-4} M$		0,401	
8 - latex 790 + $I = 1.10^{-1} M$			0,116
9 - latex 790 + $I = 1.10^{-4} M$			0,130
10- alu.+ lat. 226+ $I = 1.10^{-1} M$	0,519		
11- alu.+ lat. 226+ $I = 1.10^{-4} M$	0,542		
12- alu.+ lat. 550+ $I = 1.10^{-1} M$		0,134	
13- alu.+ lat. 550+ $I = 1.10^{-4} M$		0,133	
14- alu.+ lat. 790+ $I = 1.10^{-1} M$			0,111
15- alu.+ lat. 790+ $I = 1.10^{-4} M$			0,152

Tableau 5-4 : Résultats des expériences en batch
- conditions attractives -

◆ - Discussion des résultats

Les densités optiques des tubes 10 à 15 diffèrent peu des densités optiques des tubes 2 et 3 correspondant à la présence de particules d'alumine en suspension. Autrement dit, nous n'avons plus de latex dans la solution surnageante au bout de 3H30 de contact avec l'alumine. L'adsorption est totale dans ces conditions attractives. A titre d'exemple, nous avons calculé l'énergie totale d'interaction à partir des expressions [2-5] et [2-9] pour les interactions de Van der Waals et de double couche, ceci à $I=1.10^{-3}$ M, pour les latex de 226 nm - tableau 5-5 - :

d (interaction) en nm	V_T en kT *
0,4	-186
4	-60
10	-26
30	-2

$$*V_T = V_{VDW} + V_{DC}(\text{charge constante}) + V_B$$

$$A(\text{latex/eau/alumine}) = 1.10^{-20} \text{ J (choix arbitraire)}$$

$$\zeta(\text{alumine}) = +70 \text{ mV (mesuré par courant d'écoulement)}$$

$$\zeta(\text{latex226}) = -90 \text{ mV}$$

$$\kappa = 7,9.10^7 \text{ m}^{-1}$$

Tableau 5-5 : Exemple de potentiel d'interaction total alumine/latex

Le résultat obtenu est donc conforme à la théorie DLVO. D'autre part, il valide notre protocole expérimental, puisque les quantités de latex et de milieu poreux choisies s'avèrent propres à déceler une adsorption éventuelle.

2 - Injections-impulsions

a - Mise en oeuvre

◆ Équipement

Le montage expérimental présenté sur la figure 5-4 est composé de :

- une pompe Gilson modèle 302. C'est une pompe alternative à un seul piston de course constante. Les pulsations sont atténuées électroniquement. Ses conditions opératoires en mode débitométrique vont de 0,1 à 10 ml/mn. Pour des débits plus faibles, nous avons utilisé une pompe Waters 6000 A à deux pistons pouvant descendre jusqu'à 0,01ml/mn.

- un indicateur de pression

- une vanne d'injection Rhéodyne 7125 ayant une boucle d'injection de 50 μ l

- une vanne trois voies qui, placée avant la colonne, permet d'envoyer le flux de solution soit dans la colonne, soit dans une dérivation.

- une colonne de verre Cheminert type LC, contenant le milieu poreux. Elle a un diamètre intérieur de 1,27 cm et une longueur réglable par un piston, fixée à 15 cm. Cette colonne peut supporter une pression maximum de 10 bars.

- un détecteur UV Schoeffel SF 770 à longueur d'onde variable et dont la cellule a un trajet optique de 10 mm pour un volume de 8 μ l. La constante de temps de l'appareil varie entre 0,5 et 5,5 secondes - une augmentation de la constante de temps réduit le niveau de bruit mais augmente le temps de réponse ; l'aire du pic intégré ne s'en trouve cependant pas affectée - Il délivre 10 mV en sortie. La longueur d'onde est fixée à 230 nm pour les latex de 0,1 et 0,226 μ m et 254 nm pour les latex de 0,55 et 0,79 μ m de même que pour le traceur.

- un intégrateur Spectra-Physics SP 4270 nous donnant l'aire sous les pics. Nous décrirons brièvement la méthode d'intégration par la suite. D'autre part, dans certains cas comme les études de distributions de temps de séjour, il est bon d'avoir un simple enregistreur Servotrace.

Tous ces éléments sont reliés entre eux par des tubes de connexion en Téflon.

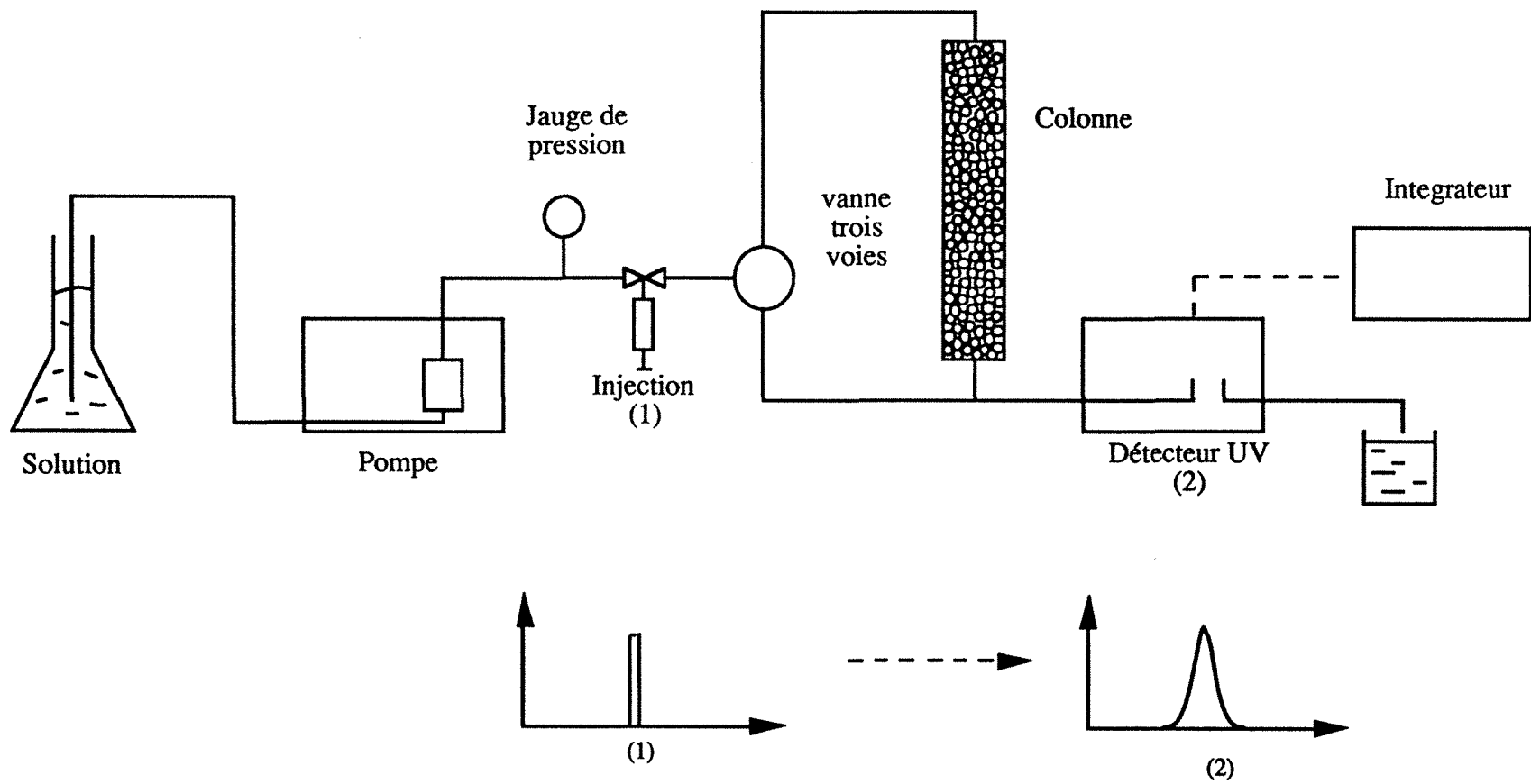


Figure 5 - : Montage expérimental

Décrivons brièvement le mode d'intégration de l'intégrateur Spectra-Physics. Les impulsions issues du convertisseur analogique/digital du détecteur sont comptabilisées par unité de temps, donnant des unités en (voltage*temps) appelées 'échantillons'. Ces derniers sont contigus et regroupés par 'tranche'. Ainsi, le SP 4270 intègre les tranches successives pour déterminer la pente de la courbe. La pente est recalculée à l'apparition de chaque nouvelle tranche; C'est la largeur de pic qui détermine la nécessité de fréquence de calcul de la pente. Le seuil de pic est déterminé par le paramètre PT fixé de façon automatique ou manuelle. Le pic est détecté dès que la différence entre deux tranches consécutives excède le paramètre PT - Figure 5-5 -.

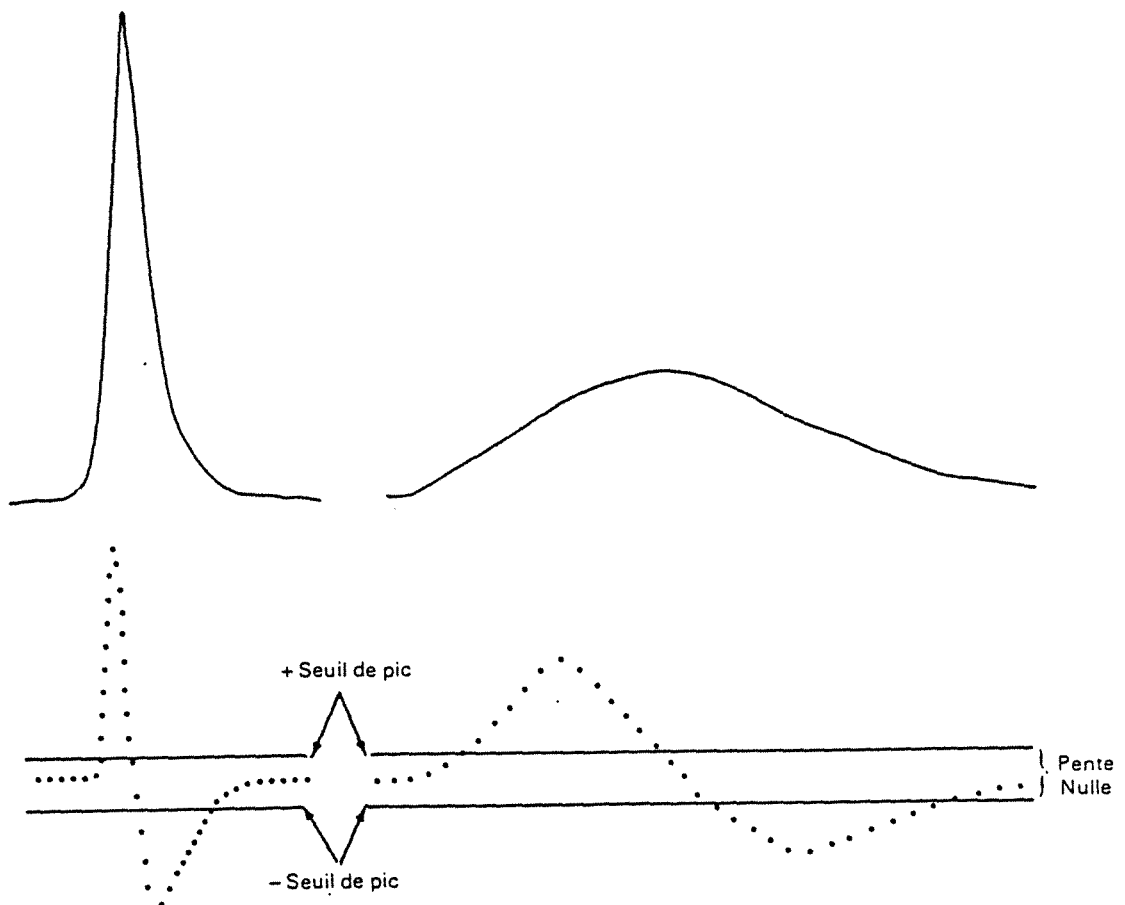


Figure 5-5 : Seuil de détection d'un pic
(manuel d'utilisation Spectra-Physics)

Plusieurs étapes se succèdent dans la détection et la confirmation d'un pic : elles sont illustrées sur la figure 5-6.

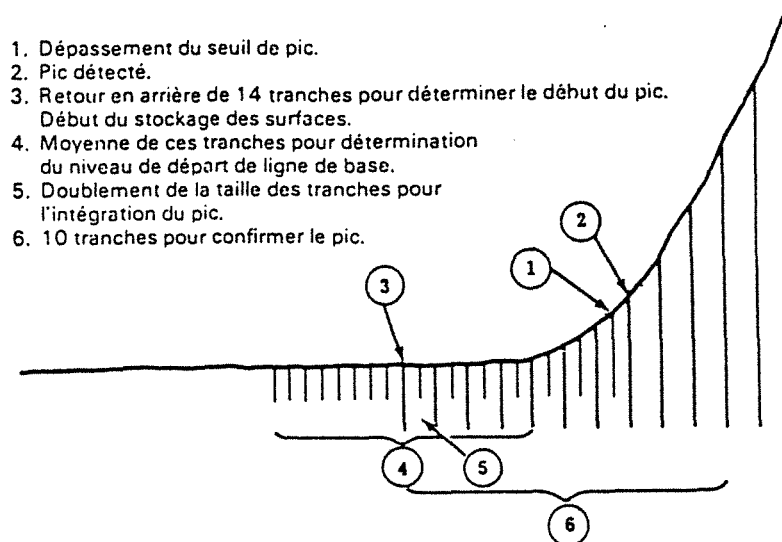


Figure 5-6 : Étapes dans la détection d'un pic et sa confirmation
(manuel d'utilisation Spectra-Physics)

Le milieu poreux est constitué des billes de verre décrites au chapitre III. Le garnissage de la colonne est effectué de la façon suivante. On remplit la colonne de billes de verre sèches à la hauteur désirée ; on la sature en CO₂, chassé par l'eau introduite dans l'étape suivante. Le milieu poreux est tassé par tapotements le long de la colonne lors du remplissage de celle-ci puis à l'aide du piston. La saturation au gaz carbonique permet d'éviter la présence de bulles d'air qui pourraient rester coincées dans la colonne.

La colonne ainsi remplie a une porosité - soit une fraction non occupée par le garnissage - de 0,375 (à 0,005 près). Celle-ci est déterminée par différence entre le volume intérieur de la colonne et le volume de billes introduites, ces dernières étant non poreuses. Ce résultat sera confirmé par la suite par les mesures de distributions de temps de séjour - DTS -.

◆ Méthode expérimentale

La méthode expérimentale est relativement simple.

Dans un premier temps, on conditionne la colonne avec une solution de pH et de force ionique identiques à ceux de la suspension de latex qui sera injectée par la suite. Puis, une impulsion de solution de latex - ou de traceur dans le cas d'une DTS - est envoyée au moyen de la vanne d'injection soit dans la colonne, soit dans la dérivation au moyen de la vanne trois voies. La solution de latex - ou de traceur - sortant de la colonne ou de la dérivation est détectée par le spectrophotomètre UV. Ce dernier est relié à l'intégrateur qui donne l'aire sous le pic - soit le moment d'ordre nul ou la quantité de latex non retenus - et le temps de rétention du pic - au sens chromatographique du terme-.

Une calibration préliminaire a été effectuée nous assurant que la réponse du détecteur à une injection de latex - ou de traceur - en fonction de la concentration est linéaire. Pour les suspensions de latex, il n'est pas nécessaire que cette calibration soit donnée de façon quantitative - soit en termes de g/l vs DO - sachant que l'on s'intéressera uniquement à des rapports d'aires sous les pics.

Pour le traceur, $K_2Cr_2O_7$, la calibration est présentée sur la figure 5-7.

Les différents paramètres expérimentaux sont résumés dans le tableau 5-6.

Ajoutons quelques précisions sur les conditions opératoires. Ce que nous appelons conditionnement de la colonne est une mise à l'équilibre de celle-ci avec la solution de force ionique et de pH donnés. On considère que les conditions physico-chimiques sont stables lorsque le potentiel de surface est stable. Ainsi nous prendrons comme temps de conditionnement celui observé lors de mesures de courant d'écoulement, soit 1 heure.

En ce qui concerne la perte de pression dans la colonne, l'indicateur de pression à notre disposition est peu précis. Cependant, nous dirons que, grossièrement, la perte de charge dans la colonne varie entre 1 et 3 bars dans une gamme de débits allant de 1 à 5 ml/mn, sachant que la perte de charge totale mesurée varie alors entre 2 et 6 bars.

Enfin, pour prévenir l'apparition de bactéries dans la colonne, celle-ci est laissée baignant dans une solution aqueuse d'azide de sodium, 0,02 % volumique.

Avant chaque manipulation, la colonne est rincée longuement - sur une dizaine de volumes poreux $V_p = \epsilon V_{\text{colonne}}$ - à l'eau pure.

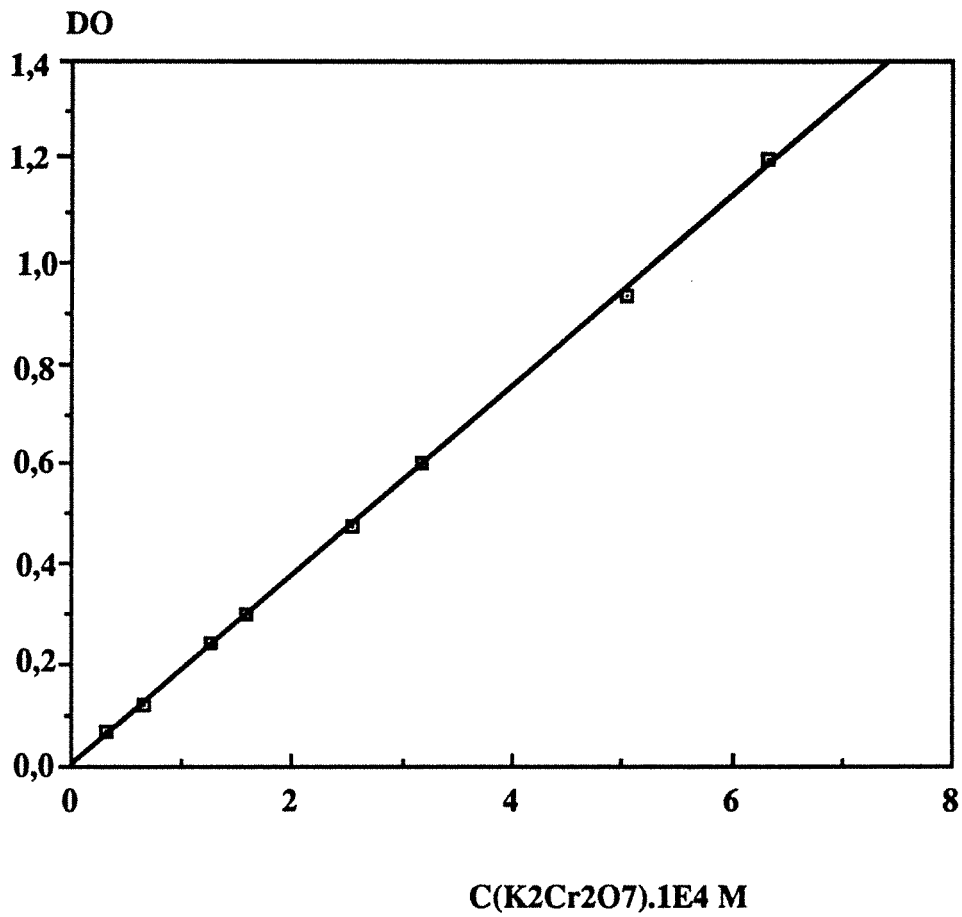


Figure 5-7 : calibration du détecteur UV pour le traceur $K_2Cr_2O_7$.

suspensions colloïdales	<p><i>Suspensions de latex en polystyrène carboxylé, monodisperses (chap III) - potentiel $\zeta < 0$ -</i></p> <p>diamètres étudiés : 0,1 - 0,226 - 0,55 - 0,79 μm (+ 1,16 μm)</p> <p>concentrations des suspensions : 20 et 60 mg/l</p> <p>Volume injecté : 50 μl</p>
Milieu poreux	<p><i>colonne remplie de billes de verre sodocalcique (chap III) - potentiel $\zeta < 0$ -</i></p> <p>colonne : diamètre intérieur = 1,27 cm longueur = 15 cm</p> <p>billes de verres : granulométrie : 56 - 63 μm</p> <p>porosité : 0,375 (0,005)</p>
Solutions aqueuses	<p><i>Solutions de NaCl, pH ajusté avec HCl et NaOH</i></p> <p>Forces ioniques : 10^{-1} - 10^{-2} - 10^{-3} M + eau pure</p> <p>pH(entrée de colonne) : 5,2 et 8</p>
Débits d'entrée, Q_e	<p>1 - 2 - 3 - 4 - 5 ml/mn + essais à $Q_e < 1$ ml/mn</p>
Traceur	<p><i>Dichromate de potassium</i></p> <p>concentration : $5 \cdot 10^{-4}$ M</p>

Tableau 5-6 : Principaux paramètres expérimentaux pour les expériences d'injections-impulsions

♦ Détermination de paramètres caractéristiques du milieu poreux et de l'écoulement considérés.

- Distribution de Temps de Séjour - DTS - /Modèle des mélangeurs en cascade (Villiermaux, 1982)

Pour la détermination de DTS nous utiliserons donc le dichromate de potassium. On effectue une injection-impulsion de traceur à l'entrée de la colonne, soit 50 µl de dichromate 5.10⁻⁴ M en un temps t_i = 50µl / Q_e. On examine la réponse à cette injection. Un exemple de réponse à la sortie de la dérivation (1) ou de la colonne (2) est donné sur la figure 5-9.

La DTS, E(ts), est telle que E(ts)dts est la fraction du débit de sortie comprenant des particules d'âge compris entre ts et ts + dts. Les moments statistiques de cette distribution s'expriment par :

$$\text{moment d'ordre } n : \mu_n = \int_0^{\infty} ts^n E(ts) dts \quad [5-2]$$

$\mu_1 = \bar{ts}$ est le temps de séjour moyen des particules dans la colonne.

Le moment centré d'ordre n est défini par :

$$\mu'_n = \int_0^{\infty} (ts - \bar{ts})^n E(ts) dts \quad [5-3]$$



Le moment $\mu'_2 = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$ est la variance de la distribution.

D'autre part, on peut assimiler la colonne à une cascade de J réacteurs agités en série - figure 5-8 -, chaque réacteur ayant un volume $V_R = V_p / J$:

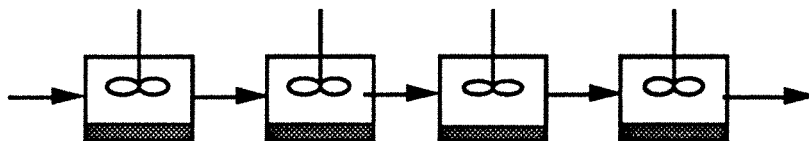


Figure 5-8 : Modèle des mélangeurs en cascade (Villiermaux, 1982)

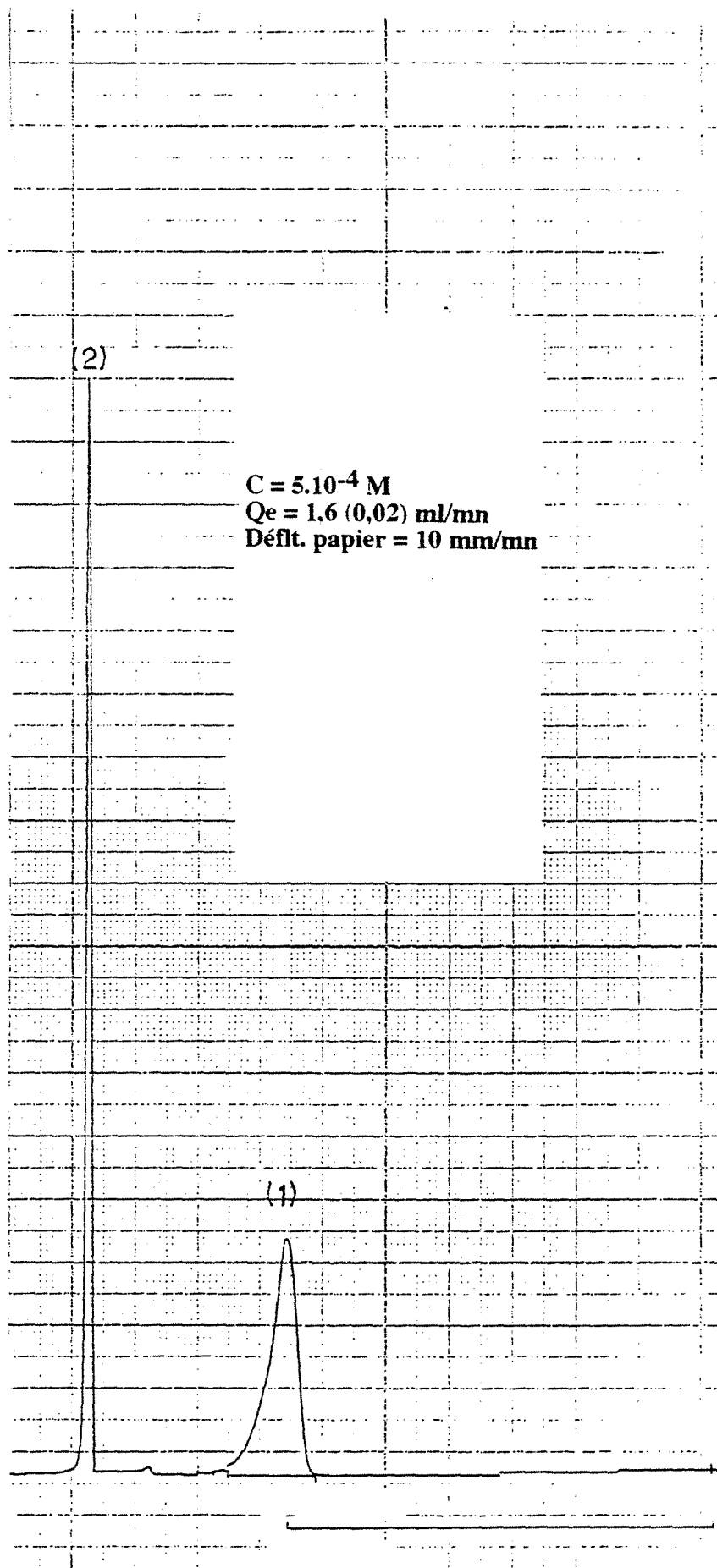


Figure 5-9 : Réponses à une injection -impulsion de traceur en sortie de colonne(1) et en sortie de dérivation (2).

Le bilan de matière transitoire effectué sur le réacteur de rang k donne :

$$Q C_{k-1} = Q C_k + \frac{V_p}{J} \frac{dC_k}{dt} \quad [5-4]$$

Dans l'espace de Laplace, cela nous donne :

$$\frac{C_k}{C_{k-1}} = G(s) = \left(1 + \frac{\tau s}{J}\right)^{-1} \quad [5-5]$$

τ est le temps de passage défini par :

$$\tau = \frac{V_p}{Q_e} \quad [5-6]$$

Dans le domaine réel, $G(s)$ a pour original la DTS, $E(ts)$. Lorsque $J = 1$ on a un réacteur agité unique et lorsque $J \rightarrow \infty$, on tend vers un réacteur piston. J correspond ici au nombre d'étages théoriques en langage chromatographique.

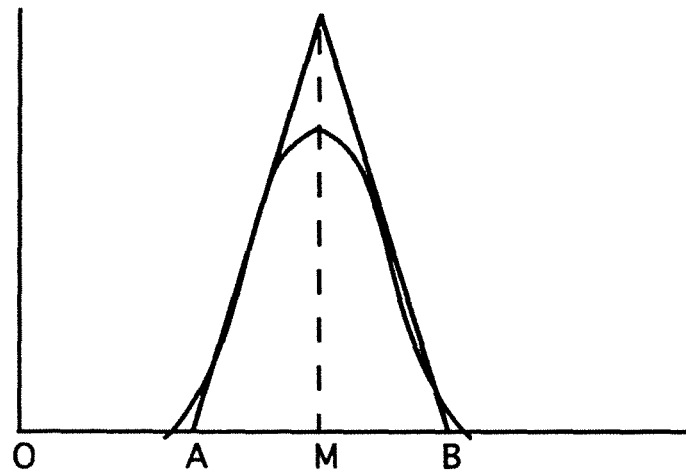
Dans ce modèle, le temps de séjour moyen et la variance sont donnés par :

$$\begin{aligned} \bar{t}_s &= \tau \\ \sigma^2 &= \frac{\bar{t}_s^2}{J} \end{aligned} \quad [5-7]$$

Le maximum du pic a lieu à l'abscisse $t_{\max.} = \tau \left(1 - \frac{1}{J}\right)$

Pour connaître J , il nous faut donc $\frac{\bar{t}_s}{\sigma}$. On peut les déterminer de façon approchée à partir d'une courbe expérimentale en coordonnées arbitraires -figure 5-10-.

Les résultats obtenus pour la colonne remplie de billes de verre sont donnés dans le tableau 5-4. La colonne a une longueur exacte de 15,1 cm ; son volume total est de $V_c = 19,128 \text{ cm}^3$ et la porosité est $\varepsilon = 0,375$. Dans le tableau 5-7, pour un débit d'entrée Q_e on donne τ , $\bar{t}_s = OM$, $\Delta t = AB$, et J .



$$\text{On a } 4 \frac{\sigma}{\tau_s} \cong \frac{AB}{OM}$$

Figure 5-10 : Détermination approchée de σ à partir d'une courbe expérimentale - faible écart à l'écoulement piston)
(Villiermaux, 1982)

Qe (ml/mn)	τ (mn)	\bar{t}_s (mn)	Δt (mn)	J	σ^2
1	7,173	7,45	1,15	671	$8,26 \cdot 10^{-2}$
2	3,586	3,7	0,55	724	$1,89 \cdot 10^{-2}$
3	2,391	2,5	0,4	625	$1,0 \cdot 10^{-2}$
4	1,793	1,8	0,3	608	$5,6 \cdot 10^{-3}$

Tableau 5-7: Caractéristiques de la colonne remplie de billes de verre

Vu le nombre de mélangeurs obtenus, on peut dire que l'on se rapproche d'un écoulement piston. Notons que \bar{t}_s comprend un retard pur dû aux tubes reliant vanne d'injection, colonne et cellule de détection. Le diamètre interne du tube étant de 0,3 mm, la longueur de tube allant de la vanne d'injection à la cellule de détection étant de 60 cm, le retard induit est alors de 0,04 mn à 1 ml/mn et de 0,0085 mn à 5 ml/mn. Deux erreurs vont ainsi s'ajouter dans la détermination de \bar{t}_s : la lecture de OM sur le papier enregistreur - lecture à 0,025 mn près - et le retard pur induit par les tubes de connexion. D'autre part, τ est donné avec une erreur induite par la détermination de la porosité - donnée à 0,005 près - et le débit d'entrée - à 0,025 ml/mn près par rapport à la valeur fixée - .

• Évaluation de la dispersion axiale

Elle sera évaluée grâce au modèle de dispersion axiale. Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif et d'une dispersion aléatoire obéissant à la loi de Fick. Les dispersions, axiale et radiale, sont déterminées par des considérations statistiques. Il est montré que la dispersion est un phénomène anisotrope plus important dans le sens axial. Ainsi, nous ne considérerons que la dispersion axiale représentée par le critère de Peclet suivant :

$$Pe_A = \frac{u_i d_g}{D_A} \quad [5-8]$$

u_i étant la vitesse intersticielle, le diamètre de grain de garnissage et D_A le coefficient de dispersion axiale.

En général, D_A est défini comme étant la somme de deux termes :

$$D_A = D_b + D_{hydro} \quad [5-9]$$

D_b étant la diffusion moléculaire ou brownienne et D_{hydro} la contribution hydrodynamique.

Des expressions de D_{hydro} peuvent être trouvées dans la littérature pour le cas de tubes capillaires (Aris, 1969), de fractures ou fentes (Grindod, Brown et Gealy, 1992) ou pour des empilements de grains (Wen et Fan, 1975). Taylor et Aris donnent, pour un tube de diamètre d_t :

$$D_A = D_b + \frac{u^2 d_t^2}{192 D_b} \quad [5-10]$$

En outre définissons le paramètre adimensionnel P , homogène à un critère de Peclet :

$$P = \frac{u_i L}{D} \quad [5-11]$$

L étant la longueur du réacteur - de la colonne - et D le coefficient de dispersion global.

Si on suppose que la dispersion axiale est prépondérante alors :

$$P = Pe_A \frac{L}{d_g} \quad [5-12]$$

P peut être déterminé grâce aux données de la DTS, \bar{t}_s et σ . En effet, lorsque $P > 100$ et $\bar{t}_s = \tau$, on a :

$$\sigma^2 = \frac{2 \bar{t}s^2}{P} \quad [5-13]$$

Notons que, à P et J élevés - J > 10 -, les modèles de dispersion axiale et des mélangeurs en cascade coïncident. Il vient alors :

$$P = 2 (J - 1) \quad [5-14]$$

Pour la détermination expérimentale de σ et $\bar{t}s$ dans le cas d'injections impulsions de latex, on a procédé comme pour le traceur. La connaissance des rapports $\frac{AB}{OM}$ nous permet d'accéder à J, P, PeA, et DA. Toutes ces valeurs sont consignées dans l'annexe III. Les valeurs de DA obtenues sont rassemblées dans le tableau 5-8 (a) et les valeurs du rapport DA/Db - DA/Dm pour le traceur - dans le tableau 5-8(b).

DA (10⁸ m²/s)

Qe (ml/mn)	1	2	3	4
<i>Traceur</i>	3,89	7,21	12,53	17,17
<i>0,79 μm</i>	5,96	15,00	14,80	19,20
<i>0,55 μm</i>	6,73	11,58	14,18	19,18
<i>0,226 μm</i>	5,10	12,70	15,86	23,35

(a)

DA /Db - DA/Dm pour le traceur -

Qe (ml/mn)	1	2	3	4
<i>Traceur</i>	12,96	24,03	41,75	57,22
<i>0,79 μm</i>	1,08.10 ⁵	2,71.10 ⁵	2,68.10 ⁵	3,47.10 ⁵
<i>0,55 μm</i>	8,49.10 ⁴	1,46.10 ⁵	1,79.10 ⁵	2,42.10 ⁵
<i>0,226 μm</i>	2,64.10 ⁴	6,57.10 ⁴	8,22.10 ⁴	1,21.10 ⁵

(b)

Tableaux 5-8 :

(a) : Coefficients de dispersion axiale

(b) : Rapports des coefficients de dispersion axiale
et diffusion brownienne

La diffusion brownienne dans le cas des latex est donnée par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_b = \frac{kT}{6\pi\mu a\rho} \quad [5-15]$$

Pour le traceur, la diffusion moléculaire a été évaluée par la relation de Nernst valable pour les solutions électrolytiques (Perry, 1963) :

$$D_m(\text{cm}^2/\text{s}) = 8,931 \cdot 10^{-10} T \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{\Lambda^0} \left(\frac{v_+ + v_-}{v_+ v_-} \right) \quad [5-16]$$

avec $\lambda_+^0 = \lambda_+^0(\text{K}^+) = 73,48 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{Smol}^{-1}$
 $\lambda_-^0 = \lambda_-^0(\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}) = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{Smol}^{-1}$
 $\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$: conductance de l'électrolyte à dilution infinie
 $v_+ = 2$: valence du cation
 $v_- = 1$: valence de l'anion

Les coefficients de dispersion axiale s'avèrent être du même ordre de grandeur pour les latex et le traceur. Ils sont cependant légèrement inférieurs dans le cas du traceur, ceci étant dû à une variance légèrement supérieure. On pouvait effectivement s'attendre à ce genre de résultat. Il s'ensuit un nombre de mélangeurs inférieur : 500 s'il est déterminé à partir des injections de latex au lieu de 650 à partir des injections de traceur. Ceci n'a pas tellement d'importance en soi mais en aura pour la détermination du coefficient de transfert de matière par la suite. D'autre part, les valeurs de D_A/D_b permettent de conclure que, pour les latex, la dispersion hydrodynamique domine alors que pour le traceur, la dispersion hydrodynamique et la dispersion moléculaire sont du même ordre de grandeur.

Comparons nos valeurs à celles de la littérature. Pfannkuch (1963) a rassemblé sur un même graphe les valeurs expérimentales de D_A/D_m en fonction du nombre de Peclet - $Pe = u d g / D_m$ - obtenues par divers auteurs, ceci dans le cas d'un flux unidimensionnel d'une espèce moléculaire - figure 5-11 - Nos valeurs expérimentales de D_A/D_b pour les latex sont, quant à elles, données sur la figure 5-12.

On voit que nos valeurs sont semblables à celles de la littérature, légèrement supérieures cependant dans le domaine des nombres de Peclet considérés. La dispersion axiale est donc un peu plus importante dans le cas des latex que dans le cas d'espèces moléculaires. Ceci va dans le même sens que la différence observée entre les nombres de mélangeurs obtenus dans le cas des latex et dans le cas du traceur moléculaire.

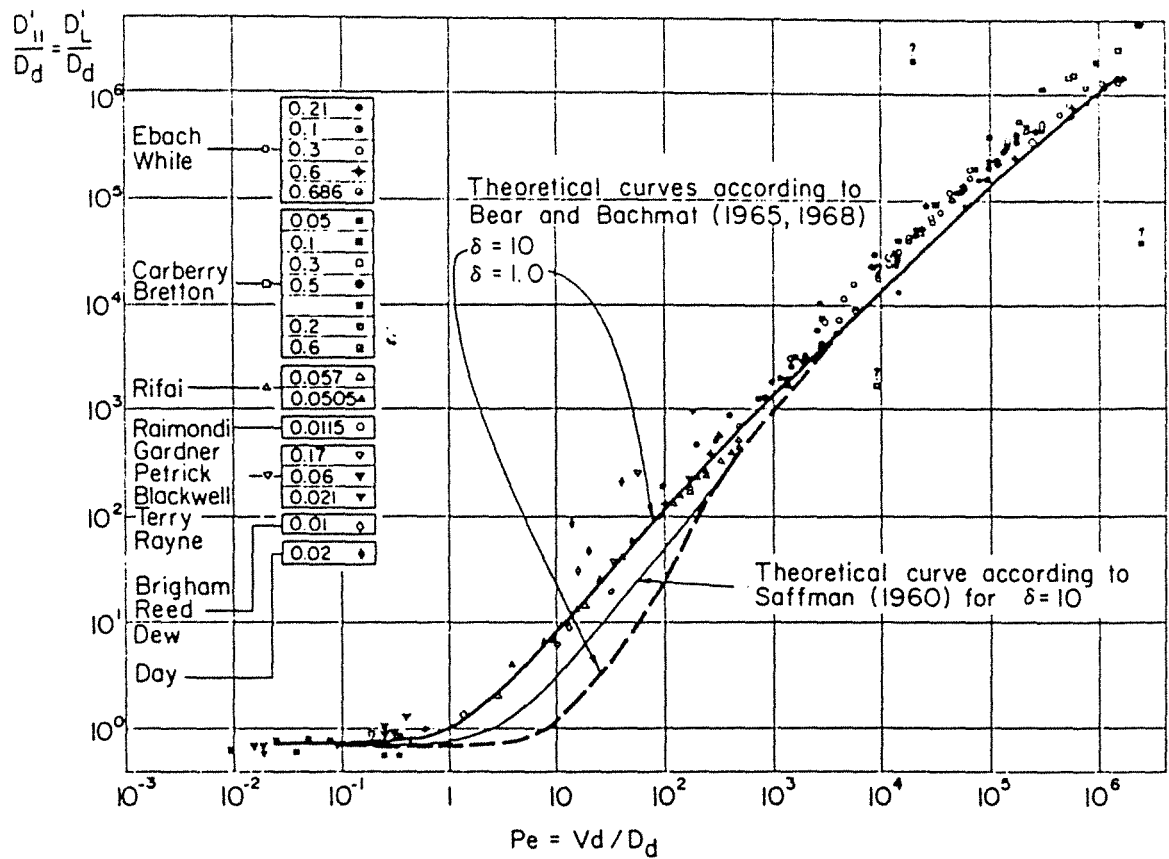


Figure 5-11 : Valeurs expérimentales du rapport D_A/D_b en fonction du nombre de Peclet (J.Bear, 1984)

D'autre part, nous avons tracé le rapport D_A/D_b en fonction de la vitesse multipliée par le diamètre de pore tel que $d_{\text{pore}} = 2 r_p = \sqrt{\frac{8k}{\epsilon}}$, sur la figure 5-13. Ainsi, on voit que l'on a une relation linéaire entre D_A/D_b et $(u d_{\text{pore}}/D_b)$:

$$\frac{D_A}{D_b} = \text{Constante} \cdot \left(\frac{u d_{\text{pore}}}{D_b} \right)$$

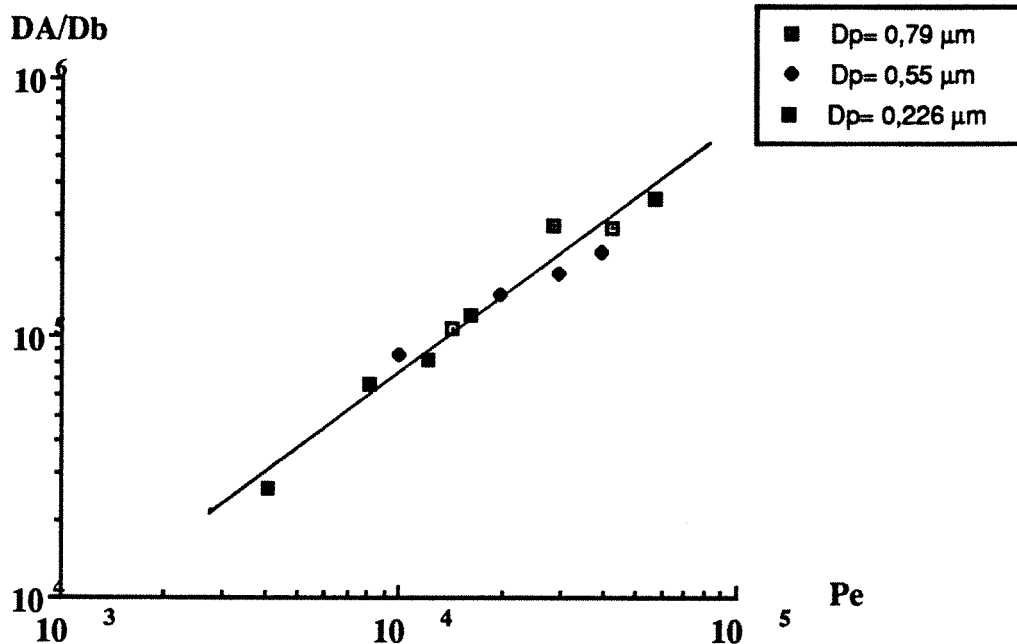


Figure 5-12 : Valeurs expérimentales de D_A/D_b en fonction du nombre de Peclet - latex -

Une interpolation linéaire sur tous les points du graphe nous donne :

$r = 0,9956$, coefficient de corrélation

Constante = 21,73

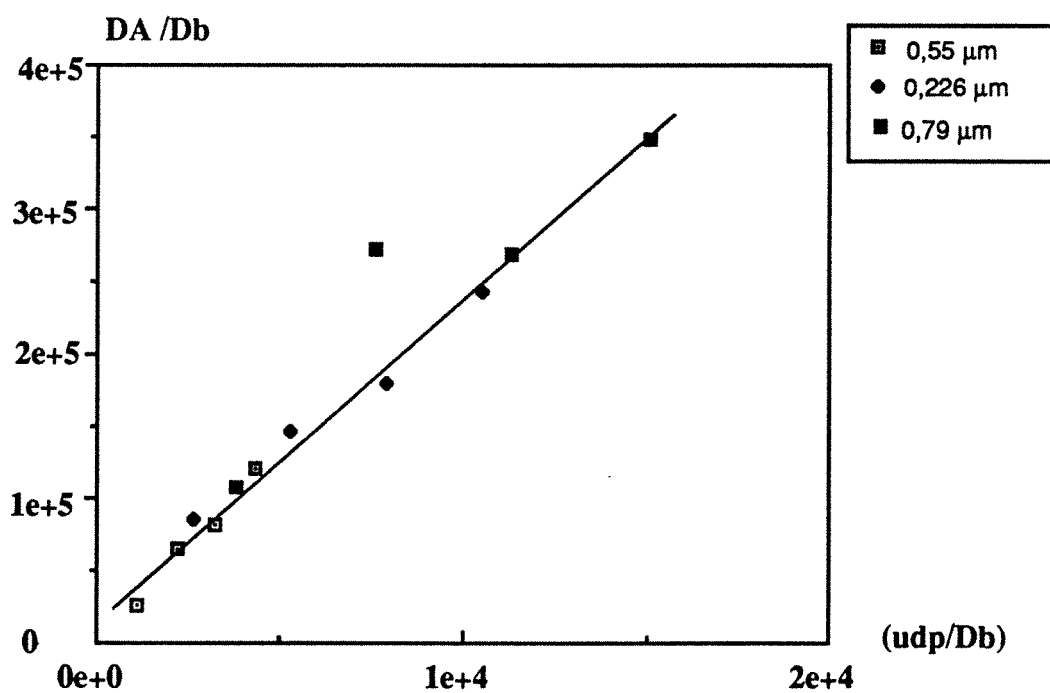


Figure 5-13 : valeurs expérimentales de D_A/D_b en fonction de (u_{dpore}/D_b) - latex -

• Nombres adimensionnels caractéristiques

Nous donnons ici, résumés dans les tableaux 5-9 et 5-10, les principaux nombres adimensionnels relatifs à nos expériences. Ces nombres ont été définis dans la Partie II - p 30 à 32 -. Dans le tableau 5-9, on trouvera la vitesse en fût vide, la dispersion axiale, la diffusion brownienne - de translation -, le nombre de Peclet - relatif au diamètre des billes de verre -, le nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt.

Rappelons que, le Peclet de rotation étant supérieur à 0,1, nous négligeons la diffusion brownienne de rotation.

0,79 μm

Qe,ml/mn	u,m/s	Da,m2/s	Db,m2/s	Re	Sc	Pe
1	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$5,96 \cdot 10^{-8}$	$5,52 \cdot 10^{-13}$	$7,83 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^6$	$1,42 \cdot 10^4$
2	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$5,52 \cdot 10^{-13}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^6$	$2,83 \cdot 10^4$
3	$3,95 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$	$5,52 \cdot 10^{-13}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^6$	$4,25 \cdot 10^4$
4	$5,26 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$5,52 \cdot 10^{-13}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^6$	$5,67 \cdot 10^4$

0,55 μm

Qe,ml/mn	u,m/s	Da,m2/s	Db,m2/s	Re	Sc	Pe
1	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$6,73 \cdot 10^{-8}$	$7,93 \cdot 10^{-13}$	$7,83 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^6$	$9,87 \cdot 10^3$
2	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$7,93 \cdot 10^{-13}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^6$	$1,97 \cdot 10^4$
3	$3,95 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$7,93 \cdot 10^{-13}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^6$	$2,96 \cdot 10^4$
4	$5,26 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$7,93 \cdot 10^{-13}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^6$	$3,95 \cdot 10^4$

0,226 μm

Qe,ml/mn	u,m/s	Da,m2/s	Db,m2/s	Re	Sc	Pe
1	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$5,10 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-12}$	$7,83 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^5$	$4,06 \cdot 10^3$
2	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$1,93 \cdot 10^{-12}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^5$	$8,11 \cdot 10^3$
3	$3,95 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-7}$	$1,93 \cdot 10^{-12}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^5$	$1,22 \cdot 10^4$
4	$5,26 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$	$1,93 \cdot 10^{-12}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^4$

Tableau 5-9 : Paramètres caractéristiques des conditions expérimentales - écoulement, milieu poreux - posées lors des injections-impulsions.

Dans le tableau 5-10, on trouvera les variations du nombre $N_{DC/Ad}$ donnant l'importance relative des forces d'interactions de double couche et de Van der Waals.

	$I = 1.10^{-1} M$	$I = 1.10^{-2} M$	$I = 1.10^{-3} M$
$a_p = 0,113 \mu m$	139	434	548
$a_p = 0,275 \mu m$	338	667	1073
$a_p = 0,395 \mu m$	486	1198	1457

Tableau 5-10: Variation du nombre $N_{DC/Ad}$ en fonction du diamètre de particule et de la force ionique.

On rappelle également que, d'après les valeurs prises par le nombre N_G ,
 - $1.10^{-6} < N_G < 2.10^{-4}$ -, la gravité est un phénomène négligeable dans notre cas.
 D'après le nombre N_{Lo} - $5 < 1/N_{Lo} < 300$ -, les forces de frottement seront, quant à elles, à prendre en compte.

Enfin, le rapport des longueurs caractéristiques N_r nous indique que le diamètre des particules de latex ne dépasse pas 2% du diamètre moyen des billes de verre. De plus celles-ci ont des diamètres peu dispersés autour de leur valeur moyenne - annexe I -. Ainsi, la rétention par encombrement stérique sera peu importante.

b- Résultats obtenus lors des injections impulsions

Les résultats sont présentés en terme de fraction de latex non retenus. En effet, le rapport $\frac{\text{aire du pic en sortie de colonne}}{\text{aire du pic en sortie de dérivation}}$ nous fournit directement la quantité $\frac{N}{N_0}$ de colloïdes sortie par rapport à la quantité entrée et donc la quantité retenue $\left(1 - \frac{N}{N_0}\right)$

On donne un exemple de réponse expérimentale à une injection impulsion de traceur d'une part, de latex d'autre part sur la figure 5-14.

Le tableau complet de tous les résultats obtenus est donné en annexe IV. On y trouvera le taux de latex non retenus ainsi que le temps de rétention du pic, t_r , ceci aux différents débits, de 1 à 5 ml/mn, aux différentes forces ioniques et aux deux pH étudiés.

Nous présentons ici les graphes suivants :

- figure 5-15, (a) et (b) : taux de latex non retenus en fonction du diamètre des latex, aux différentes forces ioniques et aux deux pH d'entrée de colonne 5,2 (a) - 6 en sortie - et 8 (9) - 9 en sortie -

- figure 5-16 (a), (b) et (c) : Taux de latex non retenus en fonction de la vitesse en fût vide - $u = \frac{Q_e}{\text{Section de la colonne}}$ - pour les trois tailles de latex, 0,79 μm (a), 0,55 μm (b), 0,226 μm (c), aux différentes forces ioniques et au pH acide étudié - 5,2 - .

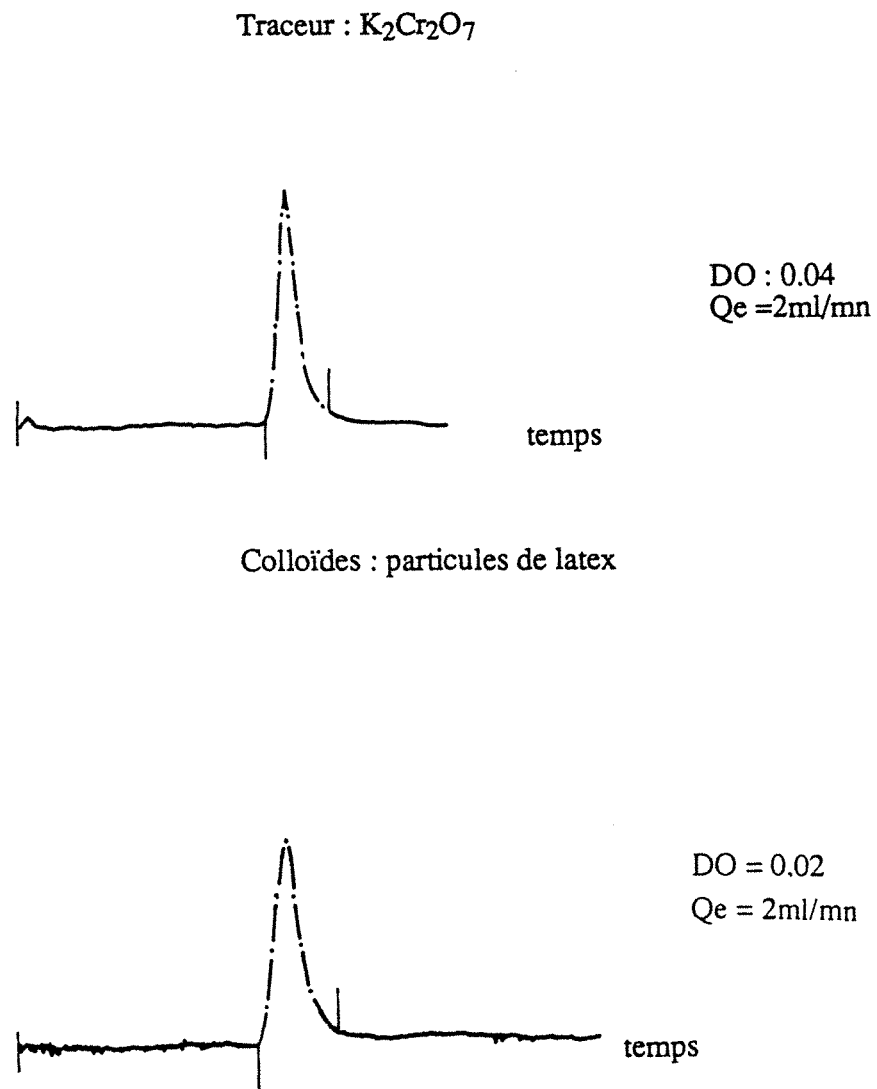


Figure 5-14 : Réponses à des injections-impulsions

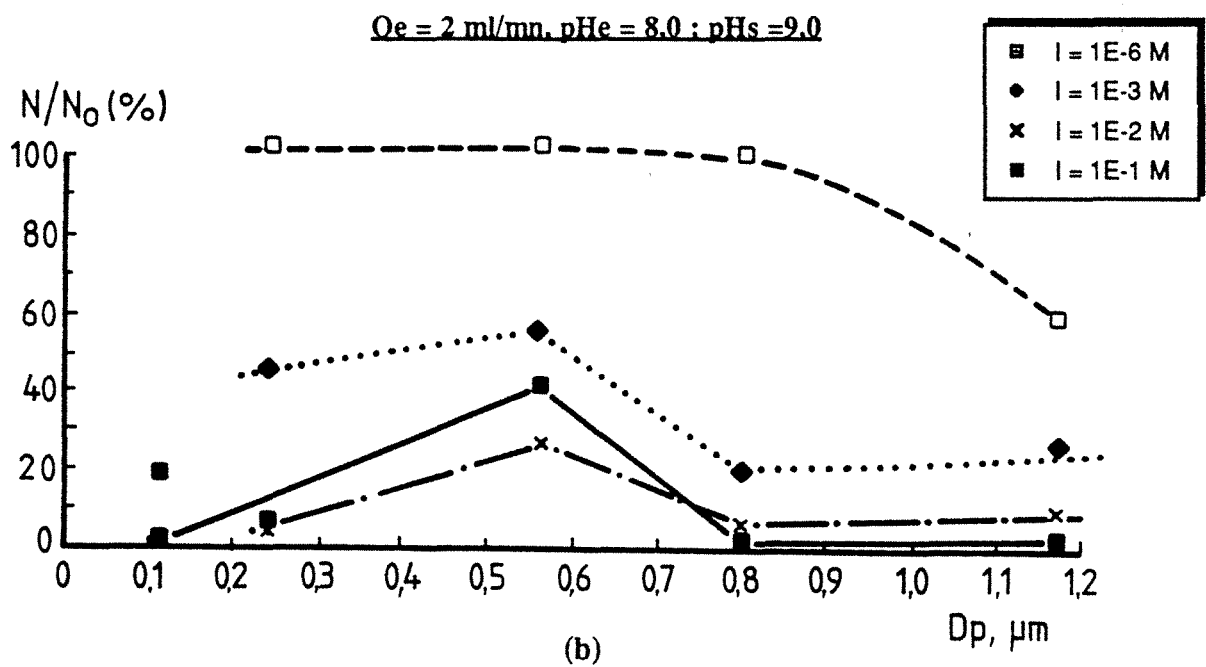
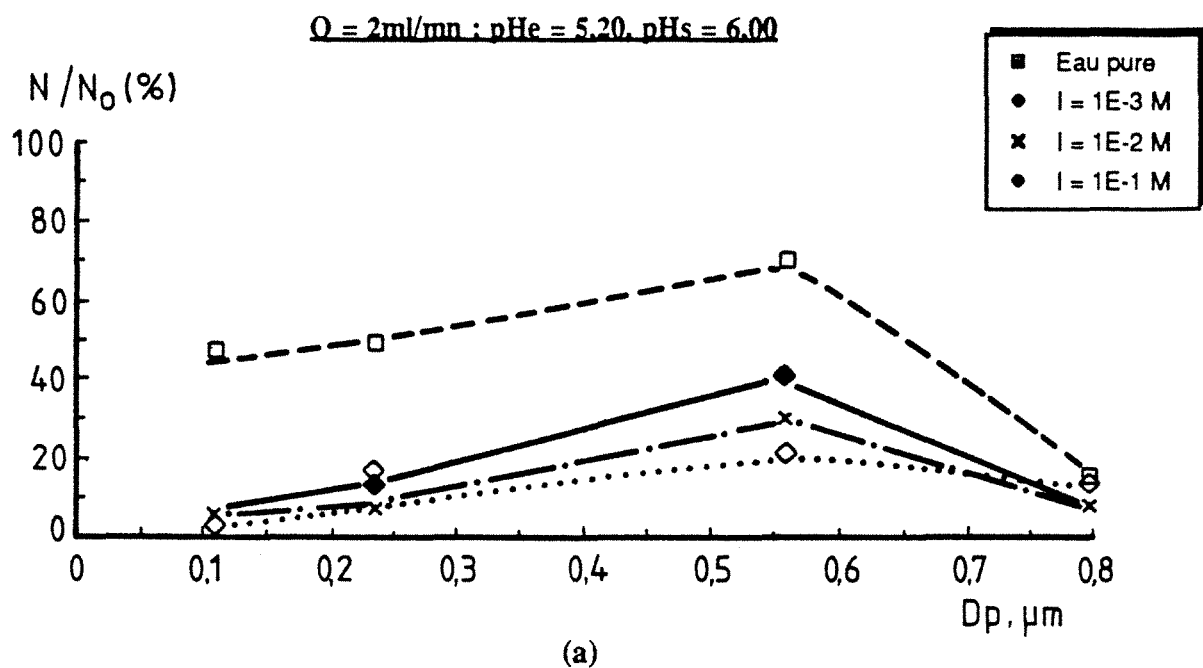
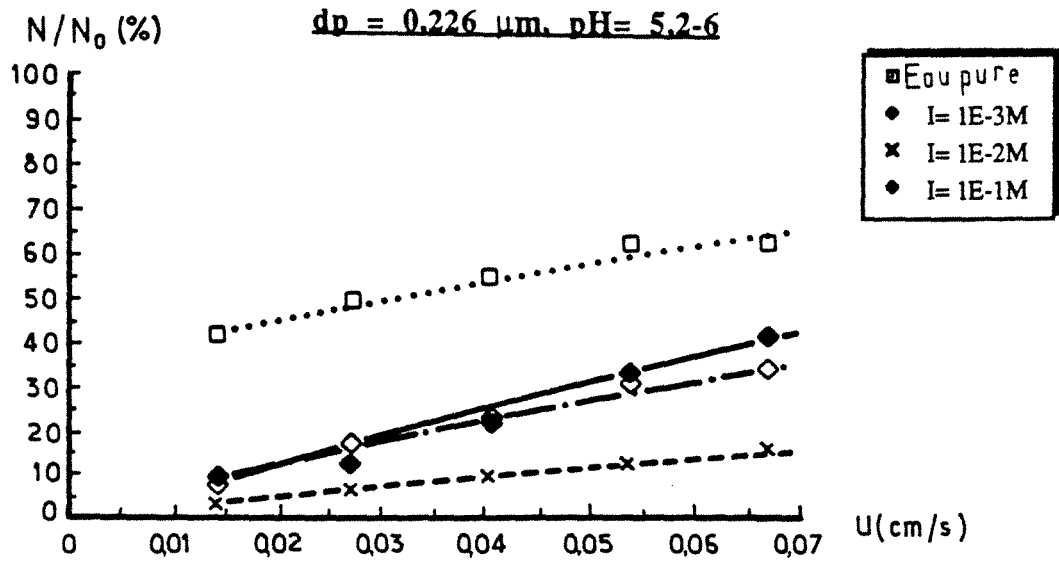


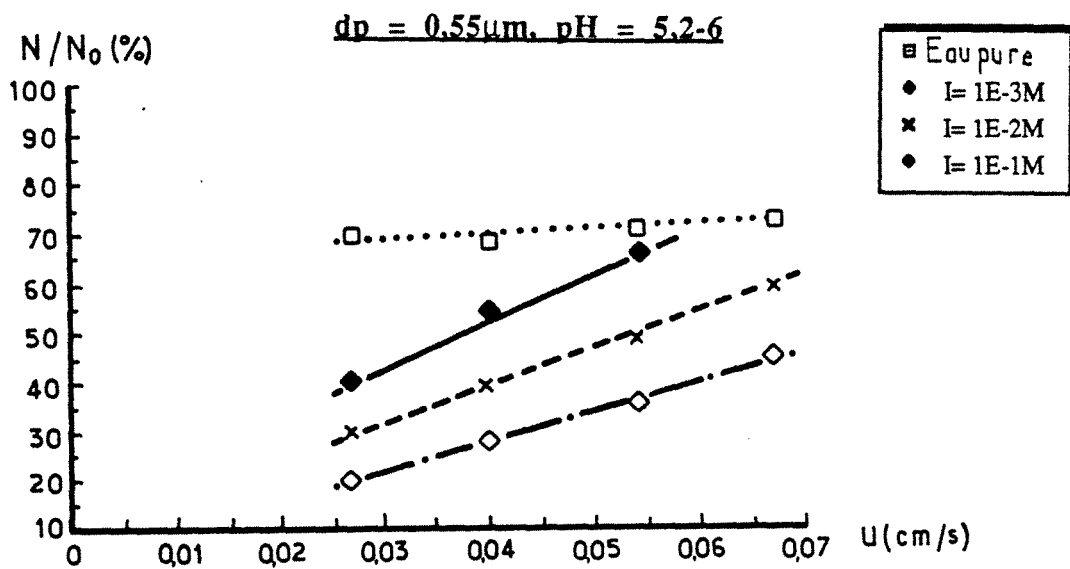
Figure 5-15 : Taux de latex sortis en fonction du diamètre

(a) : à $\text{pHe} = 5,2$

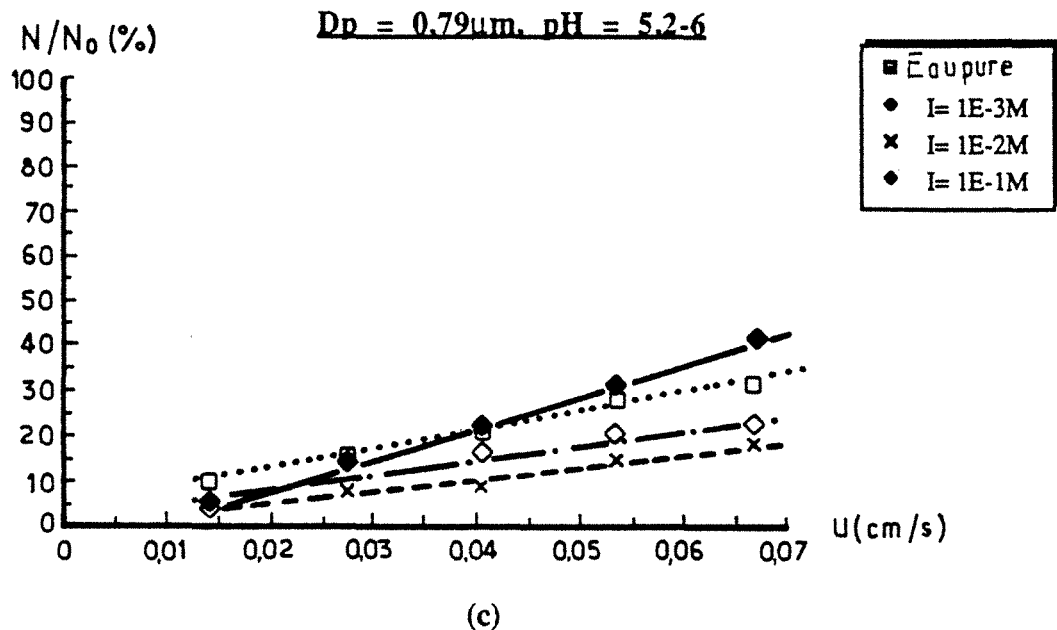
(b) : à $\text{pHe} = 8$



(a)



(b)



Figures 5-16 : Taux de latex sortis en fonction de la vitesse d'entrée du fluide, à pHe = 5,2

(a) : 0,226 μm

(b) : 0,55 μm

(c) : 0,79 μm

D'autre part, nous avons tenté des expériences à plus faible débit d'entrée - $Q_e < 1 \text{ml/min}$ - de façon à étudier la déposition de latex à des nombres de Peclet plus faibles, de l'ordre de 10 à 100. Nous nous sommes heurtés à un problème de détection des pics : ils sont très étalés, d'où un manque de précision dans la détection et l'intégration. Un système de détection plus adéquat serait ici nécessaire, peut-être une sorte de compteur de particules submicroniques. Les résultats de ces expériences, très dispersés et peu fiables, ne seront pas présentés ici.

Nous avons vérifié la stabilité des suspensions de latex à 20 mg/l par visualisation de celles-ci au microscope électronique à balayage. Les solutions de latex d'entrée et de sortie de colonne ont été ainsi observées. Il s'avère que les suspensions de latex de diamètres 0,226, 0,55, 0,79 μm sont stables à toutes les forces ioniques étudiées. Les suspensions de latex de diamètre 0,1 μm sont, quant à elles, peu stables : leur rétention très forte dans la colonne est donc due à une coagulation des latex. Ainsi on ne prendra pas en compte ici les résultats obtenus pour ce diamètre de latex.

En ce qui concerne l'effet de concentration des suspensions de latex, cette question n'a pas été étudiée de façon exhaustive. Nous présentons cependant les résultats obtenus pour les latex de 0,79 μm , à deux concentrations différentes, 20 et 60 mg/l - figure 5-17 -

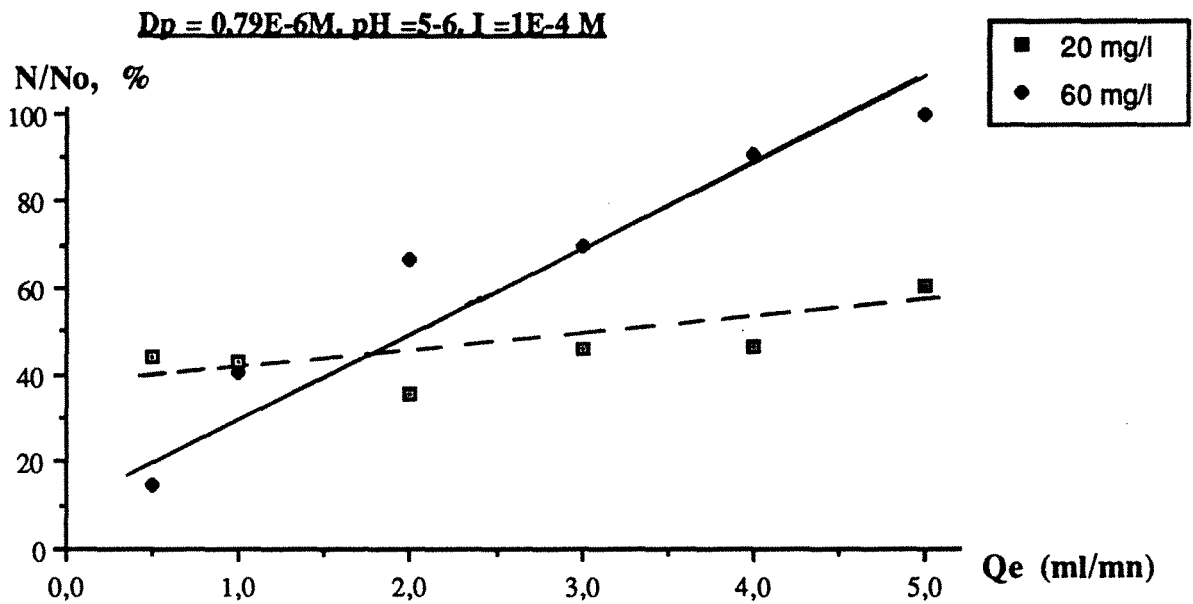


Figure 5-17 : Effet de la concentration sur la rétention

On trouve une rétention moindre à plus forte concentration. En fait, on s'attendrait plutôt à ne trouver aucune différence entre ces deux concentrations, sachant que l'on est très loin de la saturation dans les deux cas et qu'il n'y a alors pas ou peu d'influence du taux de recouvrement des billes de verre. En effet, 50 μl de latex 0,79 μm représentent une aire de recouvrement - en monocouche - de :

$$(9,684 \cdot 10^9)_{\text{part/l}} \cdot [\pi (0,395 \cdot 10^{-6})^2] 50 \cdot 10^{-6} = 2,373 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$$

$V_{\text{colonne}} \cdot (1 - \epsilon) \text{ cm}^3$ de billes représentent une surface totale de 0,3014 m^2 , soit si on compte 8 contacts par bille, une surface disponible de 0,241 m^2 .

Ainsi, il se peut qu'il y ait une interaction des latex entre eux. Cependant nous ne pouvons en tirer des conclusions, ne connaissant la reproductibilité de ce résultat.

c - Discussion des résultats

◆ Profils d'interaction de surfaces

En ce qui concerne l'interaction de double couche, il est difficile de trouver une expression applicable à une distance d'interaction relativement faible, $h < \kappa^{-1}$, et à des potentiels de surface élevés. Quoiqu'il en soit, afin de pouvoir discuter notre choix considérons les temps d'échange ionique et de collision définis dans la partie II - expressions [2-7] et [2-8] -. Le tableau 5-11 (a) rassemble les valeurs limites que peut prendre τ_c et le tableau 5-11 (b) donne les valeurs de τ_σ en fonction du courant d'échange i_0 .

τ_c (s)	$I (M) = 1.10^{-1}$	$I (M) = 1.10^{-3}$
dp (nm) = 790	$8,40.10^{-7}$	$3,67.10^{-5}$
dp (nm) = 226	$2,41.10^{-7}$	$1,02.10^{-5}$

(a)

τ_σ (s)	$I (M) = 1.10^{-1}$	$I (M) = 1.10^{-3}$
dp (nm) = 790	$5,23.10^{-6}. i_0^{-1}$	$1,27.10^{-6}. i_0^{-1}$
dp (nm) = 226	$5,38.10^{-6}. i_0^{-1}$	$1,05.10^{-6}. i_0^{-1}$

(b)

Tableau 5-11 : Temps caractéristiques d'échange ionique et de collision - i_0 en A/cm^2 -

Nous avons vu qu'en général, i_0 est inférieur à $1A/cm^2$. Ainsi, à forte force ionique $\tau_c < \tau_\sigma$ tandis qu'à faible force ionique, si $i_0 < 0,05 A/cm^2$ alors $\tau_c > \tau_\sigma$ et si $0,05 A/cm^2 < i_0 < 1 A/cm^2$ alors $\tau_c \approx \tau_\sigma$. Dans ces conditions, nous aurions un mode d'interaction de double couche à charge constante ou un mode d'interaction intermédiaire entre le cas à charge constante et celui à potentiel constant.

Parmi les principaux paramètres entrant en jeu dans les interactions de surface se trouvent les potentiels zeta. Ceux-ci sont rappelés dans le tableau 5-12 pour notre système latex/billes de verre.

Pot(mV) / I(M)	$1,00.10^{-1}$	$2,25.10^{-2}$	$2,26.10^{-3}$
latex 0,226 μm	-50	-95	-92
latex, 0,55 μm	-51	-60	-74
latex, 0,79 μm	-50	-75	-70
billes de verre	-28	-46	-60

pH = 5,00

Tableau 5-12 : Potentiels de surface du système latex/billes de verre

D'autre part, nous avons choisi une constante de Hamaker telle que $A=1.10^{-20}$ J C'est une valeur couramment proposée pour le système latex/milieu aqueux/verre (Gregory, 1989). Nous prendrons comme expression du potentiel d'interaction de Van der Waals l'expression non retardée citée dans la partie II - [2-5] -. Elimelech (1989) a montré que l'effet de retardement, dans un système semblable au nôtre, n'était pas fondamental.

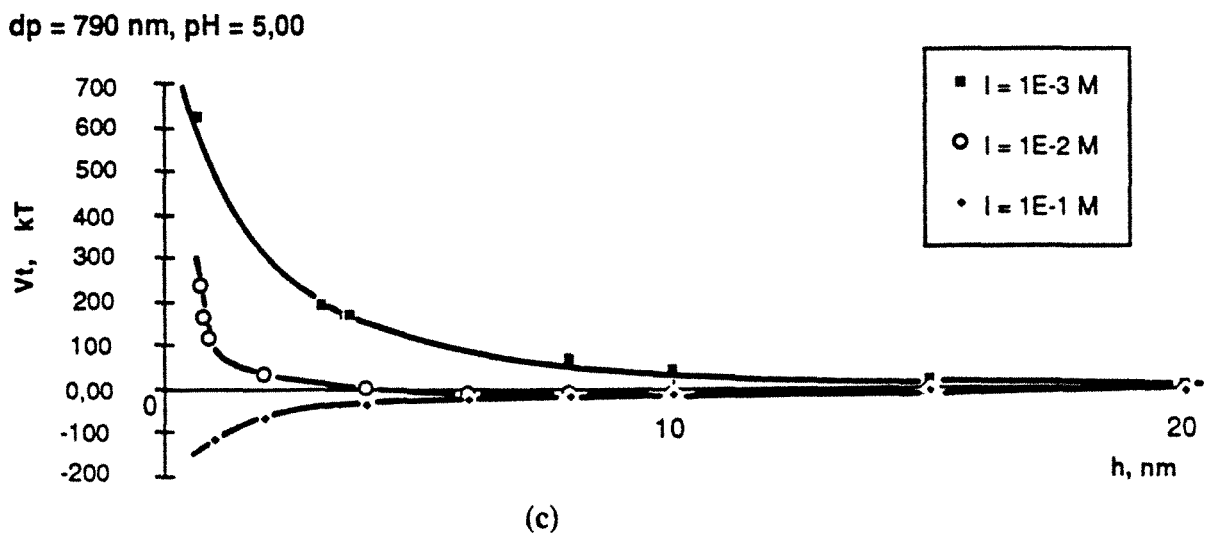
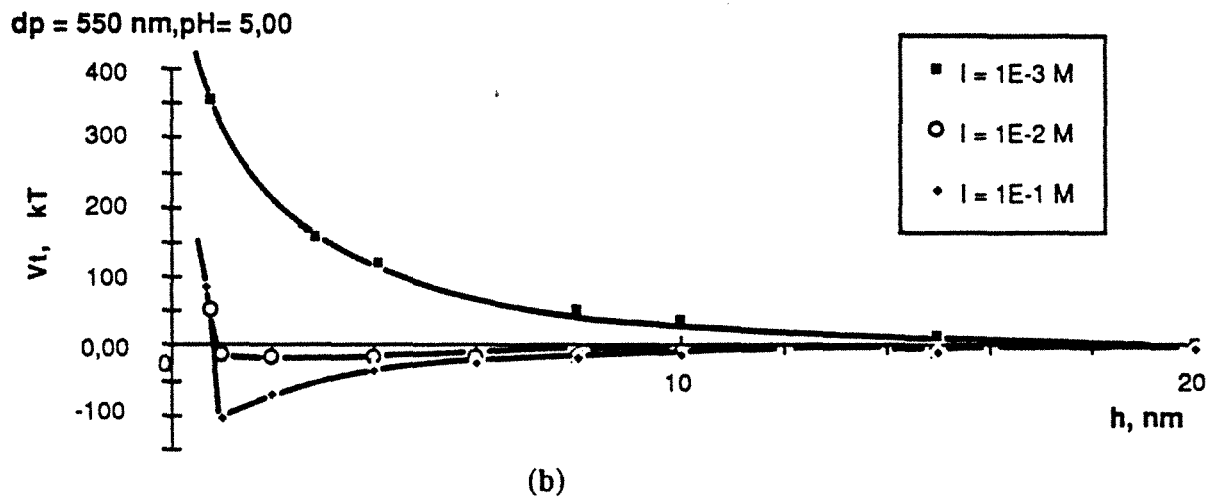
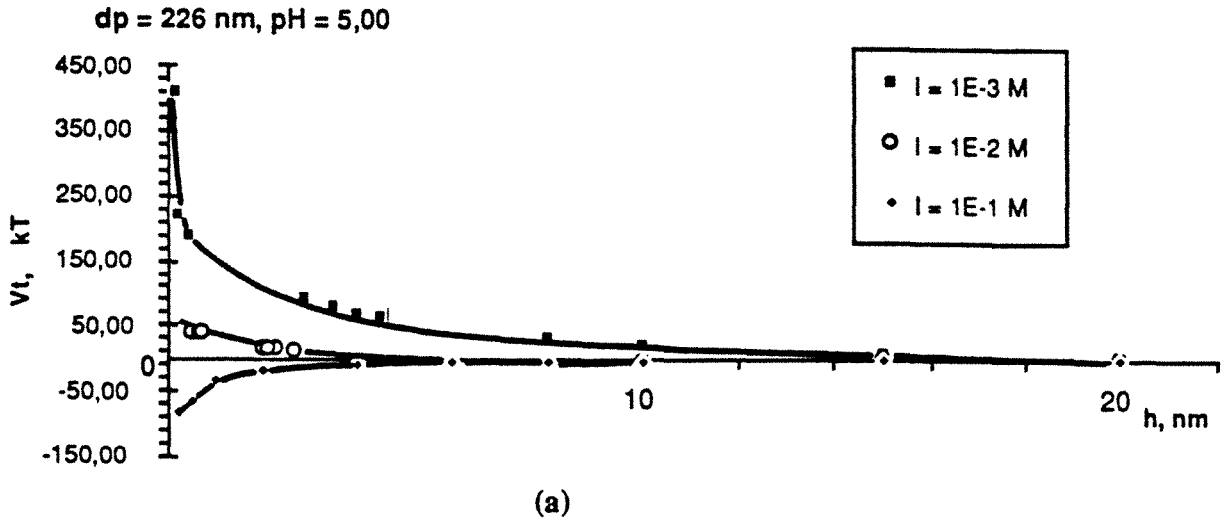
En ce qui concerne la répulsion de Born -[2-13]-, nous attribuerons au diamètre de collision la valeur de 5 \AA , valeur fréquemment rencontrée dans la littérature (Ruckenstein et Prieve, 1976). D'après les calculs que nous avons pu faire, cette interaction joue un rôle sur une distance telle que $h < 1 \text{ nm}$.

Sur les figures 5-18 a, b et c nous donnons les profils d'interaction totale obtenus en considérant l'expression de potentiel d'interaction de double couche à charge constante - [2-10]_b -, ceci pour les différents diamètres de latex. Une comparaison est faite entre les différentes expressions de potentiel de double couche, [2-10]_a, [2-10]_b et [2-9], sur les figures 5-19 a, b et c. Les énergies d'interaction sont données en multiples de kT .

Notons que ces calculs sont peu précis. En effet les relations [2-10]_a et [2-10]_b ne sont théoriquement applicables qu'à des potentiels de surface inférieurs à 60 mV en vertu de l'approximation de Debye-Hückel, conduisant à la relation [2-2], qui est faite lors de l'établissement de ces relations. Ceci dit, la seconde hypothèse, $\kappa a > 10$, est, quant à elle, remplie. Quant à la relation [2-9] basée sur l'approximation de superposition linéaire, elle exige que la distance d'interaction considérée soit supérieure à l'épaisseur de double-couche. Ceci implique qu'à $I=1.10^{-3}$ M, on doit avoir $h > 7 \text{ nm}$ tandis qu'à $I=1.10^{-1}$ M, on doit avoir $h > 1 \text{ nm}$. D'après les figures 5-20, on peut dire que toutes ces expressions coïncident au-delà d'une distance d'interaction de 8 nm environ.

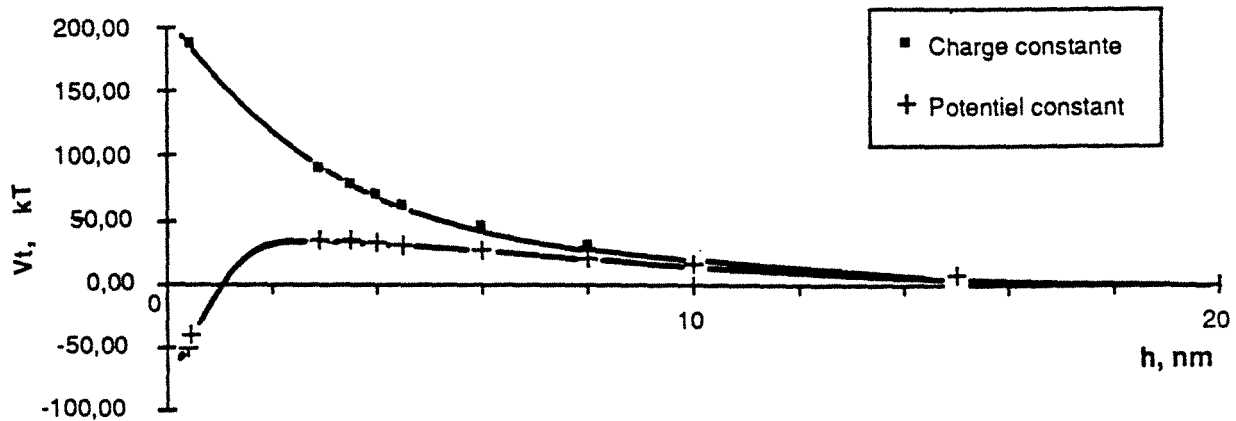
Toutefois, en dépit du caractère approximatif de la détermination de ces profils, il en ressort une tendance globale de comportement du système latex/billes de verre en fonction de la force ionique. L'interaction à charge constante prévoit une répulsion pour des forces ioniques inférieures à 10^{-1} M et, pour des forces ioniques au moins égales à cette valeur, une attraction relativement faible. L'interaction à potentiel constant observe les mêmes tendances, avec un caractère moins répulsif cependant. Dans ses limites théoriques d'applicabilité, l'approximation de superposition linéaire évolue de la même façon que les deux cas précédents. Hors de ses limites, elle prévoit une forte répulsion dans toutes les conditions étudiées.

Notons enfin les valeurs très faibles des distances de séparation. On peut d'ores et déjà penser que la rugosité de surface dont il n'est pas tenu compte dans les calculs joue un rôle important.



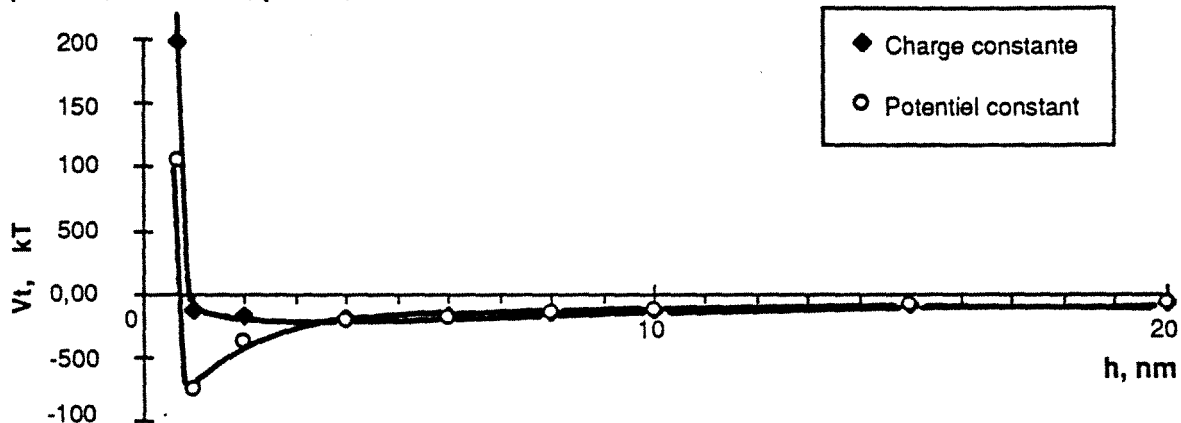
Figures 5-18 : Profils d'interaction en fonction de la distance pour les trois différentes tailles de latex.

$dp = 226 \text{ nm}, I = 1E-3 \text{ M}, pH = 5,00$



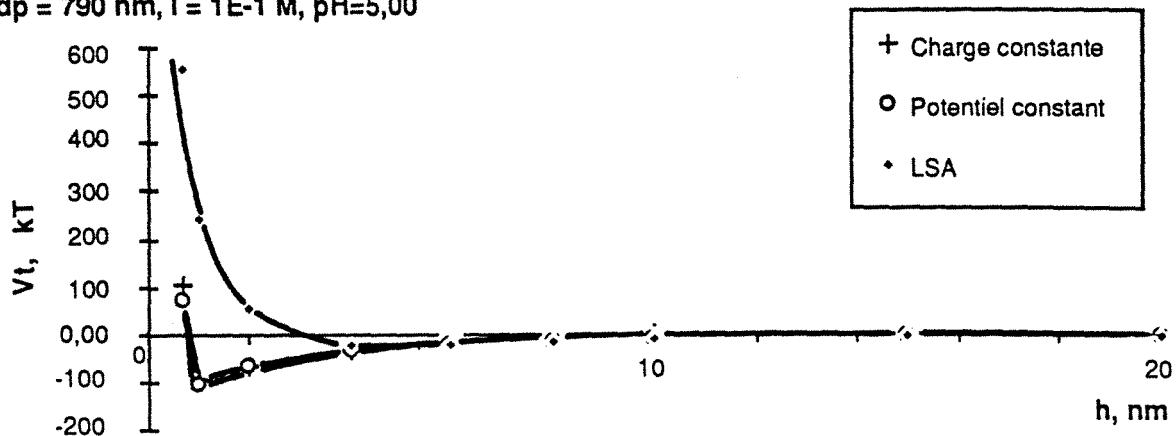
(a)

$dp = 550, I = 1E-2 \text{ M}, pH = 5,00$



(b)

$dp = 790 \text{ nm}, I = 1E-1 \text{ M}, pH = 5,00$



(c)

Figures 5-19 : Comparaison des profils d'interaction totale suivant les différentes expressions de potentiels de double couche

◆ Importance relative des forces d'interaction

Nous avons calculé la somme des forces de surface à partir des expressions données dans le chapitre II : [2-6] pour la force de Van Der Waals et [2-11] pour l'interaction de Double Couche. Rappelons que ces forces agissent perpendiculairement à la surface collectrice. La force de frottement, $\vec{F}_{st} = -6 \pi \mu a p \vec{v}$, a été calculée selon sa composante perpendiculaire et sa composante parallèle, $F_{st\perp}$ et $F_{st\parallel}$, dans le système de coordonnées de la figure 2-10. Les composantes de la vitesse de la particule, \vec{v} , sont obtenues à partir de celles de la vitesse du fluide, \vec{u} , et des fonctions de correction hydrodynamiques ainsi que cela est décrit au chapitre II - expressions [2-15] et [2-27] -. Ces composantes sont données à leur valeur maximale, c'est à dire lorsque respectivement, $\sin\theta = 1$ et $\cos\theta = 1$. Le débit d'entrée choisi est $u_\infty = 6,58 \cdot 10^{-5}$ m/s correspondant à un débit d'entrée dans la colonne de 0,5 ml/mn.

Rappelons que la force de frottement est proportionnelle à u_∞ . A partir de valeurs calculées pour une vitesse donnée il est donc aisé d'en déduire les valeurs aux différents débits étudiés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5-13. Les forces sont données en fonction de la distance d'interaction adimensionnelle $h = d/ap$ et sont exprimées en Newton.

On peut en déduire que la composante perpendiculaire de la force de frottement est inférieure à la résultante des forces de surface quels que soient le diamètre des latex et le débit d'entrée compris entre 0,5 et 5 ml/mn.

En ce qui concerne la composante parallèle, les conclusions sont rassemblées dans le tableau 5-14. On estime que les forces sont du même ordre de grandeur,

$$|F_{st\parallel}| \approx |F_{ad} + F_{dl}|, \text{ lorsque } \frac{|F_{ad} + F_{dl}|}{|F_{st\parallel}|} < 10.$$

$D_p = 0,226 \mu\text{m}$

$u = 6,58 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$

$h = d/ap$	Fad+ Fdl $I = 1 \cdot 10^{-3} M$	Fad+ Fdl $I = 1 \cdot 10^{-1} M$	Fst $_{ }$ (N) $\sin \theta = 1$	Fst $_{\perp}$ (N) $\cos \theta = 1$
0,01	$3,02 \cdot 10^{-11}$	$2,57 \cdot 10^{-11}$	$-3,99 \cdot 10^{-18}$	0,00
0,05	$1,98 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-14}$	$-2,51 \cdot 10^{-17}$	$7,33 \cdot 10^{-22}$
0,2	$1,79 \cdot 10^{-12}$	$-6,09 \cdot 10^{-14}$	$-1,00 \cdot 10^{-16}$	$4,07 \cdot 10^{-20}$
0,4	$2,64 \cdot 10^{-14}$	$-2,56 \cdot 10^{-14}$	$-2,00 \cdot 10^{-16}$	$3,03 \cdot 10^{-19}$
0,6	$-1,31 \cdot 10^{-14}$	$-1,45 \cdot 10^{-14}$	$-3,00 \cdot 10^{-16}$	$8,86 \cdot 10^{-19}$
0,8	$-9,37 \cdot 10^{-15}$	$-9,41 \cdot 10^{-15}$	$-4,00 \cdot 10^{-16}$	$1,68 \cdot 10^{-18}$
1	0,00	0,00	$-4,99 \cdot 10^{-16}$	$2,64 \cdot 10^{-18}$
2,5	0,00	0,00	$-1,24 \cdot 10^{-15}$	$1,79 \cdot 10^{-17}$

$D_p = 0,55 \mu\text{m}$

$u = 6,58 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$

$h = d/ap$	Fad+ Fdl $I = 1 \cdot 10^{-3} M$	Fad+ Fdl $I = 1 \cdot 10^{-1} M$	Fst $_{ }$ (N) $\sin \theta = 1$	Fst $_{\perp}$ (N) $\cos \theta = 1$
0,01	$5,22 \cdot 10^{-11}$	$1,47 \cdot 10^{-11}$	$-2,36 \cdot 10^{-17}$	0,00
0,05	$1,38 \cdot 10^{-11}$	$1,47 \cdot 10^{-11}$	$-1,49 \cdot 10^{-16}$	$1,06 \cdot 10^{-20}$
0,2	$-4,03 \cdot 10^{-16}$	$-1,15 \cdot 10^{-13}$	$-5,93 \cdot 10^{-16}$	$5,85 \cdot 10^{-19}$
0,4	$-1,05 \cdot 10^{-14}$	$-2,5 \cdot 10^{-14}$	$-1,18 \cdot 10^{-15}$	$4,34 \cdot 10^{-18}$
0,6	$-5,98 \cdot 10^{-15}$	$-1,05 \cdot 10^{-14}$	$-1,77 \cdot 10^{-15}$	$1,27 \cdot 10^{-17}$
0,8	$-3,87 \cdot 10^{-15}$	$-5,98 \cdot 10^{-15}$	$-2,35 \cdot 10^{-15}$	$2,40 \cdot 10^{-17}$
1	0,00	0,00	$-2,93 \cdot 10^{-15}$	$3,75 \cdot 10^{-17}$
2,5	0,00	0,00	$-7,19 \cdot 10^{-15}$	$2,50 \cdot 10^{-16}$

$D_p = 0,79 \mu\text{m}$

$u = 6,58 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$

$h = d/ap$	Fad+ Fdl $I = 1 \cdot 10^{-3} M$	Fad+ Fdl $I = 1 \cdot 10^{-1} M$	Fst $_{ }$ (N) $\sin \theta = 1$	Fst $_{\perp}$ (N) $\cos \theta = 1$
0,01	$6,34 \cdot 10^{-11}$	$6,14 \cdot 10^{-12}$	$-4,88 \cdot 10^{-17}$	0,00
0,05	$7,79 \cdot 10^{-12}$	$-8,03 \cdot 10^{-14}$	$-3,07 \cdot 10^{-16}$	$3,13 \cdot 10^{-20}$
0,2	$-1,67 \cdot 10^{-14}$	$-1,74 \cdot 10^{-14}$	$-1,57 \cdot 10^{-15}$	$1,73 \cdot 10^{-18}$
0,4	$-7,33 \cdot 10^{-15}$	$-7,33 \cdot 10^{-15}$	$-3,12 \cdot 10^{-15}$	$1,28 \cdot 10^{-17}$
0,6	$-4,16 \cdot 10^{-15}$	$-4,16 \cdot 10^{-15}$	$-4,67 \cdot 10^{-15}$	$3,74 \cdot 10^{-17}$
0,8	$-2,69 \cdot 10^{-15}$	$-2,69 \cdot 10^{-15}$	$-6,20 \cdot 10^{-15}$	$7,05 \cdot 10^{-17}$
1	0,00	0,00	$-7,71 \cdot 10^{-15}$	$1,10 \cdot 10^{-16}$
2,5	0,00	0,00	$-1,87 \cdot 10^{-14}$	$7,24 \cdot 10^{-16}$

Tableau 5-13 : Forces d'interaction proches de la surface collectrice

Qe(ml/mn)	0,5 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5		
dp(μm)			
0,226	$ F_{st} < F_{ad} + F_{dl} $ $0 < h < 1$	$ F_{st} \approx F_{ad} + F_{dl} $ $h \geq 0,8$	$\forall I$
0,55 $I = 1.10^{-3}M$	$ F_{st} \approx F_{ad} + F_{dl} $, $h \geq 0,2$		$\forall Q_e$
$I = 1.10^{-1}M$	$ F_{st} \approx F_{ad} + F_{dl} $ $h \geq 0,8$	$ F_{st} \approx F_{ad} + F_{dl} $ $h \geq 0,4$	
0,79	$ F_{st} \approx F_{ad} + F_{dl} $ $h \geq 0,4$	$ F_{st} \approx F_{ad} + F_{dl} $ $h \geq 0,2$	

Tableau 5-14 : Importance de la composante parallèle de la force de frottement par rapport à la résultante des forces de surface.

Nous avons évalué la force hydrodynamique lorsqu'elle est exprimée en fonction du gradient de vitesse à la paroi. Hubbe (1984) a exprimé la force hydrodynamique agissant sur une particule proche d'une surface plane par :

$$\text{Force tangentielle} = \text{'drag' force} = F_D = 32,06 a p^2 \tau_0 \quad [5-17]$$

$$\text{Force orthogonale} = \text{'lift' force} = F_L = 81,2 \mu^{-1/2} v^{-1/2} a p^3 \tau_0^{3/2}$$

avec τ_0 : contrainte à la paroi (Pa)

$$\tau_0 = \mu \dot{\gamma} - \text{fluide newtonien -}$$

avec $\dot{\gamma}$: gradient de vitesse qui nous est donné dans un milieu poreux par :

$$\dot{\gamma} = \frac{4u_j}{r_p} \quad (\text{Chauveteau, 1982})$$

avec r_p : rayon de pore obtenu par le modèle des tubes capillaires - expression [2-22] -

Dans les conditions du tableau 5-11, on obtient :

$$\dot{\gamma} = 91,53 \text{ s}^{-1}$$

$$a p = 113 \text{ nm} \Rightarrow F_D = 3,75.10^{-14} \text{ N et } F_L = 1,03.10^{-16} \text{ N}$$

$$a p = 395 \text{ nm} \Rightarrow F_D = 4,58.10^{-13} \text{ N et } F_L = 4,38.10^{-15} \text{ N}$$

En résumé, nous dirons que les forces tangentielles sont non négligeables par rapport aux forces dites DLVO à partir de 50 nm environ de la surface collectrice, ceci sur l'ensemble des vitesses étudié. De plus, leur intensité varie suivant la position du latex par rapport à cette surface. Ainsi il va y avoir des zones - quand $\theta = \pi/2$ - d'où

les particules seront 'chassées' pour tendre vers des zones privilégiées de rétention. Notons à ce sujet que, dans un milieu poreux, on a des vitesses locales élevées au niveau des constriction de pores où les particules ont peu de chances de rester capturées si ce n'est par encombrement stérique. Ces vitesses locales sont estimées à $1,7.u_i$ dans un lit uniforme de billes (Chauveteau, 1982).

Les forces orthogonales à la paroi sont, quant à elles non négligeables dans le domaine des vitesses élevées.

◆ Influence des divers paramètres

D'après l'analyse des premiers moments et au vu des temps de rétention, on peut dire que les pics sortent au bout d'un volume poreux. Autrement dit, les particules de latex ne sont pas retardées lors de leur passage dans la colonne. La rétention des particules de latex apparaît comme irréversible dans des conditions physico-chimiques et de débit données. D'autre part, les pics de latex ressemblent fortement aux pics de traceur - Figure 5-14 -, même s'ils comportent une traînée un peu plus importante, une dispersion légèrement plus grande. Tout se passe donc comme si une partie des latex sortait de la colonne sans avoir eu aucune interaction avec le milieu poreux. Notons que nous avons certainement des effets de bout, même s'ils sont peu importants.

Considérons l'effet de vitesse. Tout d'abord, d'un point de vue hydrodynamique, d'après les valeurs que prend le nombre de Reynolds - $Re \ll 1$ -, nous sommes en régime de Stokes. Aucun phénomène de turbulence ne vient perturber les lignes de courant et n'intervient dans la capture des particules. Quant aux nombres de Peclet, ceux-ci restent élevés - $Pe \cong 10^4-10^5$ -. Dans ces conditions, on voit que lorsque l'on augmente la vitesse - figures 5-16 a, b et c -, la quantité de particules non retenues augmente. En effet, à forts débits, l'opportunité qu'ont les particules de latex d'entrer en contact avec les surface des billes de verre est moindre. Ceci ne présume en rien de l'efficacité de la capture en fonction du débit. Notons que les forces hydrodynamiques augmentent avec la vitesse. Par conséquent, les zones d'exclusion des latex où la rétention est peu probable sont d'autant plus grandes.

D'autre part, la figure 5-20 nous montre l'évolution de la quantité de latex sortis en fonction du nombre adimensionnel $1/N_{Lo}$ qui reflète l'importance relative du cisaillement par rapport à la force d'attraction. La tendance générale est une augmentation de la quantité sortie avec le cisaillement. De plus, cette augmentation est d'autant moins marquée que le diamètre de latex est grand.

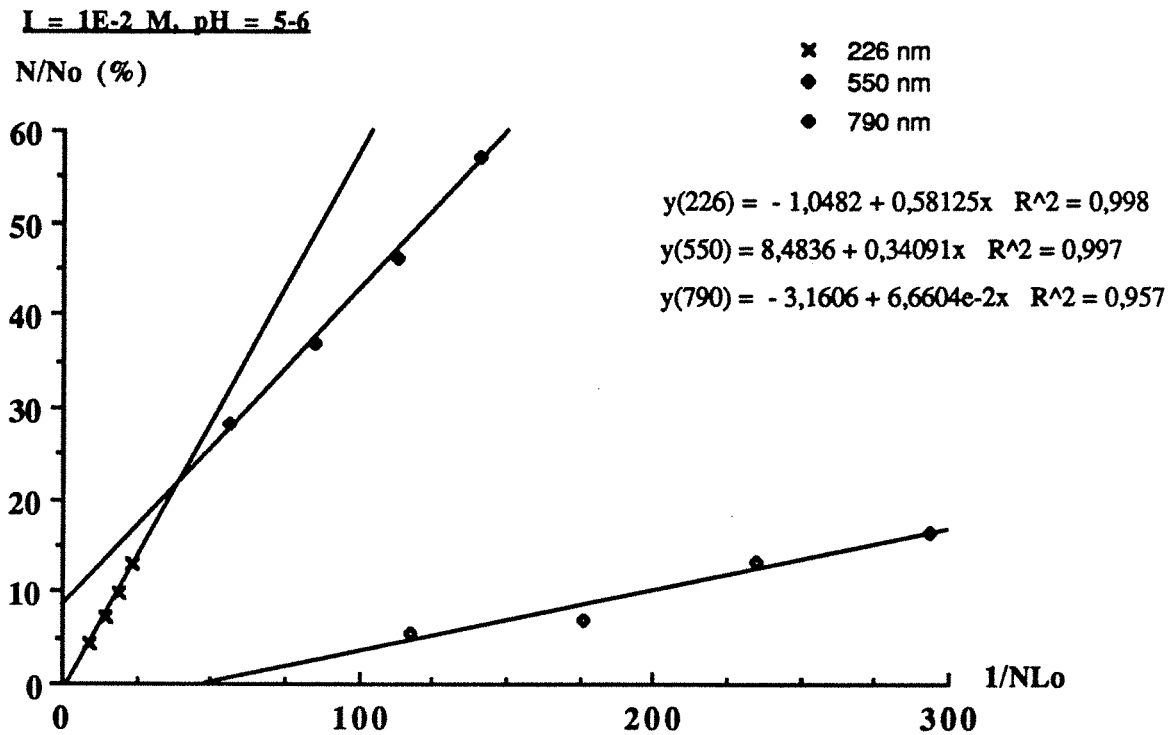


Figure 5-20 : Quantité sortie en fonction du nombre $1/N_{Lo}$

Ceci nous amène à revenir sur les forces F_D et F_l définies précédemment - expressions [5-17] - Le tableau 5-15 montre l'évolution de l'importance relative de ces deux forces en fonction du cisaillement et du diamètre de particule.

$\frac{F_l}{F_D} (\%) \propto ap \sqrt{u_\infty}$	$\dot{\gamma} = 91,53 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 915,3 \text{ s}^{-1}$
ap = 113 nm	0,274	0,866
ap = 395nm	0,957	3,027

Tableau 5-14 : Importance relative des forces F_D et F_l en fonction du diamètre de particule et de la vitesse.

L'évolution des courbes de la figure 5-20 suit l'évolution de l'importance relative de la force F_l par rapport à la force F_D . Rappelons que la force F_l est une force orthogonale à la surface collectrice ; elle a un effet purement séparateur. Ainsi, d'un point de vue effet de vitesse, plus la force séparatrice F_l prend de l'importance par rapport à la force tangentielle F_D , plus la quantité de latex non retenus est importante.

En ce qui concerne l'effet de force ionique et de pH, celui que l'on observe est conforme à la théorie DLVO - figure 5-21-. La rétention est d'autant plus faible que la répulsion est grande - on a alors une force ionique grande ou un pH élevé -

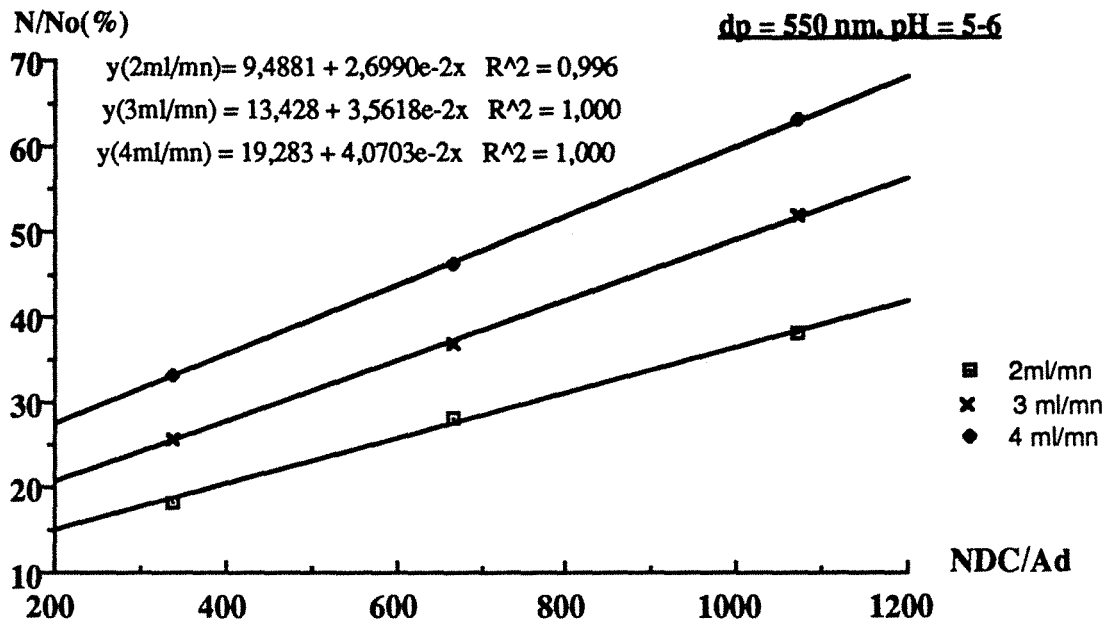


Figure 5-21 : Quantité sortie en fonction de NDC/Ad

On observe cependant deux exceptions : pour les latex de 0,226 et 0,79 μm , la capture semble rediminuer à $I = 10^{-1}$ M. L'explication possible serait la présence d'effets d'hydratation induisant une répulsion suffisamment forte pour faire baisser la rétention des latex sur les billes. Une autre explication possible serait une certaine agglomération des particules, juste suffisante pour que les agglomérats sortent sans être retenus par encombrement stérique. Celle-ci n' a cependant pas été observée au microscope électronique et elle n'est pas non plus prévue par la théorie DLVO ni conforme aux résultats obtenus en batch.

La différence de comportement entre les latex de 0,55 μm et ceux de 0,226 et 0,79 μm peut également provenir du mode de préparation de ces latex. En effet celui-ci influe beaucoup sur leur état de surface. Bien que les différentes tailles aient été obtenues par le même type de polymérisation, il est fort possible que leur surface ait une structure plus ou moins 'échevelée'. Ceci suffirait à introduire des écarts de comportement et expliquerait que l'on n'ait rien décelé lors des mesures de potentiel zêta car la charge de surface n'est alors pas en cause.

D'un point de vue théorique, le diamètre joue de la façon suivante sur les différentes forces en présence :

$$F_I \propto a_p^3 u_\infty^{3/2}$$

$$F_D \propto a_p^2 u_\infty$$

$$F_{VDW} \propto a_p$$

$$F_{DC} \propto a_p$$

On néglige l'effet d'encombrement stérique. Tout se conjugue alors pour que, lorsque le diamètre augmente, les effets séparateurs augmentent. Ceci n'est pas vérifié par nos expériences. En effet, le diamètre des particules de latex - figures 5-15 a et b - ne semble pas avoir d'influence sur le passage et la rétention de ces particules dans la colonne. Nous avons déjà relevé la différence de comportement des latex 0,55 μm . Pour les autres diamètres, les différences observées, non significatives, sont certainement dues à des hétérogénéités de surface. M. Elimelech (1989) a étudié plus en détail l'effet de diamètre de particules colloïdales sur une filtration en profondeur similaire à la nôtre. Il n'a observé aucune influence du diamètre sur la capture des particules dans le milieu poreux.

Les temps de rétention des pics ne varient pas suivant les diamètres des latex. Il n'y a aucun effet de chromatographie hydrodynamique. Ceci est normal : dans les conditions où sont faites nos expériences, il faudrait une colonne beaucoup plus longue (Leitzelément, 1984) pour observer un écart dans les temps de sortie des pics.

◆ Interprétation en terme de coefficient de transfert de matière

Nous avons déterminé le coefficient de transfert de matière à l'aide du modèle des mélangeurs en cascade. Le processus de capture des particules est assimilé à une réaction irréversible du premier ordre. Reprenons le modèle des mélangeurs en cascade.

Soit V_T : le volume total de la colonne divisé en J volumes égaux

ϵ : la porosité

c_k : la concentration en solution dans le $k^{\text{ième}}$ élément (masse/ unité de volume de solution)

s_k : la concentration retenue à surface du milieu poreux dans le $k^{\text{ième}}$ élément (masse/ unité de volume de garnissage) .

Q : le débit d'entrée de la solution

d_g : le diamètre de grain de garnissage

k_m : le coefficient de transfert de matière (homogène à une vitesse)

z : l'abscisse le long de l'axe de la colonne

Db : le coefficient de diffusion brownienne (longueur²/temps)

Un bilan de matière sur l'élément k de la colonne nous donne :

$$\varepsilon \frac{V_T}{J} \frac{dc_k}{dt} + (1-\varepsilon) \frac{V_T}{J} \frac{ds_k}{dt} + Qe(c_k - c_{k-1}) = 0 \quad [5-18]$$

Le réaction irréversible du premier ordre se traduira par :

$$(1-\varepsilon) \frac{V_T}{J} \frac{ds_k}{dt} = k_m \frac{6V_T}{dgJ} \varepsilon (c_k - 0) \quad [5-19]$$

$$\text{d'où } \varepsilon \frac{V_T}{J} \frac{dc_k}{dt} + k_m \frac{6V_T}{dgJ} \varepsilon c_k + Qe(c_k - c_{k-1}) = 0$$

$$\text{On a } V_p = \varepsilon V_T \text{ et on pose } K = k_m \frac{6}{dg}$$

$$\text{Ceci nous donne } \frac{V_p}{J} \frac{dc_k}{dt} + \frac{KV_p}{J} c_k + Qe(c_k - c_{k-1}) = 0$$

Dans le domaine de Laplace, on a : $\frac{dc_k}{dt} \rightarrow s \overline{c_k(s)} - c_k(0)$
avec, quel que soit z, $c_k(t=0) = 0$

$$\text{On obtient } \frac{V_p}{J} s \overline{c_k(s)} + \overline{c_k(s)} \left(\frac{KV_p}{J} + Qe \right) - Qe \overline{c_{k-1}(s)} = 0$$

$$\overline{c_k(s)} \left(\frac{V_p}{J} s + \frac{V_p}{J} K + Qe \right) = Qe \overline{c_{k-1}(s)}$$

$$\text{Soit } \frac{V_p}{Qe} = \tau ; \frac{\overline{c_k(s)}}{\overline{c_{k-1}(s)}} = \frac{1}{\left(\frac{\tau}{J} K + 1 + \frac{\tau}{J} s \right)}$$

La fonction de transfert, pour J mélangeurs est donc :

$$G(s) = \frac{\overline{c_s(s)}}{\overline{c_0(s)}} = \frac{1}{\left(\frac{\tau}{J} K + 1 + \frac{\tau}{J} s \right)^J} \quad [5-20]$$

Or, le moment d'ordre n nous est donné par :

$$\mu_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^n G(s)}{\partial s^n}$$

$$\text{On a } \mu_0 = \frac{c_s}{c_0} = G(0) = \frac{1}{\left(\frac{\tau}{J} K + 1\right)^J} \quad [5-21]$$

D'où l'on déduit que le coefficient de transfert de matière est :

$$k_m = \frac{dg}{6} \frac{J}{\tau} \left(\left(\frac{c_s}{c_0} \right)^{-1/J} - 1 \right) \quad [5-22]$$

Le nombre de Sherwood est , quant à lui, défini de la façon suivante :

$$Sh = \frac{k_m dg}{Db} \quad [5-23]$$

Nous prendrons $J = 500$.

Le tableau complet des résultats obtenus pour les coefficients de transfert de matière et les nombres de Sherwood correspondants est donné en annexe V. Ici nous présenterons les résultats confrontés aux corrélations de la littérature - cf chap II -

Sur les figures 5-22 a, b et c, nos résultats sont comparés à ceux obtenus par la relation de Nelson et Galloway (1975), lorsque $Re \rightarrow 0$.

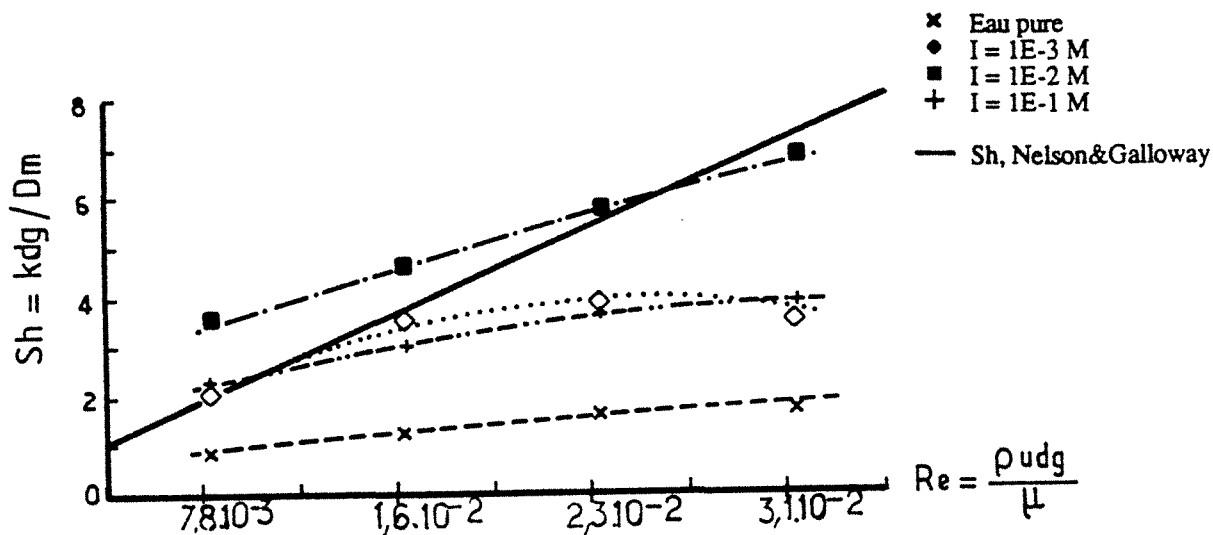
Le tableau 5-16 donne les valeurs des nombres de Sherwood obtenus par la corrélation de Pfeffer et Happel, Sh_{ph} , et par celle de Rajagopalan et al. tenant compte de l'intensité des forces de surface, Sh_{nr} et Sh_r . Les calculs ont été faits dans nos conditions expérimentales.

Vu les conditions limites sur le Peclet et le nombre de Schmidt, les relations de Levich et Lighthill et de Ranz ne sont pas applicables dans notre cas.

Considérons le tableau 5-16. Le modèle de Pfeffer et Happel, fonction du nombre de Peclet et de la porosité du garnissage, donne des valeurs beaucoup plus grandes que nos valeurs expérimentales. Le modèle de Rajagopalan et al. est quant à lui très sensible à l'intensité de la barrière de potentiel. La barrière de potentiel étant d'au moins 30 kT à $I=1.10^{-3} M$ - à potentiel constant ou à charge contante - , la valeur du nombre de Sherwood dans ces conditions répulsives est nulle, quelle que soit la vitesse et le diamètre des particules. A $I = 1.10^{-1} M$, la barrière de potentiel étant inexistante ou très faible, les nombres de Sherwood sont beaucoup plus grands que nos valeurs

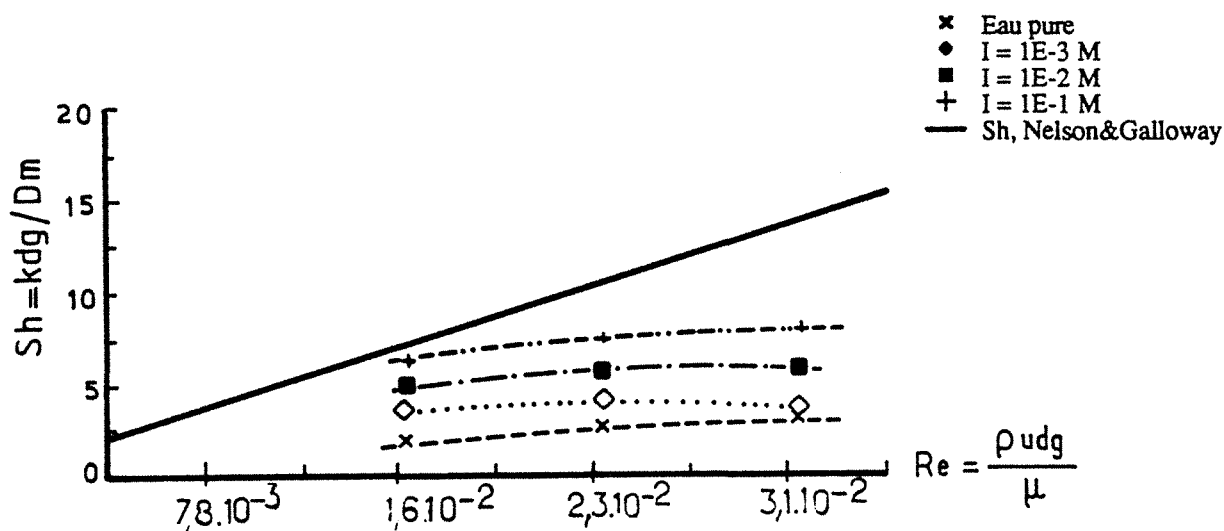
expérimentales. Pour pouvoir égaler celles-ci, les valeurs de barrières de potentiel devraient se situer aux alentours de 8 kT. L'importance des forces de surfaces - de la barrière de potentiel - semble être surestimée dans ce modèle.

Sh vs Re, $d_p = 0,226\mu\text{m}$, pH = 5,2-6



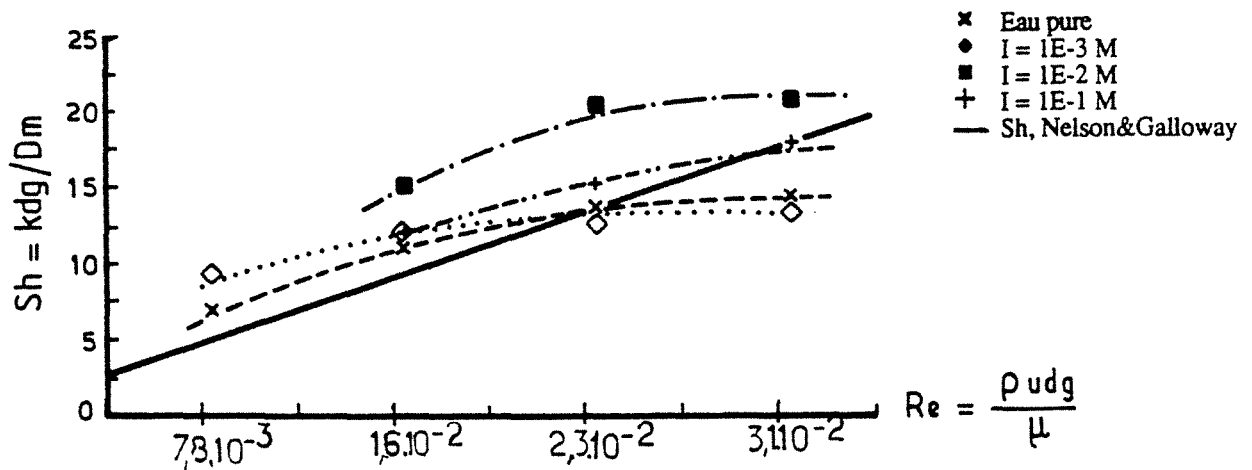
(a)

Sh vs Re, $d_p = 0,55\mu\text{m}$, pH = 5,2-6



(b)

Sh vs Re, $d_p = 0,79\mu\text{m}$, pH = 5,2-6



(c)

Figure 5-22: Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds : expériences latex/billes de verre et corrélation de Nelson et Galloway - $Re \rightarrow 0$ -

(a) : latex $0,226 \mu\text{m}$

(b) : latex $0,55 \mu\text{m}$

(c) : latex $0,79 \mu\text{m}$

La comparaison avec le modèle de Nelson et Galloway - figures 5-22 a, b et c - est plus satisfaisante. Les ordres de grandeur des nombres de Sherwood sont semblables. Cependant, ce modèle ne tient pas compte des forces de surface.

Nelson et Galloway prévoient une dépendance de Sherwood en fonction de Reynolds telle que :

$$Sh \propto Re^n, n = 1 \text{ quand } Re \rightarrow 0$$

Or, si l'on trace $\log(Sh)$ en fonction de $\log(Re)$ - les courbes sont données en annexe V - pour nos valeurs expérimentales, on met en évidence une dépendance du Sherwood en fonction du Reynolds telle que :

$$Sh \propto Re^n, 0,51 < n < 0,63$$

En ce qui concerne la dépendance du Sherwood en fonction de la force ionique - figures 5-23 a, b et c -, elle semble être telle que :

$$Sh \propto (-\log I), \forall Pe$$

en excluant les exceptions à $I = 10^{-1} M$ pour $0,226$ et $0,79 \mu\text{m}$.

$$dp = 0.226 \mu m$$

u (m/s)	Pe	Sh _{nr}	Sh _r (I = 10 ⁻³ M)	Sh _{ph}
1,32 10 ⁻⁴	4,06 10 ⁴	131	≈ 0	932
2,63 10 ⁻⁴	8,11 10 ⁴	174	≈ 0	1174
3,95 10 ⁻⁴	1,22 10 ⁵	207	≈ 0	1344
5,26 10 ⁻⁴	1,62 10 ⁵	236	≈ 0	1480
6,58 10 ⁻⁴	2,03 10 ⁵	262	≈ 0	1594

$$dp = 0.55 \mu m$$

u (m/s)	Pe	Sh _{nr}	Sh _r (I = 10 ⁻³ M)	Sh _{ph}
1,32 10 ⁻⁴	9,87 10 ³	89	≈ 0	582
2,63 10 ⁻⁴	1,97 10 ⁴	123	≈ 0	733
3,95 10 ⁻⁴	2,96 10 ⁵	152	≈ 0	839
5,26 10 ⁻⁴	3,95 10 ⁵	177	≈ 0	923
6,58 10 ⁻⁴	4,94 10 ⁵	201	≈ 0	995

$$dp = 0.79 \mu m$$

u (m/s)	Pe	Sh _{nr}	Sh _r (I = 10 ⁻³ M)	Sh _{ph}
1,32 10 ⁻⁴	1,42 10 ⁴	126	≈ 0	656
2,63 10 ⁻⁴	2,83 10 ⁴	189	≈ 0	827
3,95 10 ⁻⁴	4,25 10 ⁵	246	≈ 0	947
5,26 10 ⁻⁴	5,67 10 ⁵	299	≈ 0	1042
6,58 10 ⁻⁴	7,09 10 ⁵	351	≈ 0	1123

Tableau 5-16: Nombres de Sherwood donnés par les corrélations de Rajagopalan et al et Pfeffer et Happel.

dp = 226 nm, pH = 5,2-6

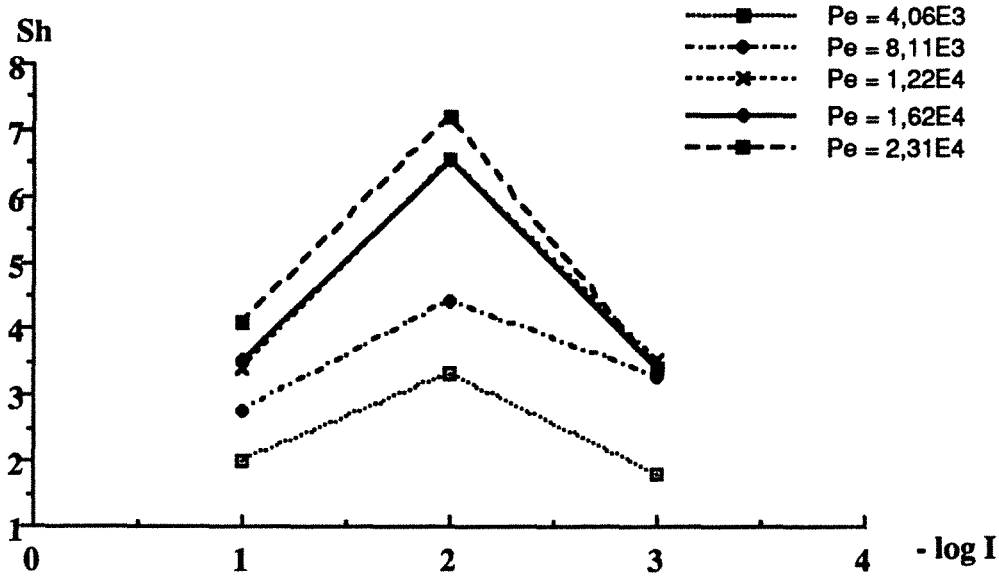


Figure 5-23, (a)

dp = 550 nm, pH = 5,2-6

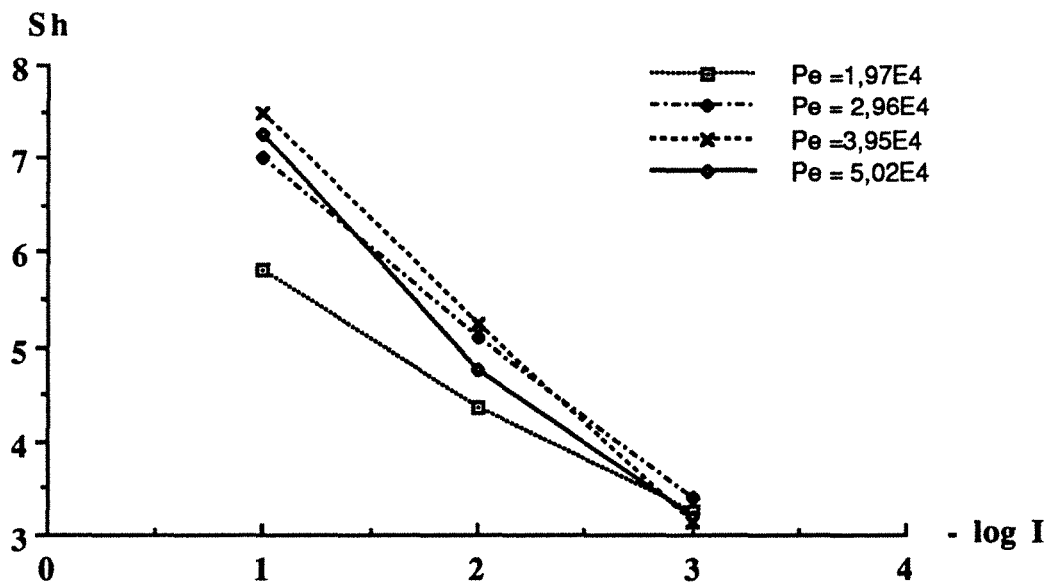


Figure 5-23, (b)

dp = 790 nm, pH= 5,2-6

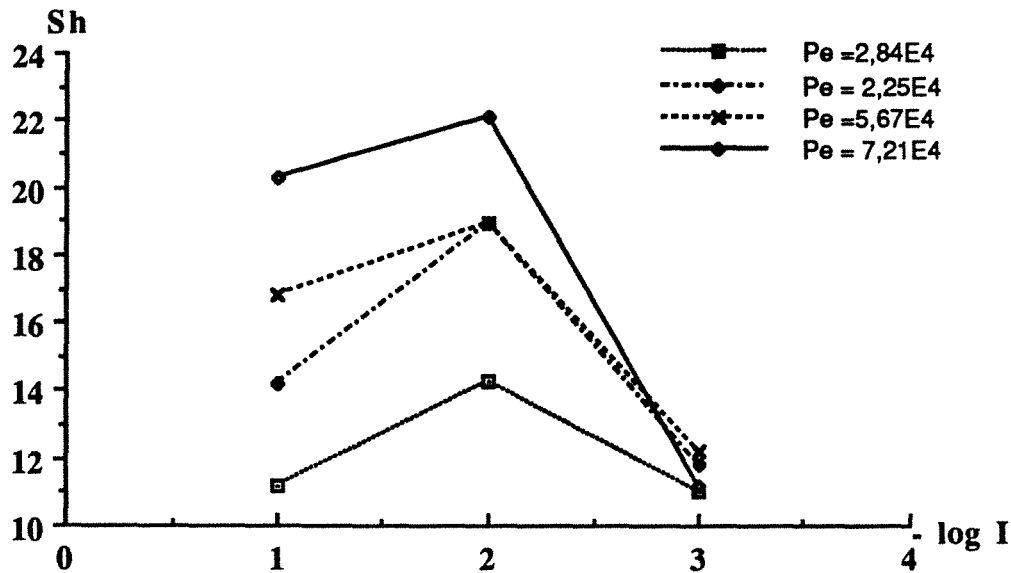


Figure 5-23, (c)

Figure 5-23 : Sherwood en fonction de $-\log I$

(a) : 0,226 μm

(b) : 0,55 μm

(c) : 0,79 μm

Revenons sur la détermination expérimentale du nombre de Sherwood. Le choix de l'application du modèle des mélangeurs en cascade est purement arbitraire. Le nombre de mélangeurs, J, étant élevé, il est équivalent à l'équation de convection-dispersion. Précisons que, dans les deux cas, on se place dans des conditions initiales de déposition où le lit est propre et la porosité constante.

Le problème n'est pas tant le choix de l'équation de bilan de matière que l'assimilation de notre processus de rétention à une réaction cinétique. En effet, nous n'avons vraisemblablement pas affaire à un processus purement cinétique. Ainsi les calculs de coefficients de transfert de matière sont à prendre avec une certaine réserve.

Cependant cette même hypothèse d'une réaction cinétique conduit, dans la littérature, au modèle de réaction de surface. Ainsi nos valeurs de k_m peuvent être directement injectées dans ce modèle, ce qui nous permet de traduire nos résultats en terme d'efficacité de collision.

♦ Interprétation en termes d'efficacité de collision

Considérons le modèle de réaction de surface - ou approximation IFBLA - décrit aux pages 38-39 de la partie II. Rappelons que, dans ce modèle, la capture des particules est considérée comme une condition limite de l'équation de convection - diffusion à la surface du collecteur. Cette condition limite s'exprime sous la forme d'une réaction irréversible du premier ordre, de constante K_a . On a vu que, lorsque la barrière répulsive est importante, la contribution de la diffusion à l'efficacité de collision, η_D , est telle que : $\eta_D \cong 4 K_a^*$ avec $K_a^* = K_a/u_\infty$. Il s'ensuivait : $K_a = km$. Notons que tout ceci n'est valable que si la condition [2-47] est vérifiée, autrement dit si l'épaisseur de la couche limite de diffusion, δ_D , est très grande devant l'épaisseur de la couche limite d'action des forces d'interaction de surface, δ_F . Nous avons rassemblé dans le tableau 5-17 des valeurs caractéristiques permettant de voir que cette condition est bien vérifiée dans notre cas.

$\delta_F = 1/\kappa$ en m			
<i>dp en nm</i>	790	550	226
$I = 1.10^{-1} M$	$9,63.10^{-10}$	$9,65.10^{-10}$	$9,65.10^{-10}$
$I = 2,25.10^{-2} M$	$2,02.10^{-9}$	$2,02.10^{-9}$	$2,01.10^{-9}$
$I = 2,25.10^{-3} M$	$6,37.10^{-9}$	$6,39.10^{-9}$	$6,28.10^{-9}$
$\delta_D = ac \left(\frac{D_\infty}{u_\infty ac} \right)^{1/3}$ en m (Elimelech, 89)			
<i>dp en nm</i>	790	550	226
$u = 6,58.10^{-4} m/s$	$8,93.10^{-7}$	$1,00.10^{-6}$	$1,35.10^{-6}$
$u = 3,94.10^{-4} m/s$	$1,06.10^{-6}$	$1,19.10^{-6}$	$1,61.10^{-6}$
$u = 1,32.10^{-4} m/s$	$1,35.10^{-6}$	$1,50.10^{-6}$	$2,03.10^{-6}$

Tableau 5-17: Valeurs prises par δ_D et δ_F

Nous avons ainsi calculé l'efficacité de collision η_D à partir de nos coefficients de transfert de matière expérimentaux et à l'aide de l'expression [2-50]. Nous l' avons comparée à sa valeur maximale en calculant le rapport $\frac{\eta_D}{\eta_{Dmax}}$. D'autre part, nous avons calculé $(\eta' + \eta_{Dmax})$. η_{Dmax} est donné par l'expression [2-50] lorsque $f(\xi)=1$, soit lorsque l'on ne tient pas compte des forces d'interaction. η' est la contribution de l'interception et de la gravité à l'efficacité de collision totale - expression [2-41] - Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5-18 - Les résultats complets sont donnés en annexe V - .

On peut vérifier que la contribution de la diffusion dans l'efficacité de collision totale est prépondérante.

$$dp = 226 \text{ nm} ; NR = 3,80.10^{-3}$$

I (M)	u (cm/s)	η_D	η_{Dmax}	$\frac{\eta_D}{\eta_{Dmax}}$	$\eta' + \eta_{Dmax}$
$10^{-3}M$	$2,63.10^{-2}$	$1,57.10^{-3}$	$3,51.10^{-2}$	$4,47.10^{-2}$	$3,58.10^{-2}$
$10^{-3}M$	$5,26.10^{-2}$	$7,81.10^{-4}$	$2,21.10^{-2}$	$3,53.10^{-2}$	$2,27.10^{-2}$
$10^{-1}M$	$2,63.10^{-2}$	$1,08.10^{-3}$	$2,68.10^{-2}$	$4,03.10^{-2}$	$3,58.10^{-2}$
$10^{-1}M$	$5,26.10^{-2}$	$8,46.10^{-4}$	$2,21.10^{-2}$	$3,83.10^{-2}$	$2,27.10^{-2}$

$$dp = 550 \text{ nm} ; NR = 9,24.10^{-3}$$

I (M)	u (cm/s)	η_D	η_{Dmax}	$\frac{\eta_D}{\eta_{Dmax}}$	$\eta' + \eta_{Dmax}$
$10^{-3}M$	$2,63.10^{-2}$	$6,49.10^{-4}$	$1,94.10^{-2}$	$3,35.10^{-2}$	$2,23.10^{-2}$
$10^{-3}M$	$5,26.10^{-2}$	$3,13.10^{-4}$	$1,22.10^{-2}$	$2,56.10^{-2}$	$1,49.10^{-2}$
$10^{-1}M$	$2,63.10^{-2}$	$1,12.10^{-3}$	$1,94.10^{-2}$	$5,76.10^{-2}$	$2,23.10^{-2}$
$10^{-1}M$	$5,26.10^{-2}$	$7,23.10^{-4}$	$1,22.10^{-2}$	$5,92.10^{-2}$	$1,49.10^{-2}$

$$dp = 790 \text{ nm} ; NR = 1,33.10^{-2}$$

I (M)	u (cm/s)	η_D	η_{Dmax}	$\frac{\eta_D}{\eta_{Dmax}}$	$\eta' + \eta_{Dmax}$
$10^{-3}M$	$2,63.10^{-2}$	$1,44.10^{-3}$	$1,52.10^{-2}$	$9,43.10^{-2}$	$2,04.10^{-2}$
$10^{-3}M$	$5,26.10^{-2}$	$7,97.10^{-4}$	$9,59.10^{-3}$	$8,31.10^{-2}$	$1,4.10^{-2}$
$10^{-1}M$	$2,63.10^{-2}$	$1,44.10^{-3}$	$1,52.10^{-2}$	$9,45.10^{-2}$	$2,04.10^{-2}$
$10^{-1}M$	$5,26.10^{-2}$	$1,06.10^{-3}$	$9,59.10^{-3}$	$1,1.10^{-1}$	$1,4.10^{-2}$

Tableau 5-18 : Efficacité de collision obtenues à partir de nos résultats expérimentaux - on a pris $d(\text{latex}) = 1,05$ -.

Cette interprétation ne nous apporte pas d'information nouvelle si ce n'est qu'elle nous permet de nous situer par rapport aux résultats de la littérature.

D'un point de vue global, les efficacités de collision obtenues varient entre 3.10^{-4} et 2.10^{-3} ; elles sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature - cf figure 2-13 - .

Elimelech (1989) a travaillé dans des conditions et avec des matériaux - latex colloïdaux, billes de verre - similaires aux nôtres. Au lieu d'effectuer des injections-impulsions, il a effectué des injections-échelons. Ses résultats sont donnés sous forme

de courbes de stabilité, soit $\log \frac{\eta}{\eta_{\max}}$ en fonction de $-\log I$. Les valeurs de $\frac{\eta}{\eta_{\max}}$, fonctions de $\left(\frac{C}{C_0}\right)_b$, sont calculées à partir d'une expression dérivée de celle de Yao (1968) - expression [2-40] -. A titre de comparaison, nous avons tracé sur la figure 5-24 les courbes suivantes :

- les valeurs moyennes de $\log (\eta/\eta_{\max.})$ vs $-\log I$ sur les différents diamètres de latex utilisés par Elimelech - $0,046 < dp < 0,753 \mu\text{m}$ - les valeurs réelles variant très peu par rapport à ces valeurs moyennes - $\log (\eta/\eta_{\max.}) \pm 0,2$ maximum -.

- les valeurs de $\log (\eta_D/\eta_{D\max})$ vs $-\log I$ pour certaines de nos expériences ainsi que les valeurs de $\log (\eta/\eta_{\max.})$ vs $-\log I$ correspondantes obtenues de la même façon que celles de Elimelech - expression dérivée de celle de Yao, [2-40] -

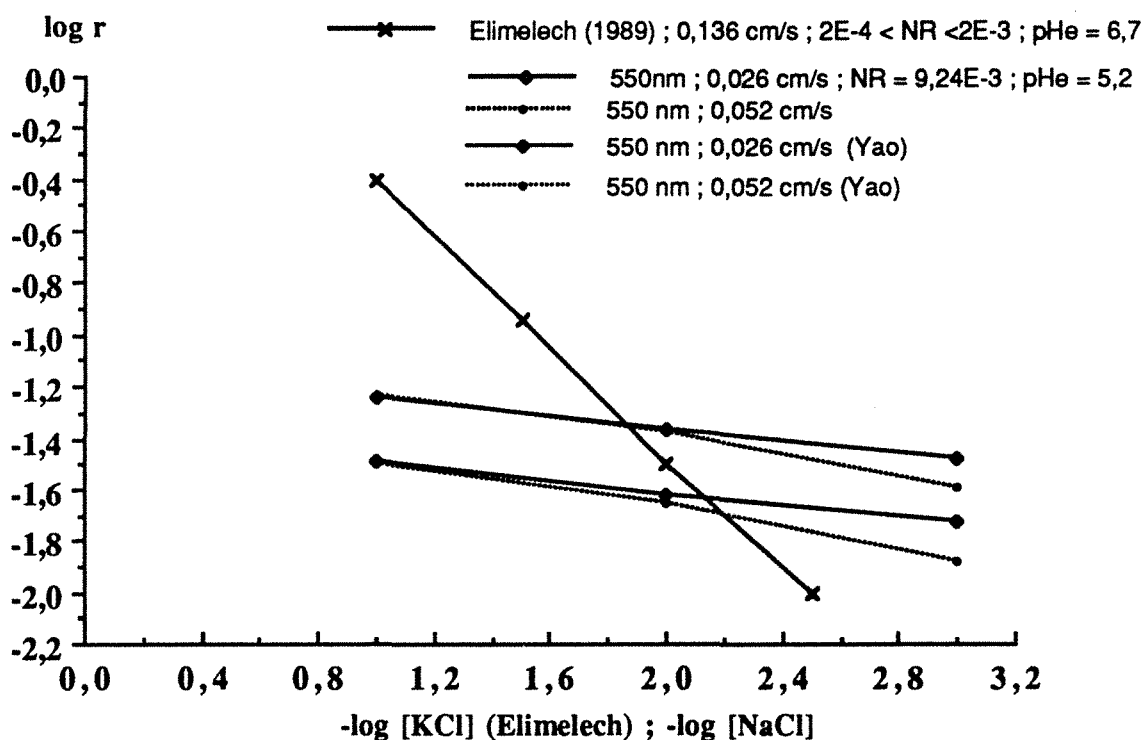


Figure 5-24: $\log (\eta/\eta_{\max.})$ vs $-\log I$, comparaison avec la littérature.

Les ordres de grandeurs ainsi que l'évolution qualitative de $\log (\eta/\eta_{\max.})$ vs $-\log I$ sont similaires. D'un point de vue quantitatif, la baisse de $\log (\eta/\eta_{\max.})$ vs $-\log I$ est beaucoup moins marquée dans notre cas.

La principale différence réside dans les valeurs de $\left(\frac{C}{C_0}\right)_b$ choisies. Elimelech a considéré les valeurs au niveau des paliers des réponses aux injections échelons.

Autrement dit, elles contiennent un effet de temps durant lequel les caractéristiques du lit poreux varient.

D'autre part, même si les potentiels zêta des latex et des billes de verre sont similaires, les groupes de surface diffèrent : groupements acides forts, $\equiv \text{OSO}_3^-$, pour les latex de polystyrène utilisés par Elimelech, groupements acides faibles, $-\text{COO}^-$, dans notre cas. Ceci peut avoir une influence sur le mode d'interaction des doubles-couches ; rappelons que celui-ci est fonction du courant d'échange ionique surface/solution.

Enfin, on remarquera l'évolution des efficacités de collision avec la vitesse : dans notre cas, elles ont tendance à diminuer légèrement lorsque la vitesse augmente. Quoiqu'il en soit, on peut dire que l'efficacité de collision est peu sensible à ce paramètre. Elimelech aboutit à la même conclusion lorsque les vitesses varient dans des proportions similaires aux nôtres.

◆ Conclusion

Les injections-impulsions fournissent un taux de rétention initiale, soit à probabilité de capture constante, les propriétés du lit poreux restant inchangées. Nos expériences sont le reflet d'un couplage entre les effets hydrodynamiques et les effets dus aux forces de surface. Les principaux paramètres influant sur la rétention des particules de latex dans la colonne remplie de billes de verre sont donc la vitesse d'écoulement et la force ionique des solutions. Le diamètre des particules influe peu, ainsi que le pH. En effet les potentiels zêta ne varient que faiblement avec le pH.

Le comportement différent des trois tailles de latex indique que la seule connaissance de leur potentiel zêta ne suffit pas à caractériser leur état de surface. Les latex de $0,55 \mu\text{m}$ se comportent comme s'ils étaient plus répulsifs que les autres bien que leur potentiel zêta ne soit pas fondamentalement différent. Cette répulsion supplémentaire pourrait être induite par une structure plus 'échevelée' de leur surface. Cette hypothèse ne peut être confirmée, n'ayant pas suffisamment d'informations sur la préparation de ces latex.

D'autre part, un certain nombre d'incertitudes demeure quant à la détermination des forces de surfaces. La barrière répulsive de l'énergie d'interaction particule colloïdale/surface collectrice dépend fortement de la constante de Hamaker qui reste jusqu'ici assez floue. J. Gregory a montré qu'elle pouvait être déterminée de façon approximative à partir des propriétés optiques des milieux interagissant - indice de réfraction... -. De plus, des déterminations expérimentales de cette constante - par des

mesures d'agrégation de particules - ont montré que celle-ci pouvait varier avec la force ionique pour certains milieux (Gregory, 1989).

Plusieurs auteurs ont effectué récemment des mesures de force d'adhésion entre une particule et une surface (Londres 92). Il s'avère que les valeurs expérimentales sont plus faibles - d'un facteur de 10 environ - que les valeurs théoriques. Il est ainsi difficile de déterminer d'un point de vue quantitatif l'importance relative des forces de surfaces et des forces hydrodynamiques.

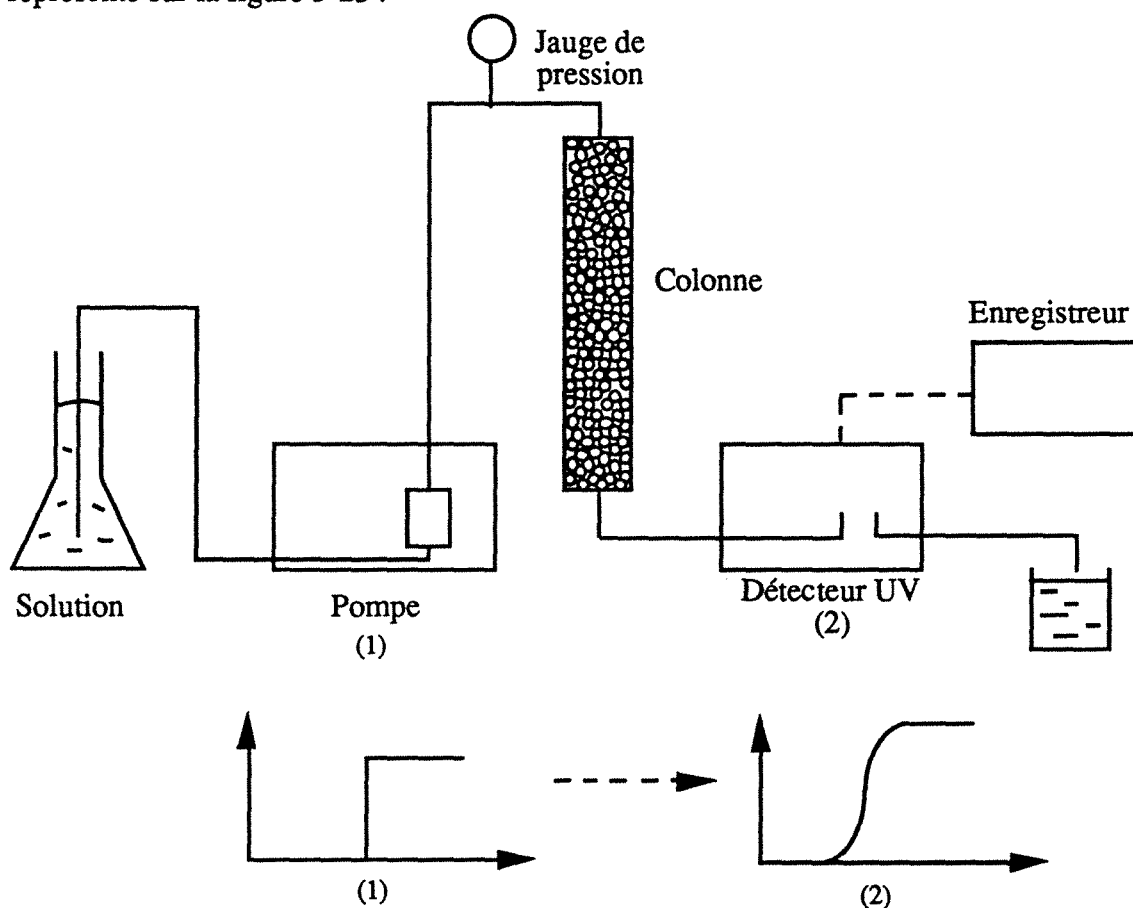
Enfin, il reste encore un paramètre important à examiner : le facteur temps. Pour cela nous avons effectué des injections-échelons en utilisant les mêmes matériaux.

3 - Injections-échelons

a - Mise en oeuvre

◆ Équipement

Le montage expérimental est similaire à celui de la figure 5-4 auquel nous enlevons ici la boucle d'injection et la vanne trois voies. La pompe Gilson est remplacée par une pompe péristaltique et l'intégrateur Spectra-Physics par un enregistreur Servotrace. Les autres éléments restent inchangés. Le montage ainsi obtenu est représenté sur la figure 5-25 :



**Figure 5 - : Montage expérimental
(injections échelons)**

La pompe péristaltique est une pompe Ismatec IPN munie de tubes Tygon de diamètre intérieur 1,42 mm prévus pour un débit maximum de 2 ml/mn. L'étalonnage de la pompe est donné sur la figure 5-26.

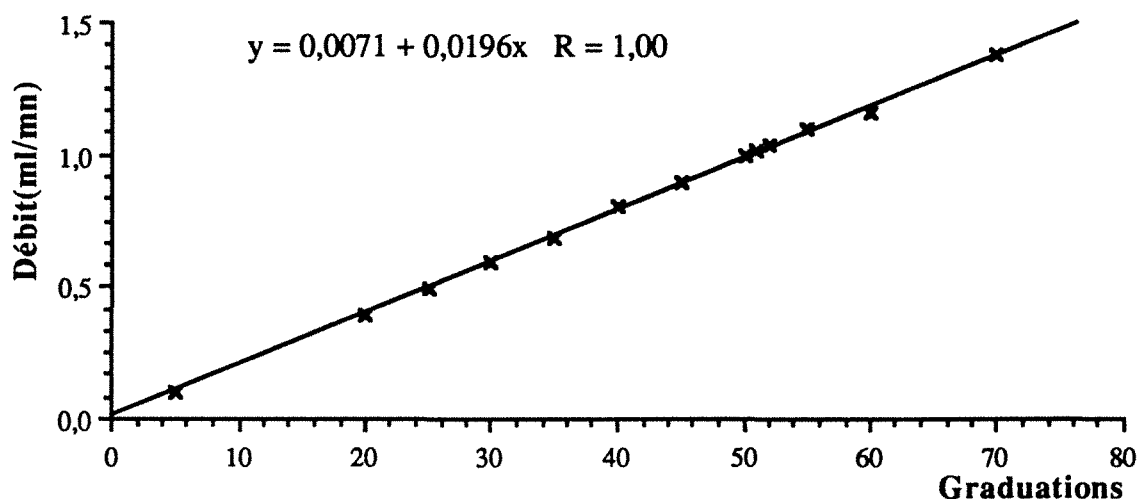


Figure 5-26 : Étalonnage de la pompe péristaltique

D'autre part, nous avons vérifié que la détection UV des latex se faisait de façon linéaire en fonction de la concentration. Nous donnons plus loin - figures 5-27 (a) et (b) - les courbes de calibration, soit la densité optique en fonction de la concentration en latex, pour les deux diamètres étudiés lors des injections échelons, 0,226 μ m et 0,79 μ m - calibration effectuée à débit 0,97 ml/mn -

♦ Méthode expérimentale

Les particules de latex, les billes de verre ainsi que les solutions utilisées sont celles du chapitre III. Le traceur est ici aussi le dichromate de potassium.

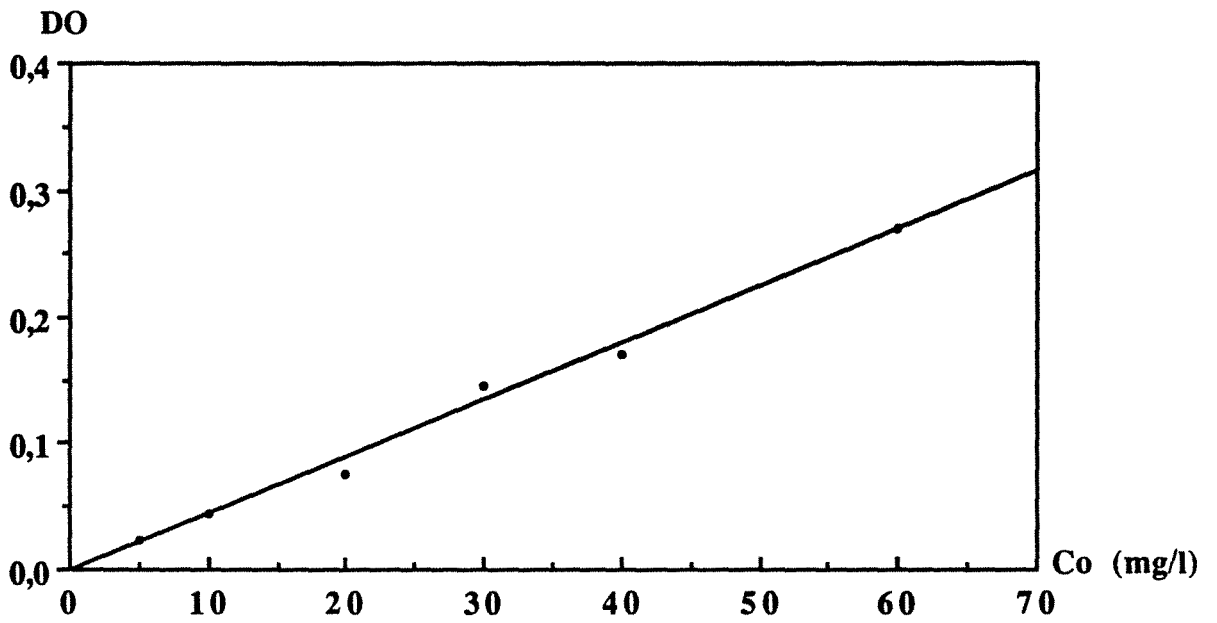
Nous avons réalisé deux types d'expériences :

- type I : on conditionne la colonne à l'eau pure, on envoie ensuite un échelon de suspension de latex à I et pH donnés, ceci pendant 3 à 4 heures, puis on lave à l'eau pure.

- type II : on conditionne la colonne avec une solution de même pH et de même force ionique que la suspension de latex que l'on envoie par la suite. Après avoir envoyé un échelon de suspension de latex à I et pH donnés, on envoie la solution de conditionnement de la colonne en guise de lavage. on tentera au cours de ce lavage d'étudier l'influence de divers paramètres - débit, force ionique ... - sur la désorption des latex .

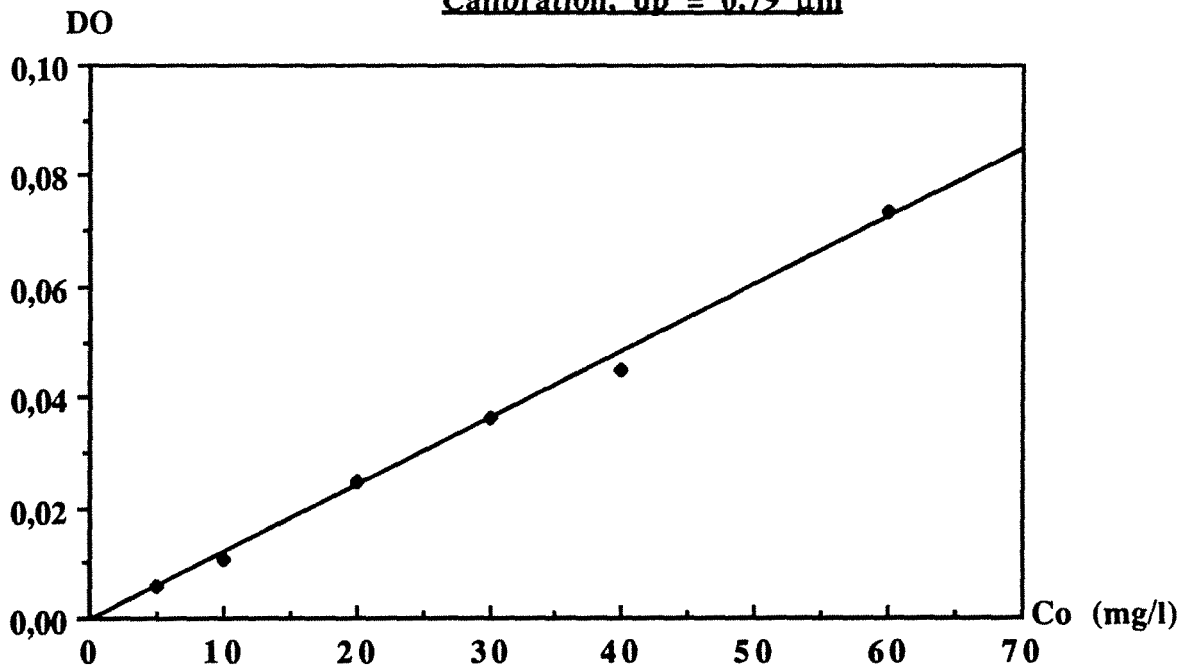
Les principaux paramètres expérimentaux sont donnés dans le tableau 5-19.

Calibration, $d_p = 0.226 \mu\text{m}$



(a)

Calibration, $d_p = 0.79 \mu\text{m}$



(b)

Figure 5-27 : Densité optique en fonction de la concentration en latex

(a) : $d_p = 0,226 \mu\text{m}$

(b) : $d_p = 0,79 \mu\text{m}$

suspensions colloïdales	<i>Suspensions de latex en polystyrène carboxylé, monodisperses (chap III) - potentiel $\zeta < 0$ - diamètres étudiés : 0,226 - 0,79 μm concentrations des suspensions : 20 mg/l</i>
Milieu poreux	<i>colonne remplie de billes de verre sodo calcique (chap III) - potentiel $\zeta < 0$ - colonne : diamètre intérieur = 1,27 cm longueur = 5 cm billes de verres : granulométrie : 56 - 63 μm porosité : 0,375 (0,005)</i>
Solutions aqueuses	<i>Solutions de NaCl, pH ajusté avec HCl et NaOH type I : Forces ioniques : 10^{-1} - 10^{-2} - 10^{-3} - 10^{-4} M pH(entrée de colonne) : 5,00 type II : Forces ioniques : 10^{-2} - 10^{-4} M pH(entrée de colonne) : 5,00</i>
Débits d'entrée, Q_e	0,97 - 0,56 ml/mn
Durée d'une expérience	3 heures

tableau 5-19: paramètres expérimentaux
dans le cas des injections échelons

Les échelons recueillis sur l'enregistreur sont ensuite digitalisés , ce qui nous permet de pouvoir exploiter les résultats obtenus.

Après chaque expérience, on démonte le lit poreux afin de pouvoir nettoyer les billes de verre. Celles-ci sont lavées à l'eau et passées dans la cuve à ultrasons.

◆ Paramètres caractéristiques du milieu poreux et de l'écoulement considérés

Un exemple de DTS obtenue est donnée sur la figure 5-28.

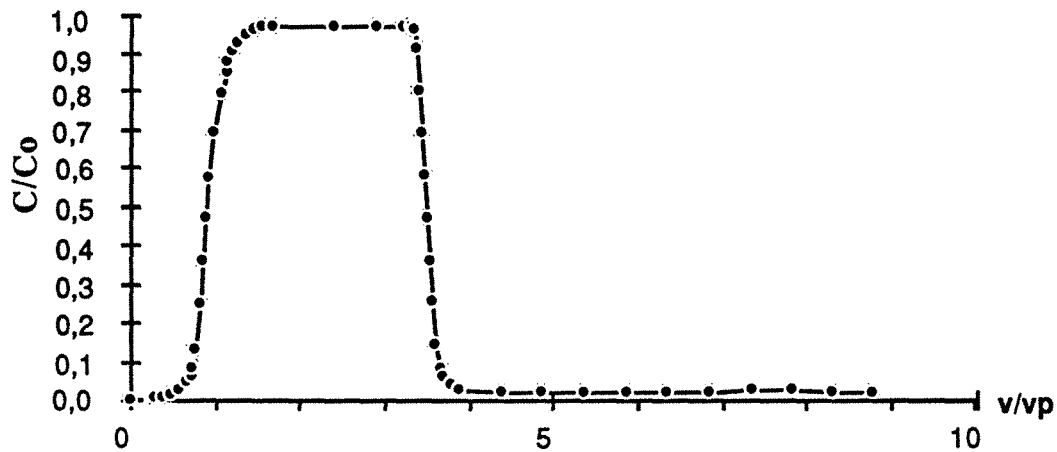
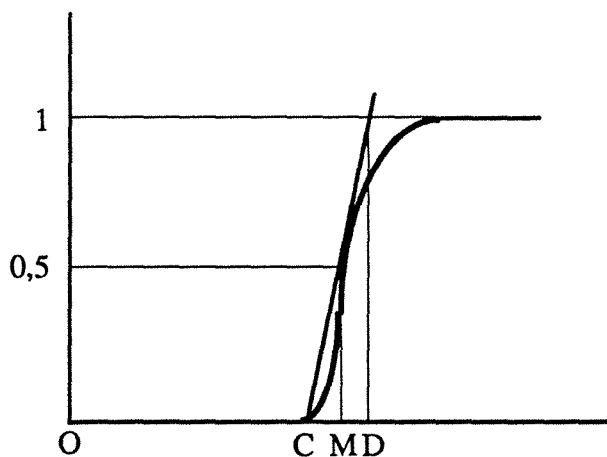


Figure 5-28 : DTS (colonne injections échelons)

$Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$

On peut évaluer le nombre de mélangeurs correspondants comme il est indiqué sur la figure 5-29 (Villermaux, 1982).



$$\frac{\sigma}{ts} \sqrt{2\pi} \simeq \frac{CD}{OM} \text{ et } \left(\frac{\sigma}{ts}\right)^2 = \frac{1}{J}$$

Figure 5-29 : détermination de la variance et de J à partir d'une courbe - échelon - expérimentale

La courbe expérimentale présentée ici nous donne $J \simeq 70$.

D'autre part, les principaux nombres adimensionnels pour nos conditions d'écoulement sont :

$Q_e = 0,56 \text{ ml/mn}$	$Re = 4,42 \cdot 10^{-3}$	$Pe = 8 \cdot 10^3$ (latex $0,790 \text{ }\mu\text{m}$)
		$Pe = 2,3 \cdot 10^3$ (latex $0,226 \text{ }\mu\text{m}$)
$Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$	$Re = 7,59 \cdot 10^{-3}$	$Pe = 1,4 \cdot 10^4$ (latex $0,790 \text{ }\mu\text{m}$)
		$Pe = 3,9 \cdot 10^3$ (latex $0,226 \text{ }\mu\text{m}$)

Les nombres de Reynolds et de Peclet donnés sont rapportés au diamètre de grain de garnissage.

b - Résultats obtenus lors des injections échelons.

Les résultats obtenus sont présentés sur les graphes énumérés ci-après ; ils sont donnés en termes de quantité sortie - C/C_0 - en fonction du nombre de volumes poreux passés - v/v_p -. Les quantités C/C_0 sont telles que :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\text{densité optique de la concentration sortie}}{\text{densité optique de la concentration totale entrée dans la colonne lors de l'injection échelon}}$$

avec, quel que soit le diamètre, $C_0 = 20 \text{ mg/l}$.

Les différentes figures sont :

- figure 5-30 : (a) , injection échelon (type I) pour $dp = 0,79 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$, $pHe = 5,00$ et à différentes forces ioniques .
(b), lavages à l'eau pure à la suite des échelons précédents
- figure 5-31 : (a) , injection échelon (type I) pour $dp = 0,226 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$, $pHe = 5,00$ et à différentes forces ioniques .
(b), lavages à l'eau pure à la suite des échelons précédents
- figure 5-32 : injections échelon (type I) pour $dp = 0,226 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$ et $Q_e = 0,56 \text{ ml/mn}$, $pHe = 5,00$ et aux forces ioniques suivantes : (a), $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
(b), $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- figure 5-33 : comparaison entre les expériences de type I - conditionnement eau pure - et celles de type II - conditionnement I, pH - pour les expériences suivantes : (a), $dp = 0,79 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$,
 $I = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
(b), $dp = 0,226 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$,
 $I = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
(c), $dp = 0,226 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$,
 $I = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

- figure 5-34 : (a), expérience de type II avec $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$,
 $I = 1.10^{-2} \text{ M}$
 (b), 'lavage' par paliers de forces ioniques : 1.10^{-3} M , 1.10^{-4} M
 et eau pure

Notons que toutes les courbes ont été tracées en enlevant le retard pur dû aux tubes et qui correspond à $0,56v_p$. De plus, sur les figures 5-33, on a superposé la courbe de la figure 5-28 obtenue lors d'une mesure de DTS.

A la suite des graphes, nous donnons les tableaux 5-20, (a) et (b), rassemblant les quantités de particules sorties, capturées, ainsi que les quantités récupérées par lavage. Ces valeurs ont été obtenues en effectuant une intégration des courbes par la méthode des trapèzes, ceci sur les 15 premiers volumes poreux et sur la totalité de l'expérience - s'étendant sur $n_p = 30$ à 70 volumes poreux - . On trouvera donc :

(I) : la quantité $\int_0^{15 \text{ ou } n_p} \frac{C}{C_0} d\frac{v}{v_p}$, correspondant à la quantité de latex sortis

(II) : $[(15-1).1 - (I)]$ ou $[(n_p-1).1 - (I)]$, la quantité de latex retenus

(III) : $((II).v_p.C_0)/A_{\text{billes}}$, la quantité de latex capturés par cm^2 de billes

(IV) et (V) : pourcentages de latex sortis et capturés

(VI) : $\int_1^{n_p} \frac{C}{C_0} d\frac{v}{v_p}$, correspondant à la quantité de latex élués - $n_p' \equiv 15$

(VII) : $((VI)/(II)_{n_p}).100$, pourcentage de latex élués par rapport à la quantité capturée.

Enfin, sur la figure 5-35 est présentée l'évolution de la quantité sortie de en fonction du nombre adimensionnel $1/N_{L0}$, ceci pour des expériences de type I.

Enfin, tentons d'évaluer l'erreur sur les courbes expérimentales. En abscisse, l'erreur la plus importante provient du débit. Un débit de $0,97 \text{ ml/mn}$ est donné à $0,01 \text{ ml/mn}$ près. Ceci induit une incertitude de $1,03\%$ sur le temps mis par le fluide pour parcourir un volume poreux, soit une erreur de 1% sur la valeur de v/v_p . En ordonnée, elle est plus importante. L'incertitude sur la concentration en latex dans une suspension se traduit par une incertitude sur la densité optique. Ainsi, pour une même concentration fixée a priori à 20 mg/l , la densité optique peut varier de $0,0025$ unité pour les latex de $0,79 \mu\text{m}$ et de $0,0134$ unité pour les $0,226 \mu\text{m}$, ce qui correspond dans les deux cas à une variation de concentration de $2,3 \text{ mg/l}$. Ceci induit une incertitude de 10% environ sur la valeur de C/C_0 .

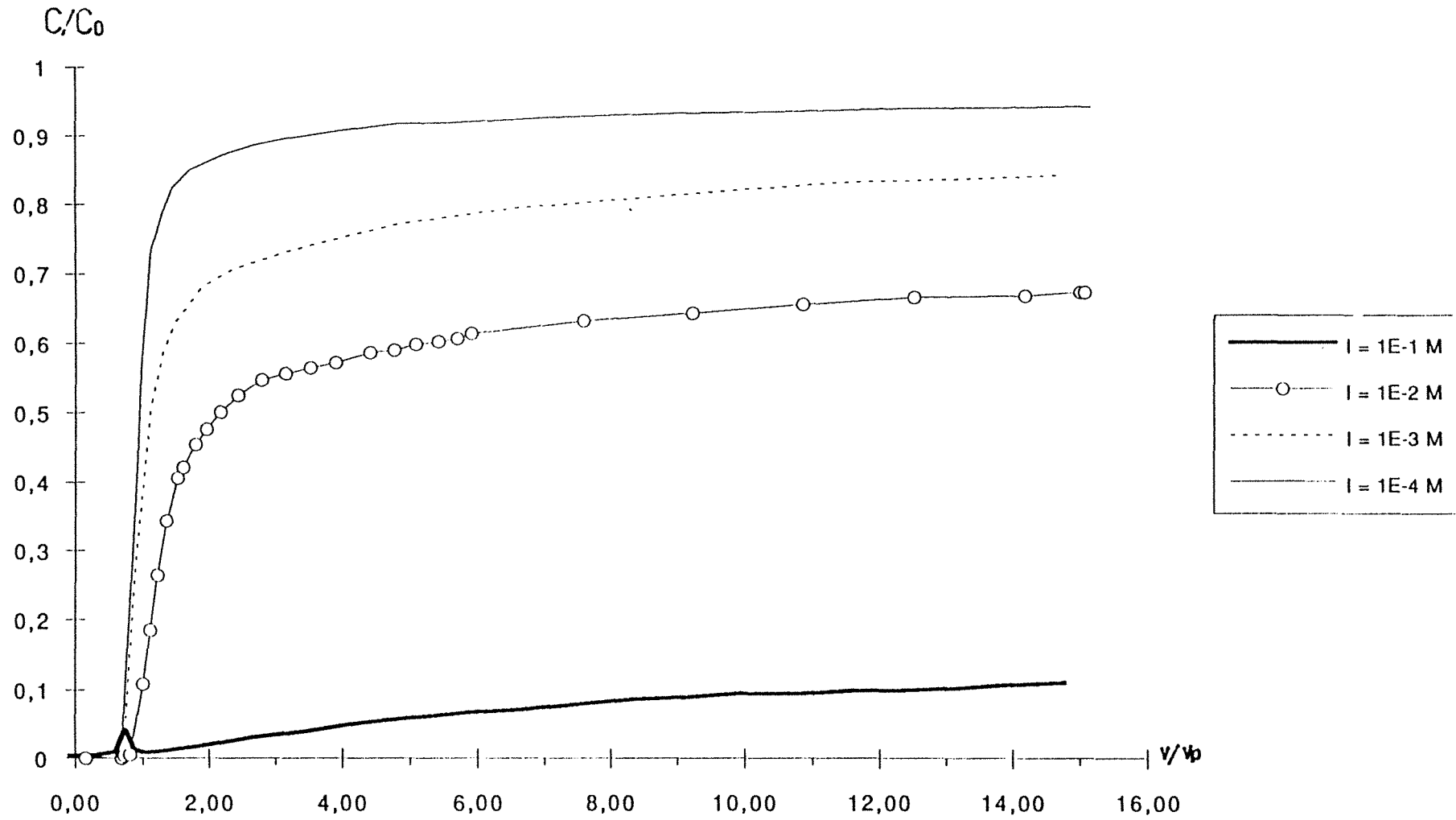


Figure 5-30 (a) : Injection échelon (type I) pour $d_p = 0,79 \mu m$, $Q_e = 0,97$ ml/mn, $pH_e = 5,00$ et à différentes forces ioniques .

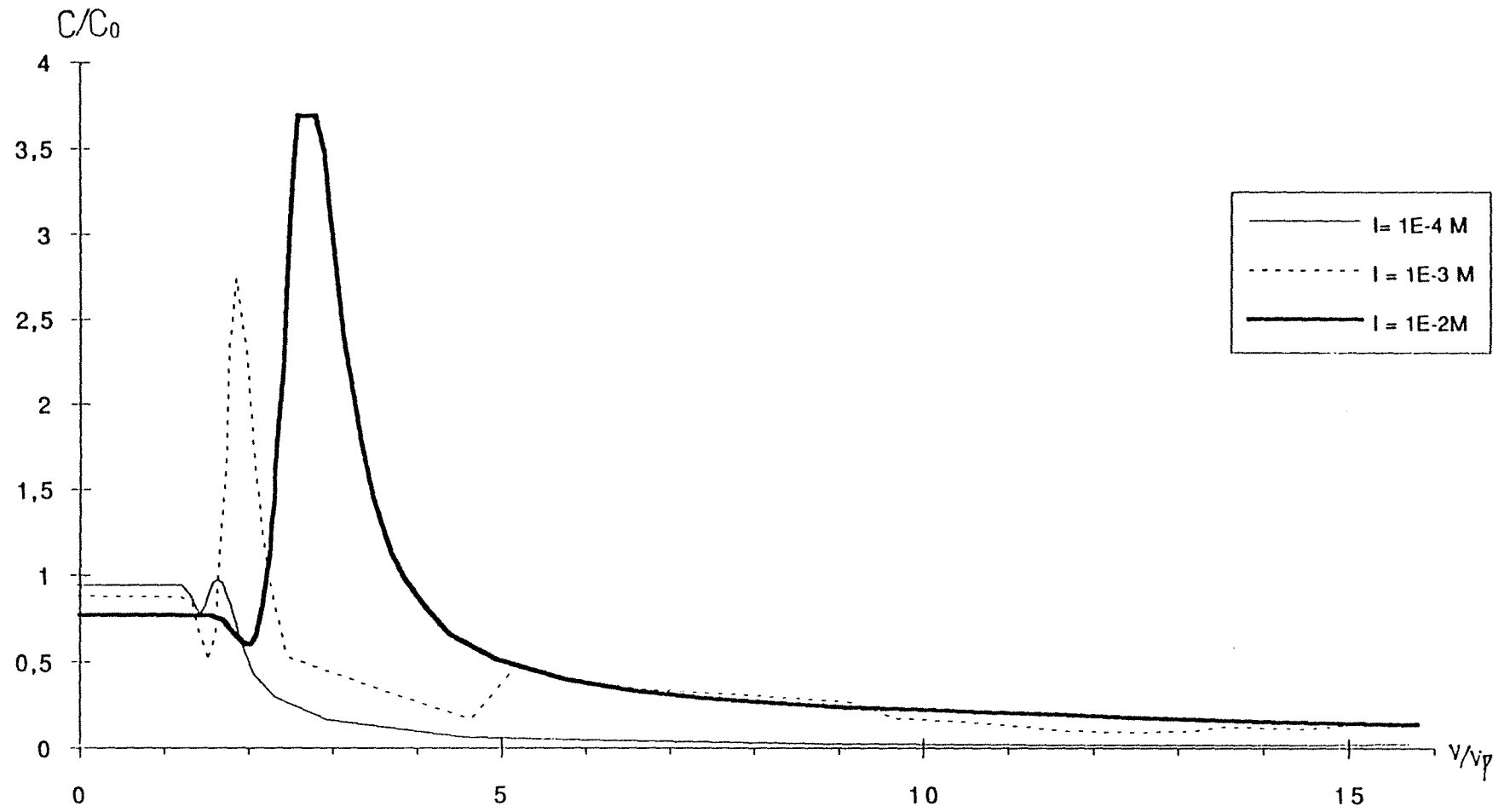


Figure 5-30 (b) : Lavages à l'eau pure à la suite des échelons de la figure 5-30 (a)

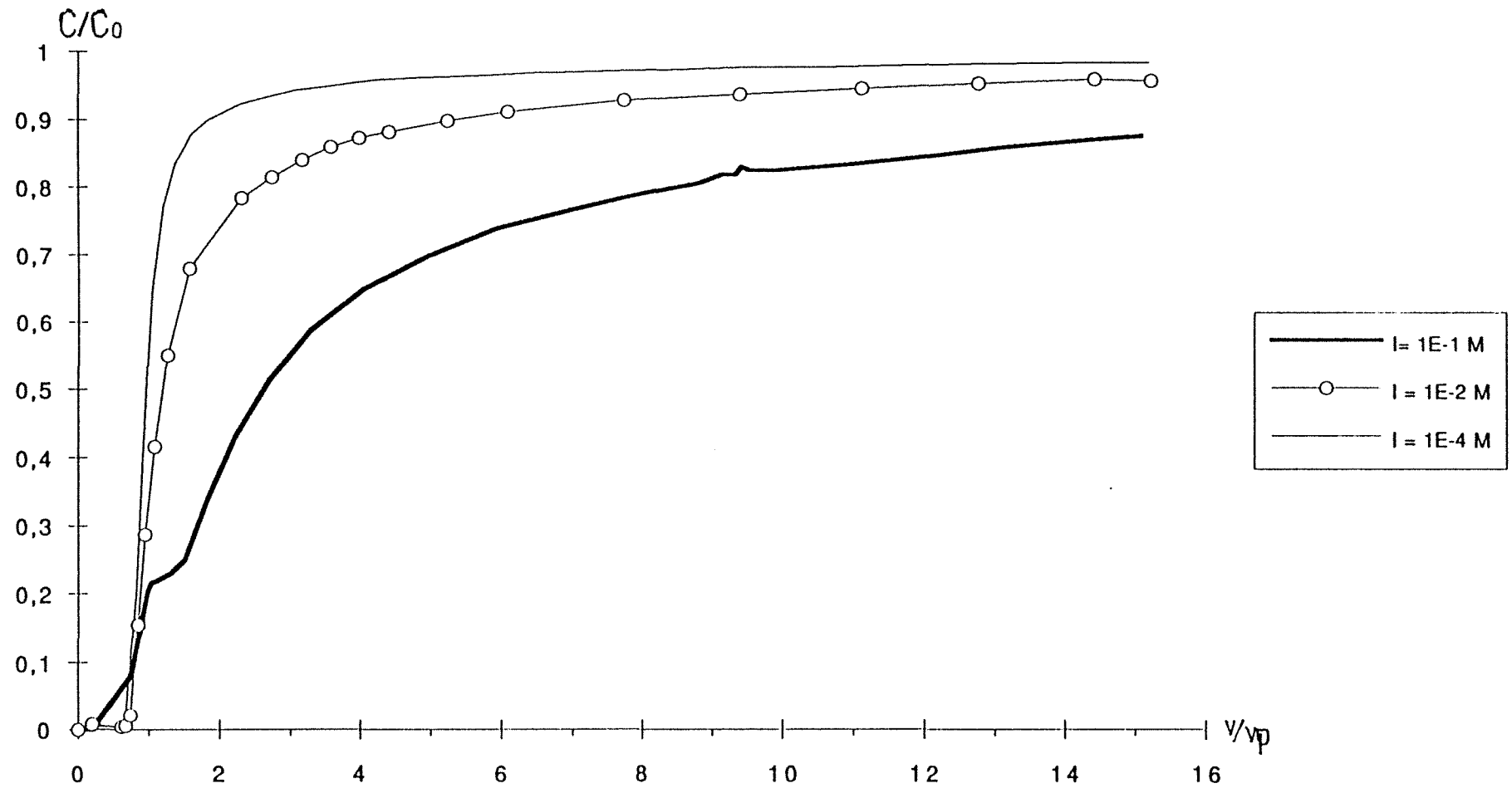


Figure 5-31 (a) : Injection échelon (type I) pour $d_p = 0,226 \mu m$, $Q_e = 0,97$ ml/min, $pH_e = 5,00$ et à différentes forces ioniques .

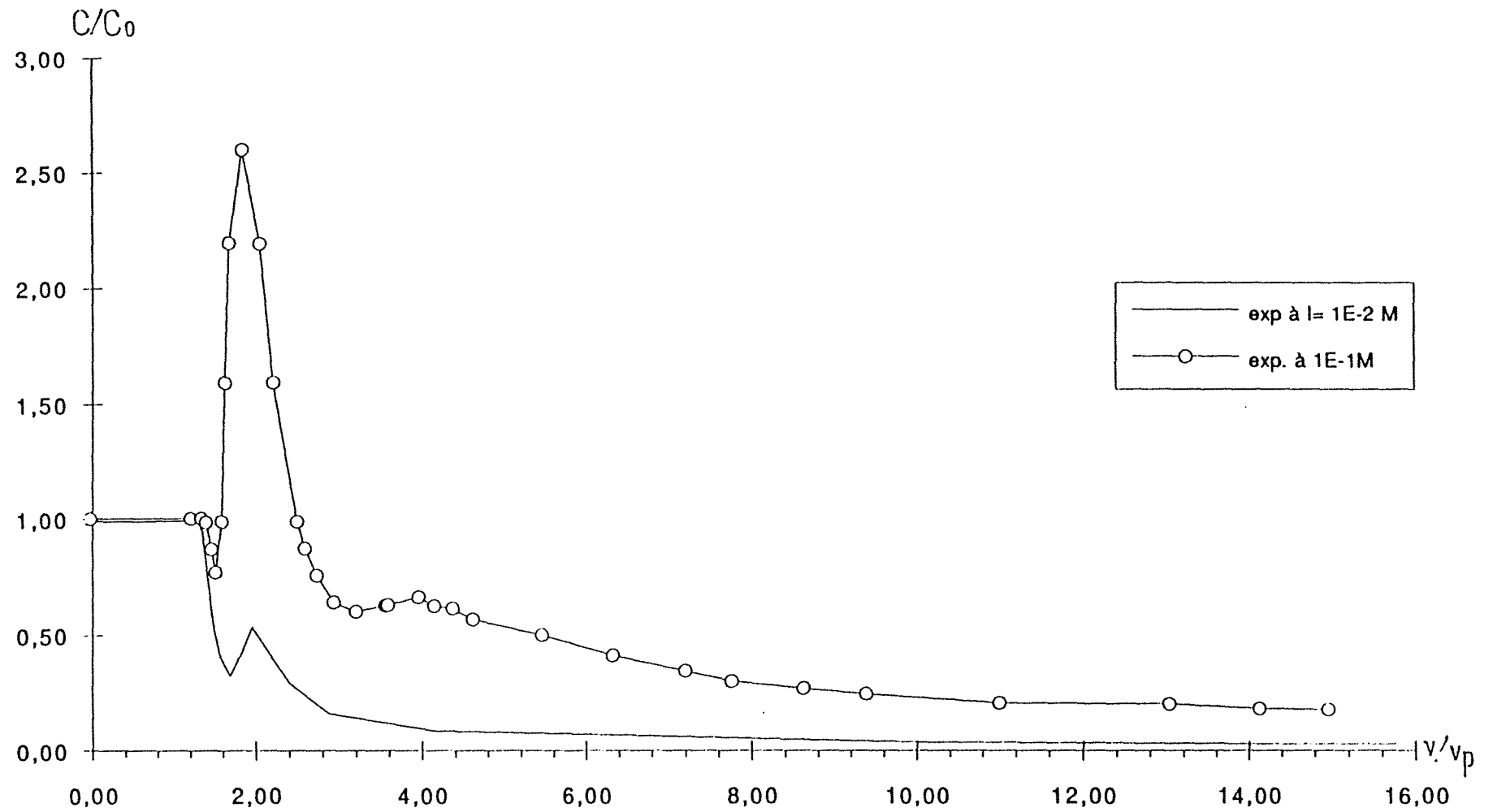


Figure 5-31 (b) : Lavages à l'eau pure à la suite des échelons de la figure 5-31 (a)

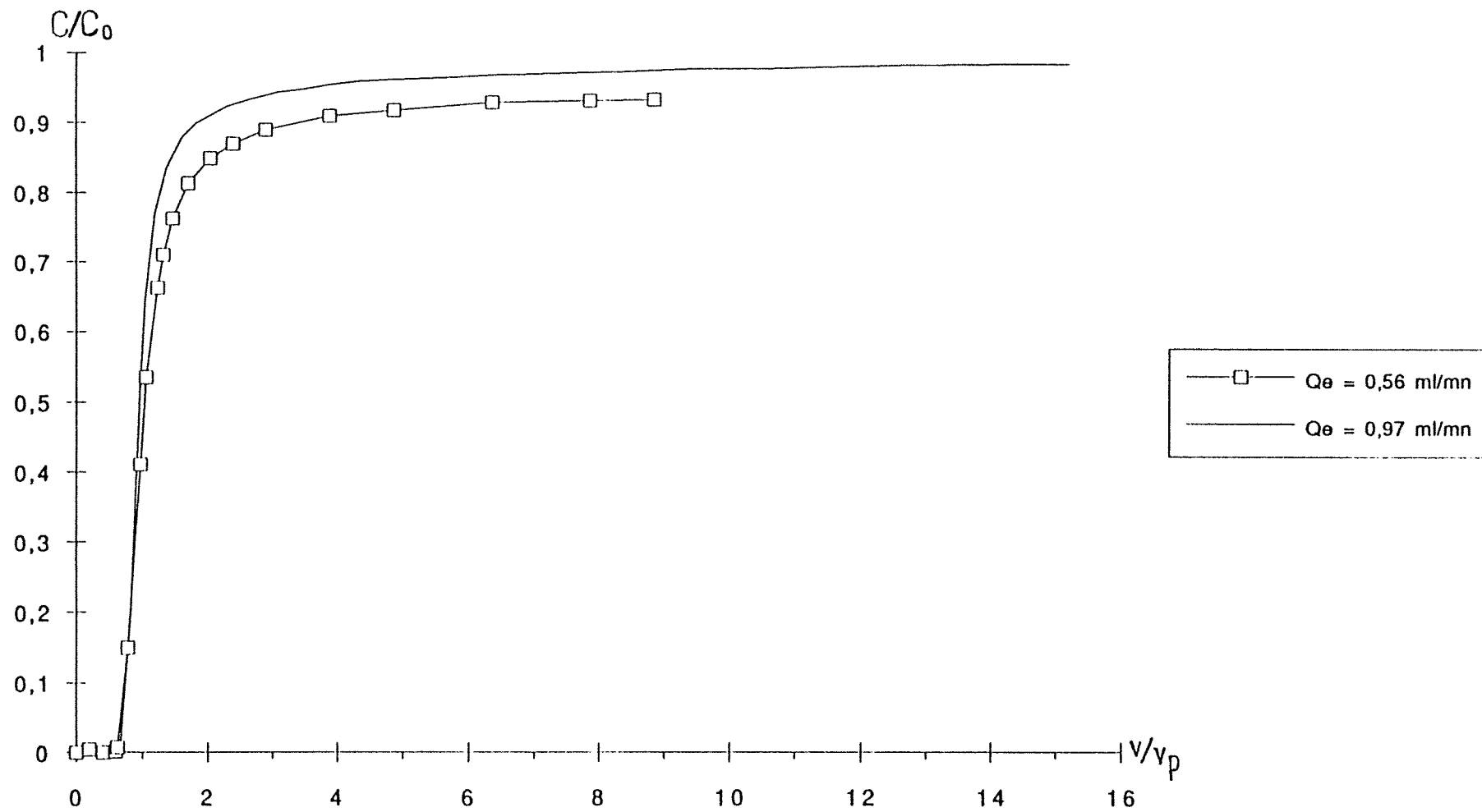


Figure 5-32 (a) : Injections échelons (type I) pour $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97$ ml/mn et $Q_e = 0,56$ ml/mn, $\text{pH}_e = 5,00$ et $I = 1 \cdot 10^{-4}$ M

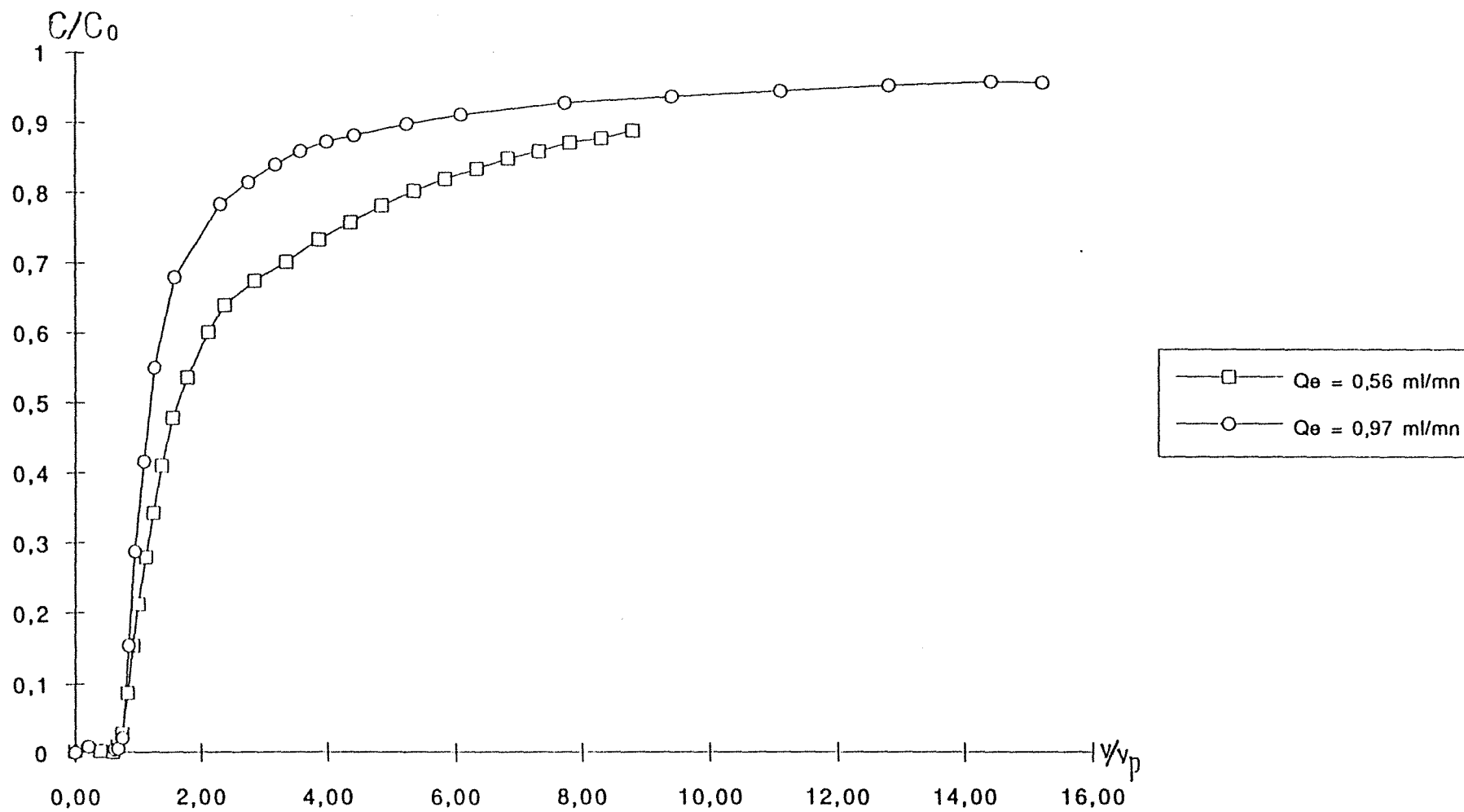


Figure 5-32 (b) : Injections échelons (type I) pour $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97$ ml/mn et $Q_e = 0,56$ ml/mn, $\text{pHe} = 5,00$ et $l = 1 \cdot 10^{-2}$ M

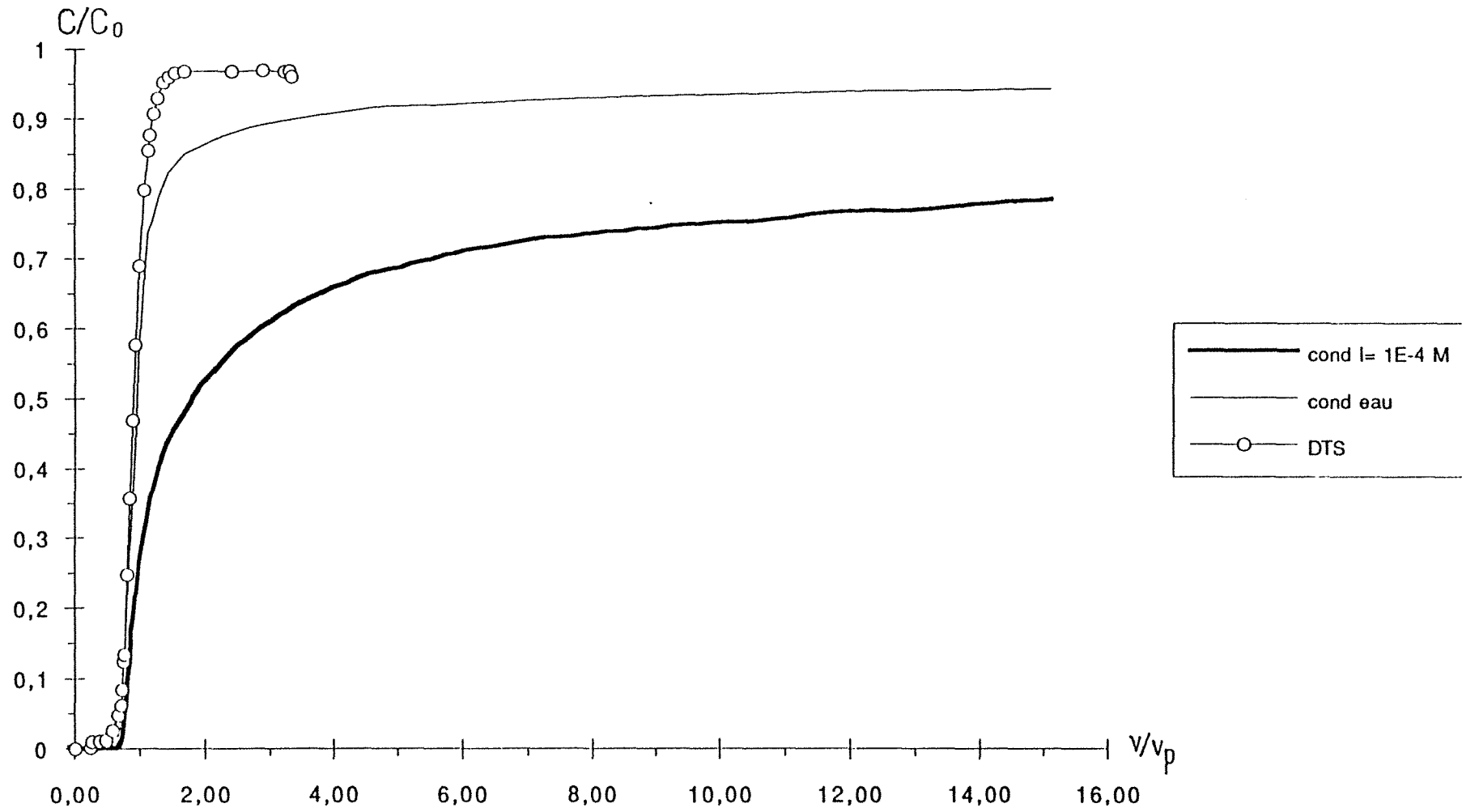


Figure 5-33 (a): comparaison entre les expériences de type I -conditionnement eau pure - et celles de type II - conditionnement I, pH - pour l'expérience suivante :
 $d_p = 0,79 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/min}$, $I = 1.10^{-4} \text{ M}$

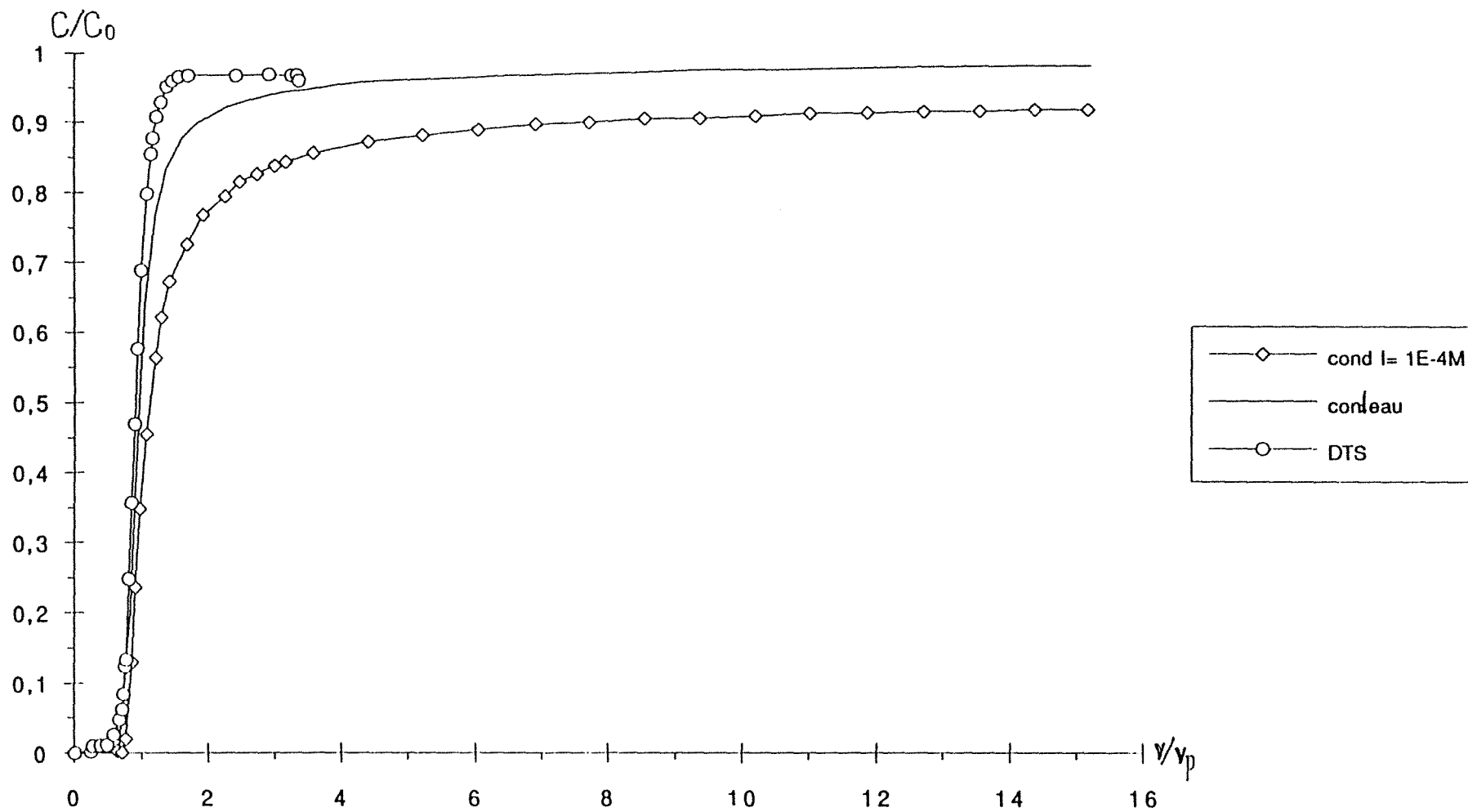


Figure 5-33 (b): comparaison entre les expériences de type I -conditionnement eau pure -
 et celles de type II - conditionnement I, pH - pour l'expérience suivante :
 $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mm}$, $I = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

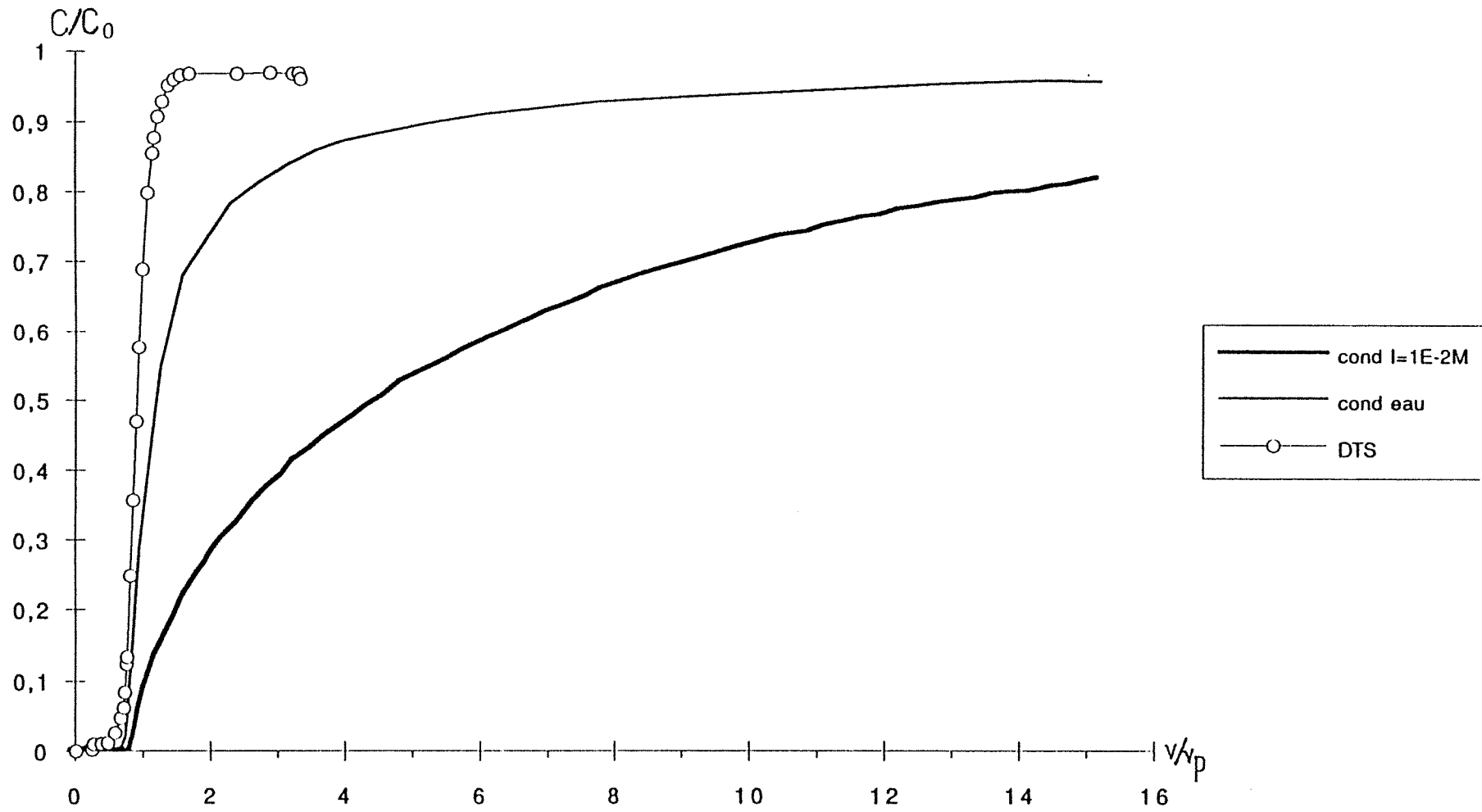


Figure 5-33 (c): comparaison entre les expériences de type I -conditionnement eau pure -
 et celles de type II - conditionnement I, pH - pour l'expérience suivante :
 $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_c = 0,97 \text{ ml/mm}$, $I = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

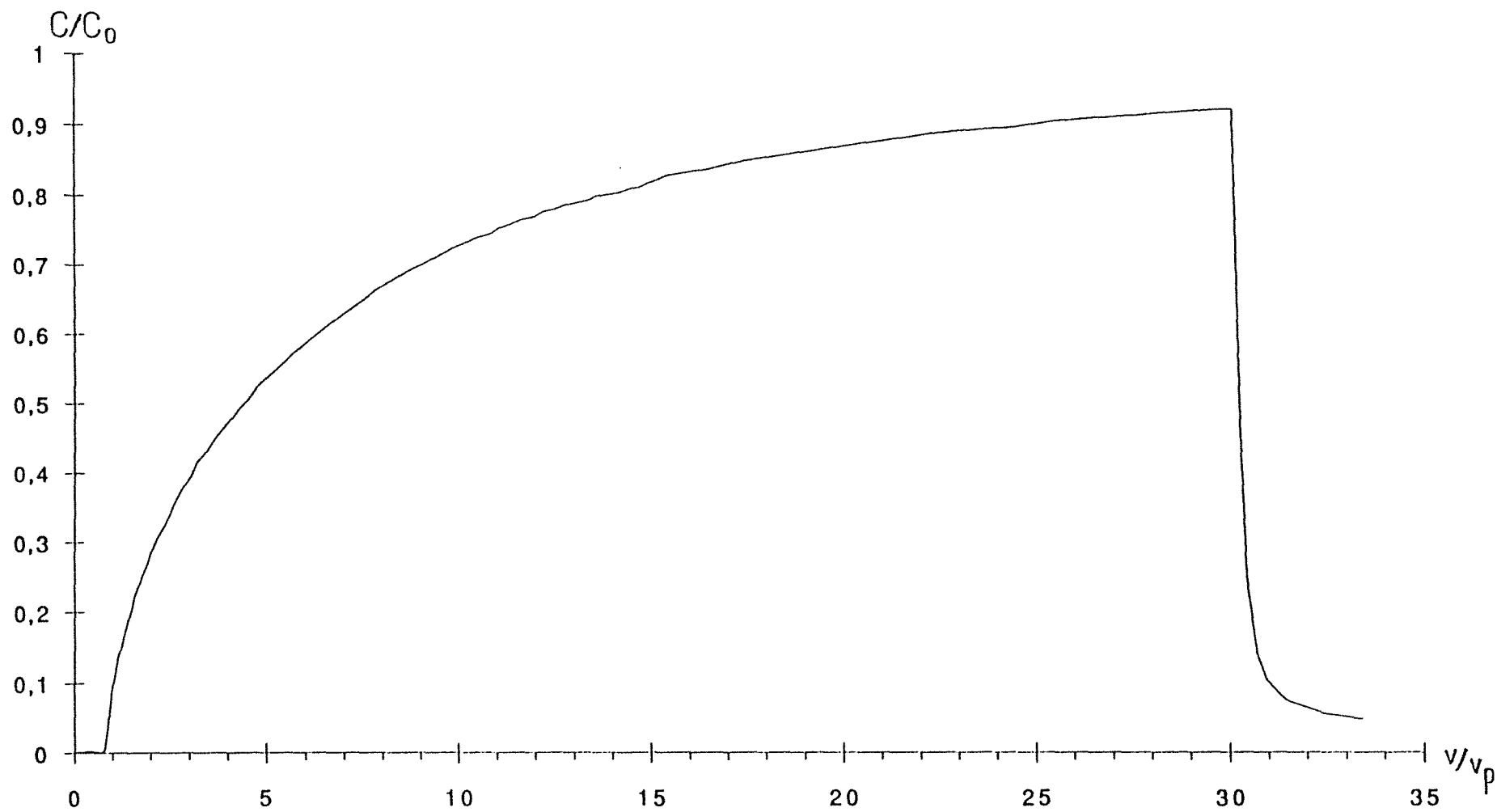


Figure 5-34 (a) : Expérience de type II avec $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/min}$, $l = 1.10^{-2} \text{ M}$

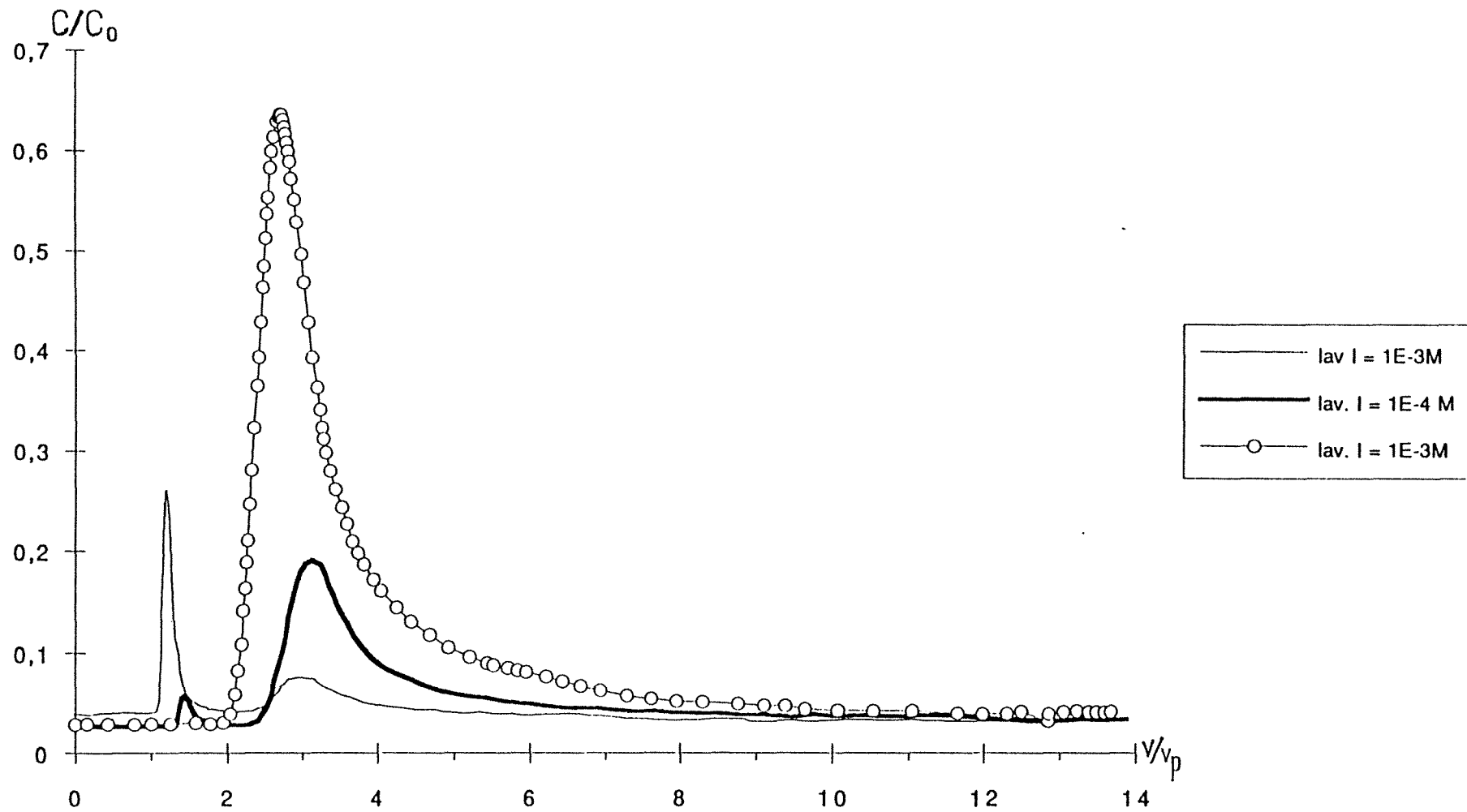


Figure 5-34 (b) : Lavage par paliers de forces ioniques : $1 \cdot 10^{-3} M$, $1 \cdot 10^{-4} M$ et eau pure, réalisé à la suite de l'expérience de type II avec $d_p = 0,226 \mu m$, $Q_e = 0,97 ml/min$, $I = 1 \cdot 10^{-2} M$

(I) Surface<->qté latex sortis

(VI) surface<->lavage

(II) Surf.<->qté latex capturés

(VII) Nlav/Ncapt(%)

(III) qté latex capturés(mg/cm2)

(VIII) = (II) / temps

temps (mn) = (v/vp).vp/Qe

(IV) N/No non retenus(%)

(V) N/No capturés (%)

Type I, conditionnement eau pure

$dp = 0,79\mu m$

		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	
Qe=0,56 ml/mn	I (M)									
	10 ⁻¹ M	sur 7,5 vp	0,854	6,726	8,02E-05	11,26	88,73	-	-	0,211
	10 ⁻³ M	sur 9 vp sur 51 vp	5,256 38,510	3,744 11,80	4,46E-05 1,40E-04	58,40 76,54	41,60 23,46	- -	- -	0,098 0,055
Qe=0,97 ml/mn	I (M)									
	10 ⁻¹ M	sur 14 vp	0,947	13,05	1,55E-04	6,76	93,23	-	-	0,381
	10 ⁻² M	sur 14 vp	8,546	5,454	6,50E-05	61,05	38,95			0,159
		sur 32 vp	21,553	9,966	1,19E-04	68,38	31,62	8,83	88,55	0,127
	10 ⁻³ M	sur 14 vp	10,832	3,168	3,78E-05	77,37	22,63			0,092
sur 65 vp		55,874	9,465	1,13E-04	85,51	14,49	4,70	49,67	0,059	
10 ⁻⁴ M	sur 14 vp	13,043	0,957	1,14E-05	93,16	6,84			0,028	
	sur 75 vp	70,970	4,000	4,77E-05	94,66	5,34	2,63	65,66	0,022	

$dp = 0,226\mu m$

		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)		
Qe=0,56 ml/mn	I (M)									
	10 ⁻² M	sur 14 vp	11,395	2,605	3,10E-05	81,39	18,61			0,044
		sur 31 vp	26,842	3,250	3,87E-05	89,20	10,80	1,94	59,67	0,025
	10 ⁻⁴ M	sur 14 vp	12,385	1,615	1,92E-05	88,46	11,53	-	-	0,027
sur 31 vp		28,201	2,799	3,33E-05	90,97	9,03	-	-	0,021	
Qe=0,97 ml/mn	I (M)									
	10 ⁻¹ M	sur 14 vp	10,358	3,642	4,34E-05	73,98	26,02	-	-	0,106
		sur 31 vp	26,796	4,204	5,00E-05	86,44	13,56	-	-	0,055
	10 ⁻² M	sur 14 vp	12,755	1,245	1,48E-05	91,11	8,89			0,036
		sur 49 vp	46,412	2,396	2,86E-05	95,09	4,91	1,86	77,70	0,020
	10 ⁻⁴ M	sur 14 vp	13,002	0,998	1,19E-05	96,77	3,22	-	-	0,029
sur 31 vp		29,589	1,410	1,67E-05	95,45	4,55	-	-	0,018	

(a)

Type II, conditionnement I, pH

$dp = 0,79\mu m$

		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	
Qe=0,97 ml/mn	I (M)								
	10 ⁻² M	sur 14 vp	0,951	13,049	1,56E-04	6,79	93,21	-	-
	10 ⁻⁴ M	sur 14 vp	9,925	4,075	4,86E-05	70,89	29,11	-	-
		sur 34 vp	29,898	4,102	4,88E-05	87,93	12,67	-	-

$dp = 0,226\mu m$

		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	
Qe=0,97 ml/mn	I (M)								
	10 ⁻² M	sur 14 vp	8,705	5,295	6,31E-05	62,18	37,82	0,69 pour 1E-4M 1,30 pour eau pure	
		sur 34 vp	22,295	11,705	1,39E-04	65,57	34,43	1,30+ 0,69	16,94
	10 ⁻⁴ M	sur 14 vp	9,421	4,579	5,46E-05	67,29	32,71	-	-
		sur 34 vp	30,323	3,676	4,37E-05	89,18	10,81	-	-

(b)

Tableaux 5-20 : Résultats des injections échelons

(a) : Type I, conditionnement eau pure

(b) : Type II, conditionnement à I et pH fixés

$dp = 226\text{ nm}$, pH = 5-6

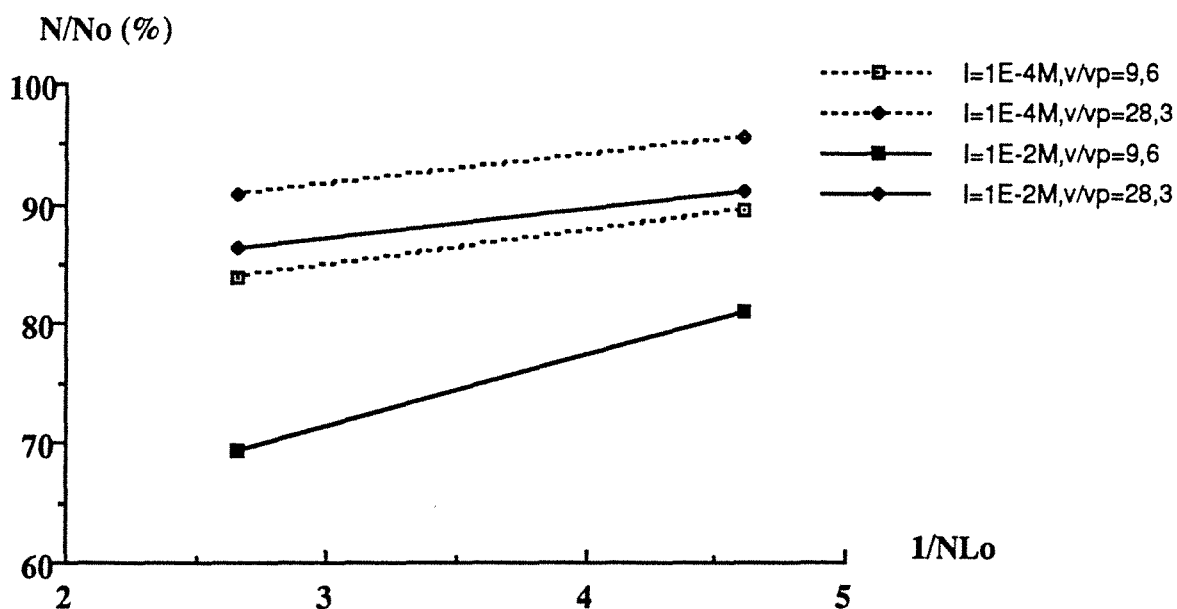


Figure 5-35 : Quantité sortie en fonction de 1/N_{Lo}

◆ Effet des différents paramètres

Comparons ces résultats à ceux obtenus lors des injections impulsions. D'un point de vue quantitatif, ils sont difficilement comparables. En effet, nous avons pour les échelons un effet de temps qui entre en jeu et provoque à priori une variation des caractéristiques du lit poreux. De plus, la longueur de la colonne est trois fois plus petite ; la surface de contact est donc trois fois plus faible, ce qui implique une quantité de latex sortis plus importante.

En ce qui concerne la variation des caractéristiques du lit poreux, nous donnons dans le tableau 5-21 l'aire de billes de verre recouvertes de latex si ceux-ci étaient tous capturés et se déposaient en monocouche, ceci pour 15 volumes poreux de suspension passée.

latex (Co = 20 mg/l)	aire de billes recouvertes (cm ²)	taux de recouvrement (%)	qté retenue (mg latex/gbilles)
0,226 µm aire projetée : 4,01.10 ⁻¹⁰ cm ² volume : 6,04.10 ⁻¹⁵ cm ³	47,295	1,185	7,32.10 ⁻²
0,79 µm aire projetée : 4,90.10 ⁻⁹ cm ² volume : 2,58.10 ⁻¹³ cm ³	13,530	0,339	7,32.10 ⁻²

tableau 5-21 : Taux de recouvrement maximal - monocouche -
des billes de verre au bout de 15 volumes poreux
de suspension de latex passée.

Les taux de recouvrement obtenus sont très faibles. Les caractéristiques du lit poreux ne changent donc pas de façon fondamentale dans l'hypothèse où toute la surface des billes est équivalente vis à vis de la capture, ce qui reste à vérifier.

D'un point de vue qualitatif, la plupart des observations faites lors des injections impulsions restent valables dans le cas des échelons.

Ceux-ci ne sont pas retardés ; ils sortent au bout d'un volume poreux quelles que soient les conditions physico-chimiques. Cependant, si les réponses aux injections impulsions de latex sont très similaires aux pics de traceur, il n'en va pas de même pour les échelons. Le traceur, composant inerte vis à vis des surfaces, atteint un palier stable alors que pour les latex, nous avons un 'pseudo palier' qui dérive lentement sur toute la durée de l'expérience. On peut voir ceci en considérant la fin des échelons sur les figures 5-30 et 5-31 (a) et le début des lavages correspondants. On peut penser que

toute la surface d'une bille n'est pas homogène vis à vis de la capture. Autrement dit, les latex se déposeraient dans des zones de plus en plus difficilement accessibles. La probabilité de capture diminuerait ainsi avec le temps.

L'effet de vitesse - figures 5-34 - est le même. Les latex sortent en plus grand nombre à plus fort débit, l'opportunité de contact diminuant avec celui-ci. La quantité de latex sortis augmente - figure 5-35 - lorsque le cisaillement augmente.

Dans la colonne (VIII) du tableau 5-20 on donne la quantité fixée par unité de temps, ce qui correspond à une vitesse de fixation globale. La principale conclusion que l'on peut tirer de l'examen des valeurs obtenues est que cette vitesse diminue au cours du temps. Ceci rejoint la conclusion du paragraphe précédent. Notons également que la vitesse de fixation est d'autant plus élevée que la force ionique est grande - donc que l'attraction est grande -. Si l'on considère l'évolution de cette vitesse en fonction du débit d'entrée, il est difficile de conclure puisqu'elle ne va pas toujours dans le même sens . Notons que, dans le cas des impulsions, on peut aisément vérifier que cette vitesse augmente en fonction du débit, tout comme le coefficient de transfert défini par l'expression [5-22]. On ne peut extrapoler cette remarque au cas où l'on a en plus un effet de temps - cas des échelons -.

L'effet de force ionique est similaire également, soit conformément à la théorie DLVO. La rétention est d'autant plus faible que la répulsion est grande, ceci quelle que soit la force ionique. Cet effet des forces de surface est net lors du changement de conditionnement de la colonne. - Figures 5-33 (a), (b) et (c) -. L'eau impose des conditions plus répulsives qu'à force ionique et pH fixés. La différence entre les expériences de types I et II est d'autant plus marquée que la force ionique est grande. Importante au départ, elle va en s'estompant au cours du temps. En effet, pour le conditionnement à l'eau, l'environnement ionique et les conditions de surface se modifient au cours du temps pour devenir les mêmes que dans le cas d'un conditionnement à I et pH donnés.

La comparaison de ces deux situations - types I et II - met en évidence le rôle primordial que peuvent jouer les échanges ioniques entre la phase liquide et les phases solides sur l'interaction des doubles-couches des surfaces.

En ce qui concerne l'effet de diamètre, celui-ci est plus marqué que pour les injections impulsions : les latex de $0,79 \mu\text{m}$ sont plus retenus que ceux de $0,226 \mu\text{m}$. On a dit que, au cours du temps, la probabilité de capture diminue avec l'accessibilité des surfaces, cette dernière étant vraisemblablement différente suivant le diamètre des latex.

Considérons les courbes de lavage. Pour les expériences de type I, la quantité récupérée par lavage est d'autant plus grande que le choc ionique est important. Notons que l'erreur sur la quantité éluee est relativement élevée sachant que l'on a effectué une intégration sur 15 volumes poreux seulement, négligeant ainsi une partie de la traînée du pic. Cette erreur est d'autant plus importante que la force ionique de l'expérience est élevée. La diminution de densité optique au début de chaque courbe de lavage est due à une légère diminution de débit au changement de solution par l'intermédiaire d'une vanne trois voies.

Dans le cas des expériences de type II, après l'injection échelon d'une suspension de latex à I et pH fixés, on revient à la ligne de base par passage d'une solution de mêmes I et pH - figure 5-34 (a) -. On a ensuite effectué plusieurs essais de lavage. Sans changer la force ionique et le pH, on fait varier le débit par paliers, ceci de façon croissante jusqu'à 2 ml/mn, ou décroissante. Dans les deux cas, nous n'avons observé aucune élution. Nous sommes encore loin de la limite de vitesse à partir de laquelle les forces hydrodynamiques sont suffisamment importantes pour arracher les particules de la surface.

D'autre part, sans changer le débit, on a fait varier la force ionique par paliers, de façon décroissante - figure 5-34 (b) - Notons que les petits pics précédant les pics d'élution sont dus à un à-coup de débit provoqué par l'arrêt de la pompe. L'effet de force ionique est ici aussi tout à fait net : la quantité éluee augmente lorsque la force ionique diminue. Changer celle-ci d'un facteur de 10 revient à modifier les forces de surface de façon plus importante que ne le sont les forces hydrodynamiques lorsqu'on change le débit d'un facteur de 2. La quantité éluee reste cependant moindre que dans le cas des expériences de type I. La même remarque est à faire quant à l'erreur sur la traînée des pics.

◆ Interprétation en terme de coefficient de transfert de matière

• modèle théorique

Nous présentons ici un modèle de transfert de matière classique (Chue, 1991). Celui-ci ne considère que le gradient axial de concentration en soluté et suppose le fluide incompressible. Il est basé sur les équations suivantes :

- **conservation de la matière** : équation de convection-dispersion.

Sur une tranche Ωdz de lit on a :

vitesse d'accumulation = variation du débit particules en solution

$$\varepsilon \Omega dz \frac{\partial J_1}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \Omega dz c + (1-\varepsilon) \Omega dz \rho_a \bar{q}) = 0 \quad [5-24]$$

avec c : concentration de particules en solution, mg(particules)/l(solution)

\bar{q} : concentration moyenne - sur le volume de grain de support - de particules adsorbées, mg(particules)/g(solide)

J_1 : flux longitudinal donné par :

ρ_a : masse volumique apparente du support - solide à priori microporeux - , égale à la masse volumique du solide lorsque celui -ci n'est pas microporeux.

$$J_1 = u_i c - Da \frac{\partial c}{\partial z} \quad [5-25]$$

avec Da : coefficient de dispersion axiale

u_i : vitesse intersticielle du fluide

On aboutit donc à l'équation suivante :

$$u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t} c + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} \rho_a \bar{q} = Da \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad [5-26]$$

- transferts de matière :

Le transfert externe de matière consiste en un transport diffusionnel à travers la couche limite hydrodynamique entourant le support. Ce transfert se traduit par l'équation :

$$\frac{\partial(\rho_a \bar{q})}{\partial t} = k_m \frac{\delta}{d_g} (c - c^*) \quad [5-27]$$

$(c - c^*)$: gradient de concentration au travers de la couche limite

k_m : coefficient de transfert de matière (m/s), fonction de l'épaisseur de la couche limite et de la diffusivité moléculaire du soluté.

δ / d_g : aire spécifique de grain (m^{-1})

Le transfert interne est la diffusion du soluté au sein du solide poreux. Lorsque le soluté a atteint la surface externe du support, on suppose qu'il diffuse sous l'effet d'un gradient de concentration de soluté adsorbé vers le sein du support selon une loi de Fick. Ainsi, pour un grain sphérique, le bilan de conservation est :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad [5-28]$$

Les propriétés physiques du support ne sont pas concrètement prises en compte, tout est englobé dans un coefficient apparent D_e .

On a les conditions limites et initiales suivantes :

phase liquide :

$$t = 0, \forall z, c = 0$$

$$t = 0, \forall z, q = 0$$

$z = 0, \forall t, u_i c = u_i c_0 + Da \frac{\partial c}{\partial z}$: continuité du flux de soluté sous l'effet de la dispersion axiale à l'entrée du lit

$$z = L, \forall t, \frac{\partial c}{\partial z} \text{ fini}$$

phase solide :

$$t = 0, \forall r, q = 0$$

$r = 0, \forall t, \frac{\partial q}{\partial r} = 0$ diffusion symétrique au centre du grain

$r = R = \text{rayon du grain de support}, \forall t, \frac{\partial \rho_a q}{\partial r} = \frac{km}{D_e} (c - c^*)$: cette condition

exprime la continuité du flux de soluté au travers de la couche limite entourant le grain.

- **isotherme d'équilibre** faisant le lien entre les concentrations à l'équilibre à l'interface liquide-solide, c^* côté liquide et q^* coté solide. q^* correspond à la concentration adsorbée à la surface externe du grain - $r = R$ - . On choisira un isotherme de type Langmuir :

$$q^* = \frac{q_m K c^*}{1 + K c^*} \quad [5-29]$$

avec q_m : quantité maximale adsorbable

K : constante de l'équilibre d'adsorption.

Cet ensemble d'équations est écrit sous forme adimensionnelle et résolu de façon numérique en effectuant un maillage sur le temps, sur la longueur de la colonne

et sur le rayon du grain. Les résultats sont donnés sous forme de concentration de soluté en sortie de colonne en fonction du temps.

• comparaison modèle/expérience

L'utilisation du modèle présenté ci-dessus, courante lorsqu'il s'agit de solutés moléculaires s'adsorbant sur un support microporeux, est marginale dans notre cas. Elle n'en est pas moins intéressante. Le choix de l'isotherme d'équilibre est arbitraire, les expériences en batch ne nous ayant ni confirmé ni totalement nié l'existence d'un quelconque équilibre - ceci sera discuté plus tard - . Le transfert interne apparaît fictif puisque nos billes de verre ne sont pas microporeuses ; il permettra cependant de rendre compte d'une limitation due aux phénomènes de surface, s'il y a lieu.

On considère les expériences réalisées dans le cas où la colonne est conditionnée avec une solution de même force ionique et de même pH que la suspension de latex injectée - type II -. Le tableau 5-22 regroupe les valeurs expérimentales qui seront utiles ici : quantité de latex retenus en $\text{mg}(\text{latex})/\text{cm}^2(\text{billes})$ - provenant du tableau 5-20 - d'où l'on déduit la quantité fixée en $\text{mg}(\text{latex})/\text{g}(\text{billes})$, les coefficients de transfert obtenus lors des injections impulsions dans les mêmes conditions de force ionique et de pH et à 1 ml/mn.

dp (nm)	I (M)	Qté fixée (mg/cm^2)	Qté fixée (mg/g)	k_m (cm/s) (1ml/mn)	K ($\text{mg}/\text{l})^{-1}$
226	1.10^{-2}	$1,39.10^{-4}$	$5,68.10^{-2}$	$1,09.10^{-5}$	$5,07.10^{-3}$
226	1.10^{-4}	$5,67.10^{-5}$	$2,32.10^{-2}$	$4,12.10^{-6}$	$1,95.10^{-3}$
790	1.10^{-2}	$1,56.10^{-4}$	$6,38.10^{-2}$	$1,00.10^{-5}$	$1,52.10^{-3}$
790	1.10^{-4}	$6,75.10^{-5}$	$2,76.10^{-2}$	$6,93.10^{-6}$	$6,48.10^{-4}$

Tableau 5-22 : Valeurs expérimentales de quantités de latex fixées
lors les injections échelons, coefficients
de transfert de matière correspondants, ...

D'autre part, la colonne de billes de verres est saturée - déposition des latex en monocouche - lorsque l'on a $6,17 \text{ mg}(\text{latex } 226)/\text{g}(\text{billes})$ ou $21,58 \text{ mg}(\text{latex } 790)/\text{g}(\text{billes})$. Nous considérerons que le taux de recouvrement maximal est de 10%, soit $q_m = 6,17.10^{-1} \text{ mg}(\text{latex } 226)/\text{g}(\text{billes})$ ou $2,158 \text{ mg}(\text{latex } 79)/\text{g}(\text{billes})$. Les valeurs de K de l'isotherme d'équilibre sont alors évaluées de façon à être cohérentes avec les valeurs de q expérimentales - en prenant $c^* = 20 \text{ mg}/\text{l}$ -. Elles sont ajoutées au tableau 5-22. Les isothermes correspondants sont représentés sur la figure 5-36. Ils ont un profil linéaire.

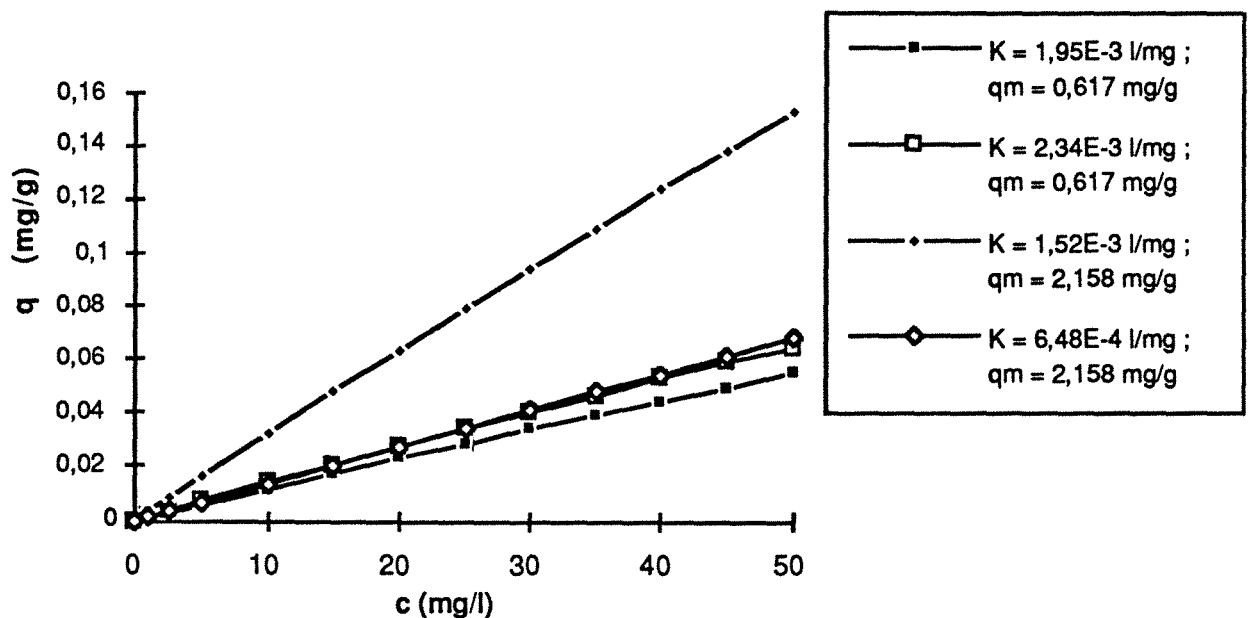


Figure 5-36 : Isothermes d'adsorption de type Langmuir

Les paramètres expérimentaux nécessaires tels que la porosité, le diamètre et la longueur de colonne, le débit d'entrée sont ceux donnés dans le tableau 5-19. Notons simplement que la masse volumique apparente est égale à la masse volumique des billes de verre, $2,46 \text{ g/cm}^3$. Les nombres de Peclet axial de grain donnant la dispersion axiale sont ceux déterminés lors des injections impulsions - $Pe_A \approx 0,35 - 0,4$ - .

Nous avons dans un premier temps supposé le transfert interne non limitant. Pour cela, on a choisi une valeur très grande de diffusion dans le solide, $D_e = 1.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ceci nous permet de voir si nos résultats peuvent être interprétés par un transfert externe et un équilibre d'adsorption seulement. Les résultats ainsi obtenus ne sont pas satisfaisants et ne reflètent pas le processus de capture en jeu dans nos expériences. Nous avons d'autre part réalisé un programme plus simple que le précédent, basé sur un bilan de matière, un transfert externe et un équilibre linéaire à l'interface liquide-solide. Les résultats obtenus sont similaires aux précédents, aussi peu satisfaisants. En particulier, on ne peut pas modéliser ainsi des départs de courbes aussi lents que celui de l'expérience à $dp = 226 \text{ nm}$, $I = 1.10^{-2} \text{ M}$.

Nous avons alors considéré le transfert interne comme limitant, au même titre que le transfert externe. Les valeurs de diffusion dans le solide que nous avons choisies sont comprises entre 10^{-11} et $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Les résultats de ces simulations, où nous avons tenté d'ajuster au mieux les différents paramètres, sont représentés sur les figures 5-37 (a), (b), (c) et (d).

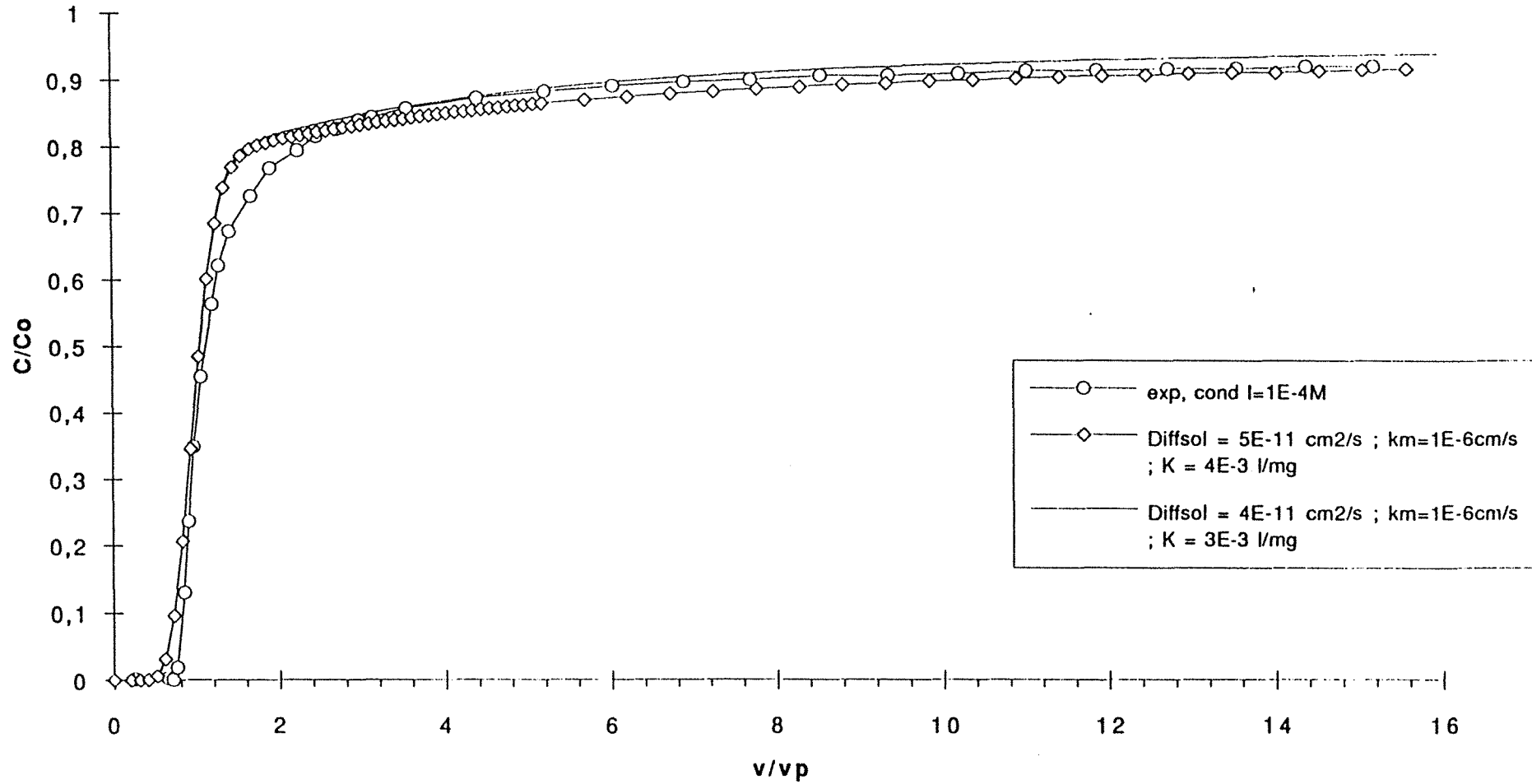
Théo. : $q_m = 6,7E-1\text{mg/g}$ 

Figure 5-37 (a) : Comparaison modèle/expérience de type II
 - $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_c = 0,97 \text{ ml/mn}$, $l = 1.10^{-4} \text{ M}$, $pH_c = 5,00$ -

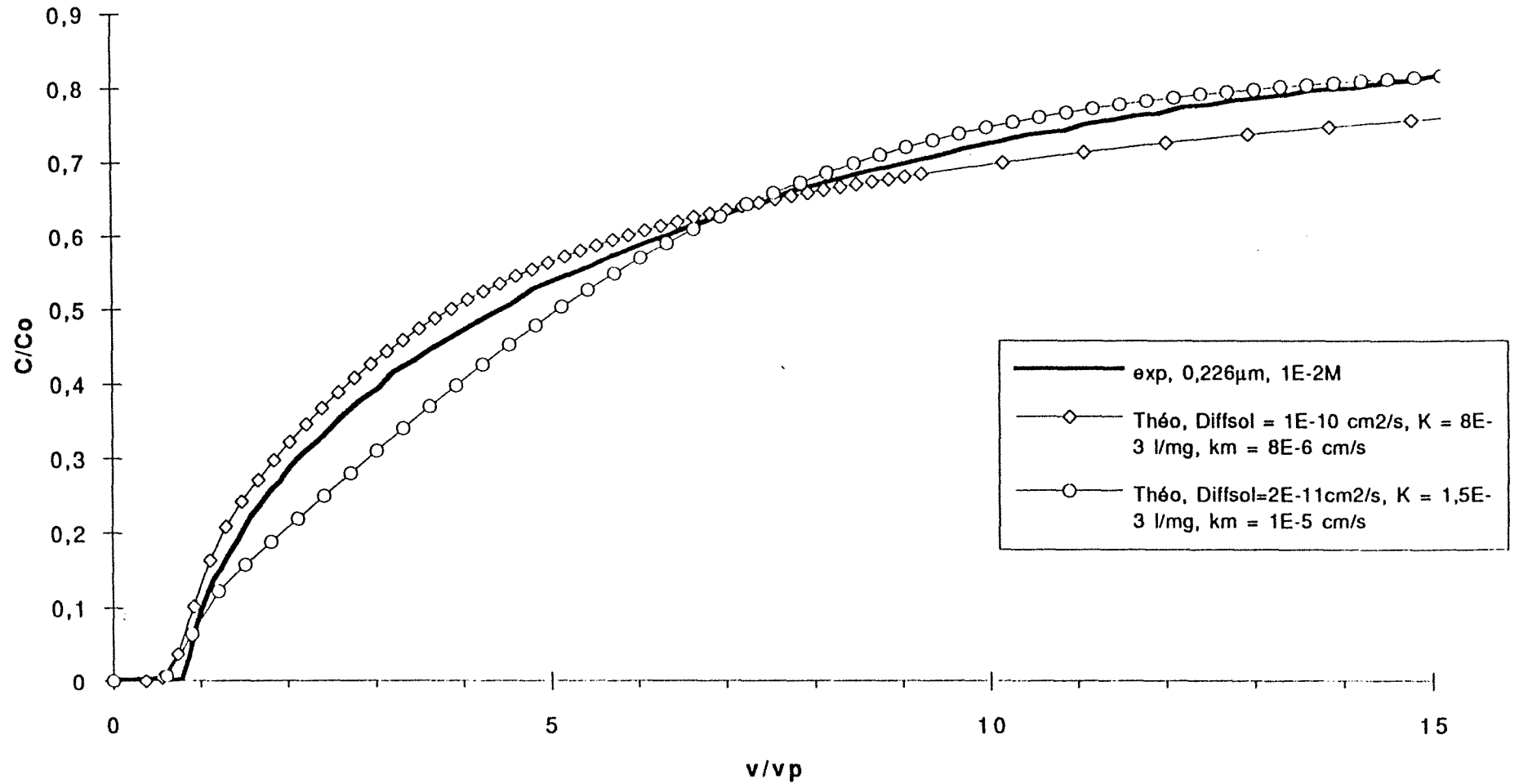
Théo : $q_m = 6,17E-1 \text{ mg/g}$ 

Figure 5-37 (b) : Comparaison modèle/expérience de type II
 - $d_p = 0,226 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/min}$, $I = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\rho_{flc} = 5,00$ -

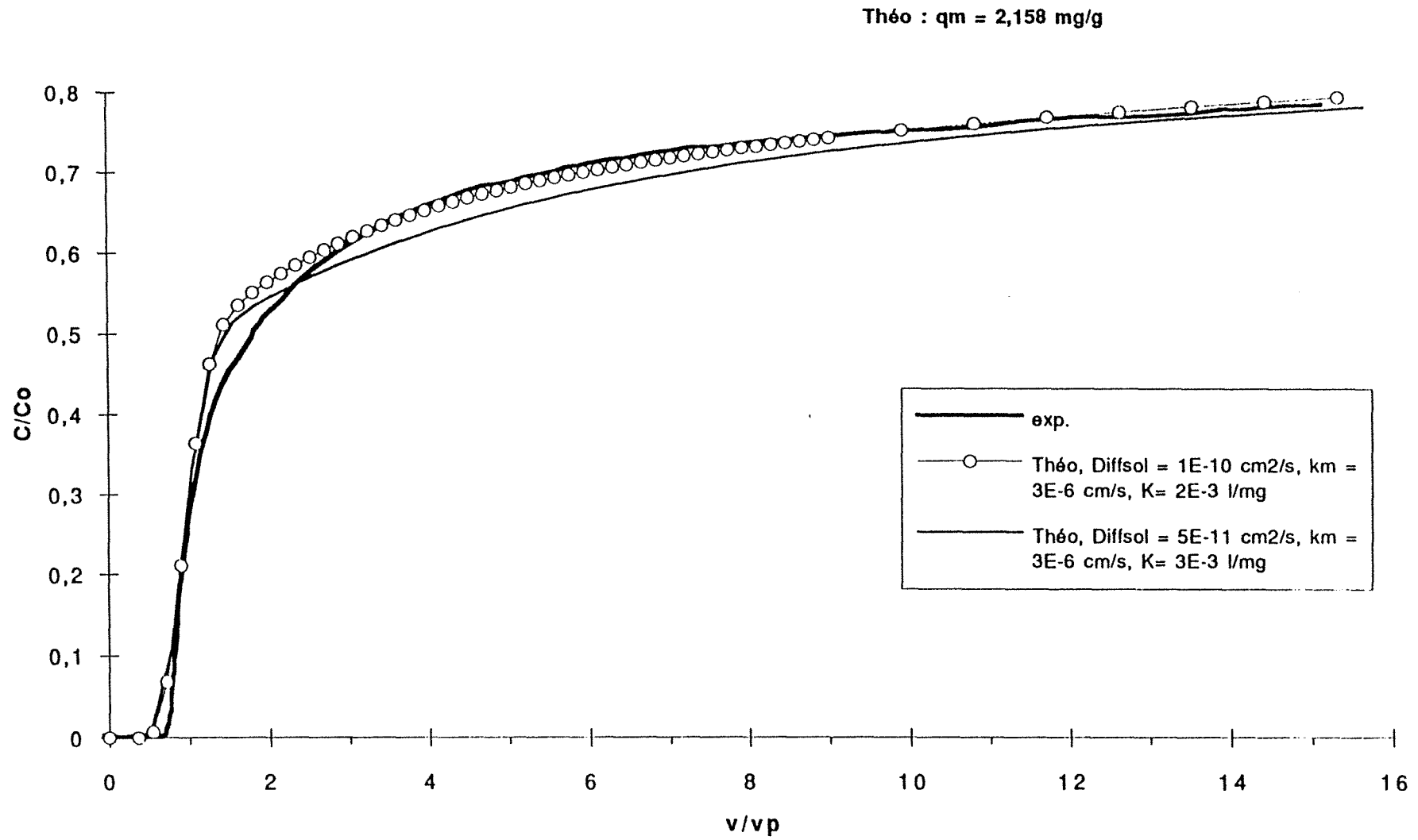


Figure 5-37 (c) : Comparaison modèle/expérience de type II
 - $d_p = 0,79 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$, $I = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_e = 5,00$ -

Théo.: $q_m = 2,158 \text{ mg/g}$

169

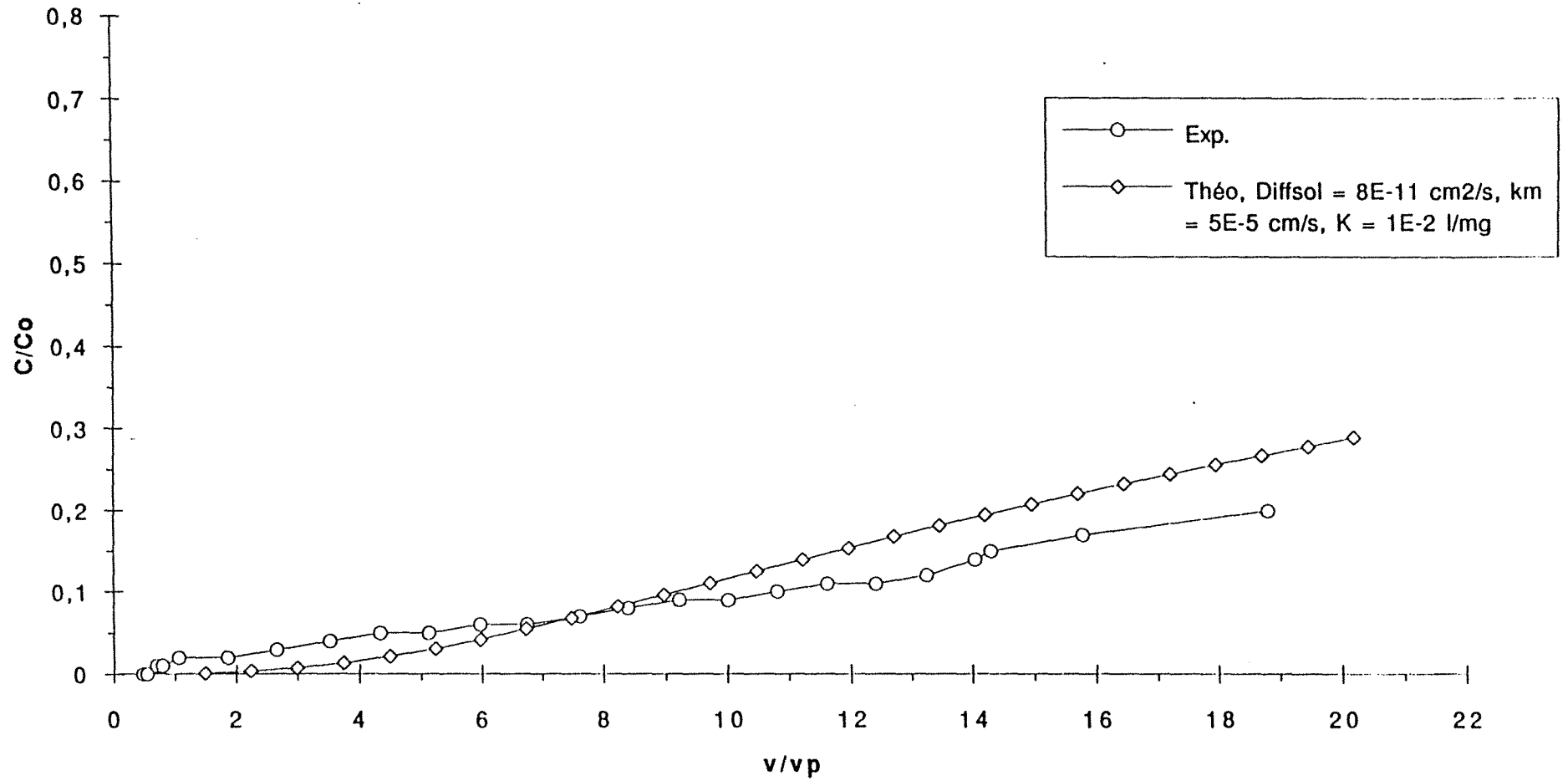


Figure 5-37 (d) : Comparaison modèle/expérience de type II
- $d_p = 0,79 \mu\text{m}$, $Q_e = 0,97 \text{ ml/mn}$, $I = 1.10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH}_e = 5,00$ -

Les résultats de cette simulation paraissent satisfaisants.

La limitation par le transfert externe serait due à une diffusion relativement lente des latex vers les surfaces. En effet, les coefficients de diffusion brownienne sont plus faibles que les coefficients de diffusion des espèces moléculaires. A titre d'exemple, on donne le coefficient de diffusion d'une protéine, assez représentatif de l'ensemble de ces macromolécules (Tyn et Gusek, 1990) :

α -lactalbumine, pour laquelle $D \cong 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, rayon de giration : 16 \AA

Les coefficients de diffusion des latex étudiés sont de 50 à 300 fois plus petits que ce coefficient.

La limitation par le transfert interne serait due aux phénomènes de surface puisque nous n'avons bien sûr pas de diffusion au sein des billes. On pourrait l'assimiler à une limitation due à la 'cinétique de capture'. Notons que, avant d'être immobilisée, la particule de latex se déplace vraisemblablement à la surface de la bille, sous l'effet d'une part du frottement tangentiel, d'autre part de minima et maxima locaux d'énergie d'interaction. Ce dernier point présente des analogies avec la théorie ébauchée dans le modèle de Vitesse Tangentielle Atténuée, modèle qui a été présenté rapidement dans la bibliographie. Les différents mécanismes et l'évolution de la concentration en latex sont schématisés sur la figure 5-37.

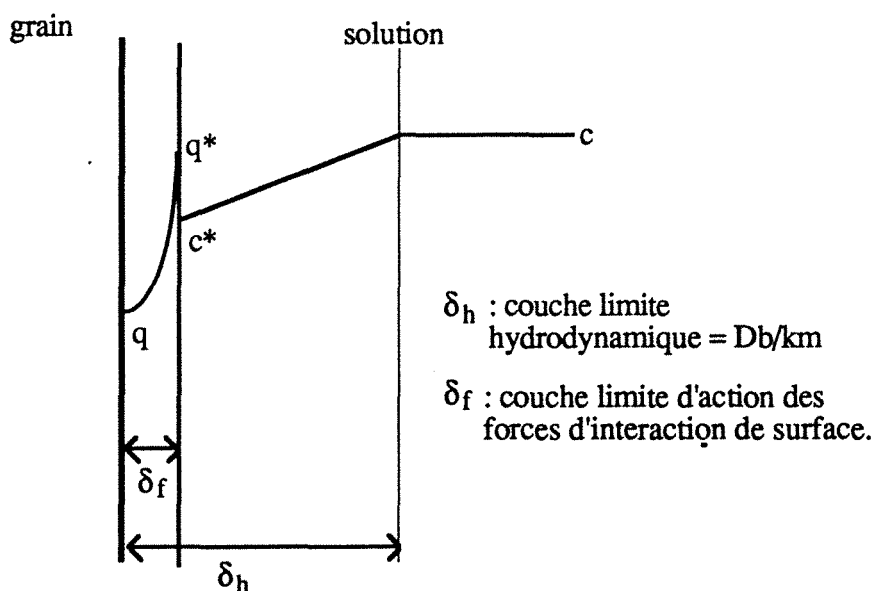


Figure 5-37 : Transferts externes et surfaciques

Un problème important demeure cependant : comment concilier l'existence éventuelle d'un isotherme d'équilibre avec nos résultats en batch ? Supposons que les processus d'adsorption en batch et en colonne soient identiques. Considérons les isothermes de la figure 5-36. En batch, nous avons 4 g de billes de verre et 10 ml de

suspension de latex à 5 mg/l. Pour une force ionique $I = 10^{-4}$ M, $q^* = 7.10^{-3}$ mg/g à $c^* = 5$ mg/l, pour $dp = 226$ et 790 nm. Ceci correspond, en batch, à une diminution de la concentration en phase liquide de $\frac{(c_0 - c_{capt})}{c_0} = 0,44$. Or, les courbes de calibrations du détecteur UV Hitachi sont des droites telles que :

$$dp = 226 \text{ nm } (\lambda = 230 \text{ nm}), DO = 1,032.10^{-1} c, c \leq 50 \text{ mg/l}$$

$$dp = 790 \text{ nm } (\lambda = 254 \text{ nm}), DO = 1,6277.10^{-2} c, c \leq 15 \text{ mg/l}$$

Donc 44 % de diminution de concentration provoquent une diminution de densité optique de 0,035 pour les 790 nm et de 0,225 pour les 226 nm. L'imprécision sur la détection - dérive de la ligne de base... - est évaluée à $DO \pm 0,018$ pour les 226 nm et à $DO \pm 0,04$ pour les 790 nm. Dans ces conditions, nous n' aurions pas détecté l'adsorption des latex de 790 nm sur les billes, la précision sur les mesures de densité optique étant insuffisante. Par contre l'adsorption des 226 nm sur les billes aurait pu être détectée dès $I = 10^{-4}$ M.

Ceci n'est valable qu'en faisant l'hypothèse que les processus d'adsorption en batch et en colonne sont identiques. Or, si les forces d'interaction de surface sont les mêmes, les conditions hydrodynamiques sont différentes - couche limite plus importante en batch - . En batch, l'opportunité qu'a un latex d'entrer et de rester en contact avec une bille de verre est moindre.

4 - Tentative de visualisation de dépôts de latex sur les billes de verre au terme d'une injection-échelon.

a - Mise en oeuvre.

Le montage expérimental est celui présenté sur la figure 5-25 et les paramètres expérimentaux sont ceux du tableau 5-19.

Nous avons réalisé nos expériences selon le protocole qui suit. Après un conditionnement de la colonne à une force ionique et un pH donnés, on injecte un échelon d'une suspension de latex qui a la même force ionique et le même pH. A la suite de l'échelon, on envoie à nouveau la solution de conditionnement - expériences de type II décrites au 3°- de façon à ce qu'il ne reste plus de latex dans la colonne sauf ceux qui ont été capturés. On fait ensuite passer de l'air à l'aide de la pompe péristaltique, ce qui chasse la phase liquide. Enfin, on laisse sécher la colonne pendant plusieurs jours - 3-4 jours -. Le lit poreux ainsi séché est poussé hors de la colonne, ceci en prenant soin de ne pas le casser. On découpe alors le lit en 'tranches' à l'aide d'un fil très fin. Ces tranches de 3 mm d'épaisseur environ sont déposées sur un plot d'observation au microscope électronique à balayage et sont ainsi observées.

b - Résultats

Nous avons réalisé les expériences suivantes :

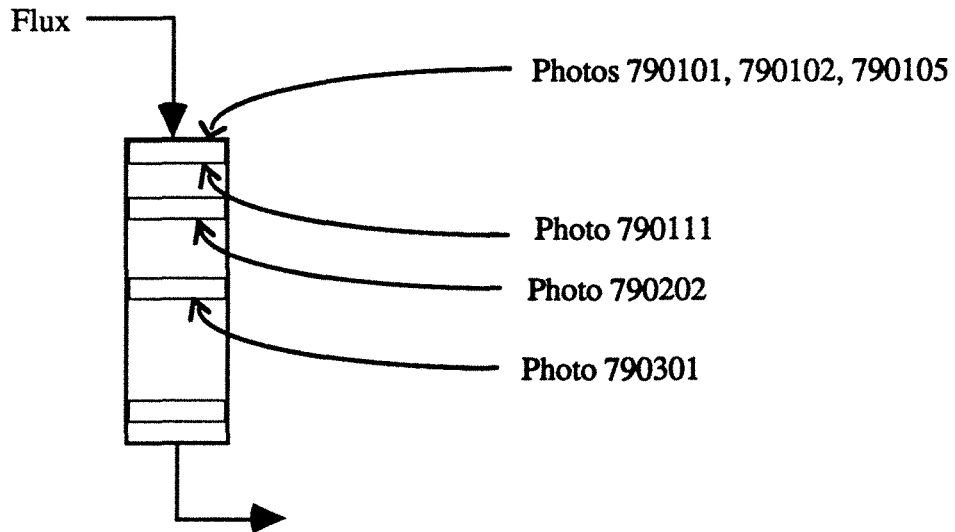
1- $dp = 790 \text{ nm}$, $I = 1.10^{-2} \text{ M}$, $pHe = 5,00$, $qe = 0,97 \text{ ml/mn}$ - échelon sur 30 vp environ .

2- $dp = 226 \text{ nm}$, $I = 1.10^{-2} \text{ M}$, $pHe = 5,00$, $qe = 0,97 \text{ ml/mn}$ - échelon sur 30 vp environ .

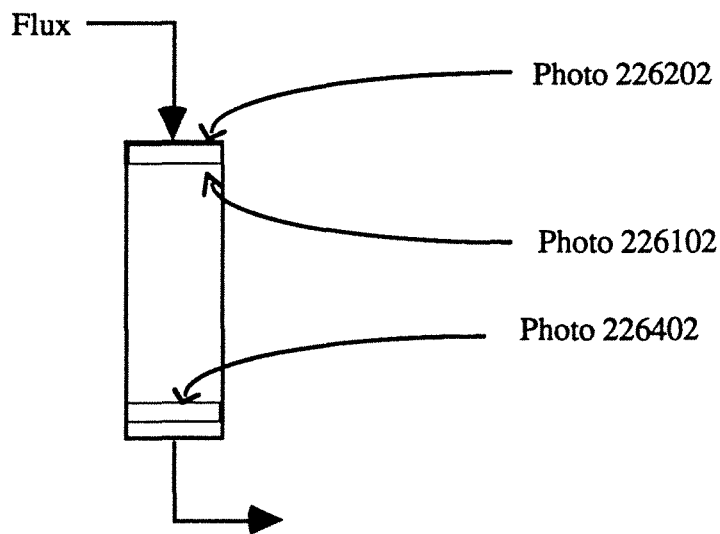
3- $dp = 550 \text{ nm}$, $I = 1.10^{-2} \text{ M}$, $pHe = 5,00$, $qe = 0,97 \text{ ml/mn}$ - échelon sur 30 vp environ .

Les photos prises lors de l'observation au microscope électronique sont données ci-dessous et situées par rapport au niveau auquel elles ont été prises dans la colonne :

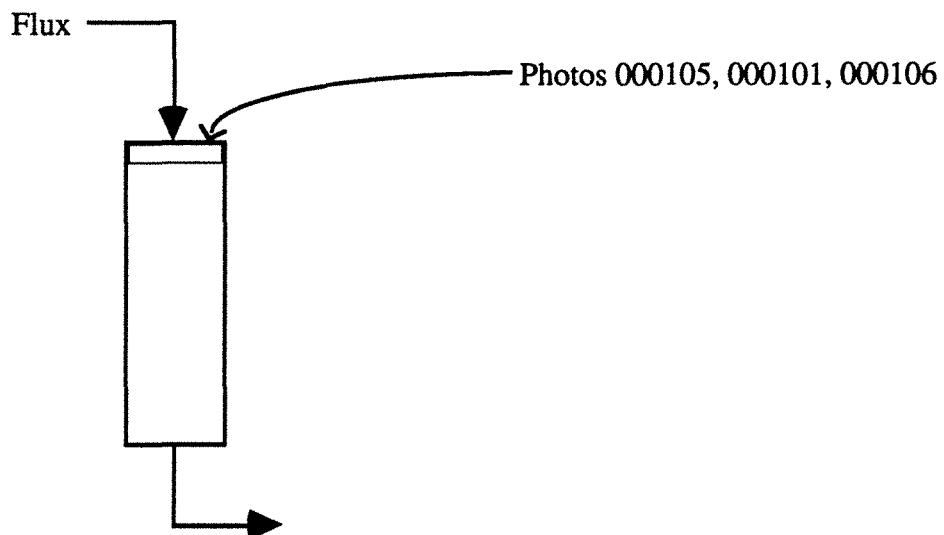
- Expérience 1 :

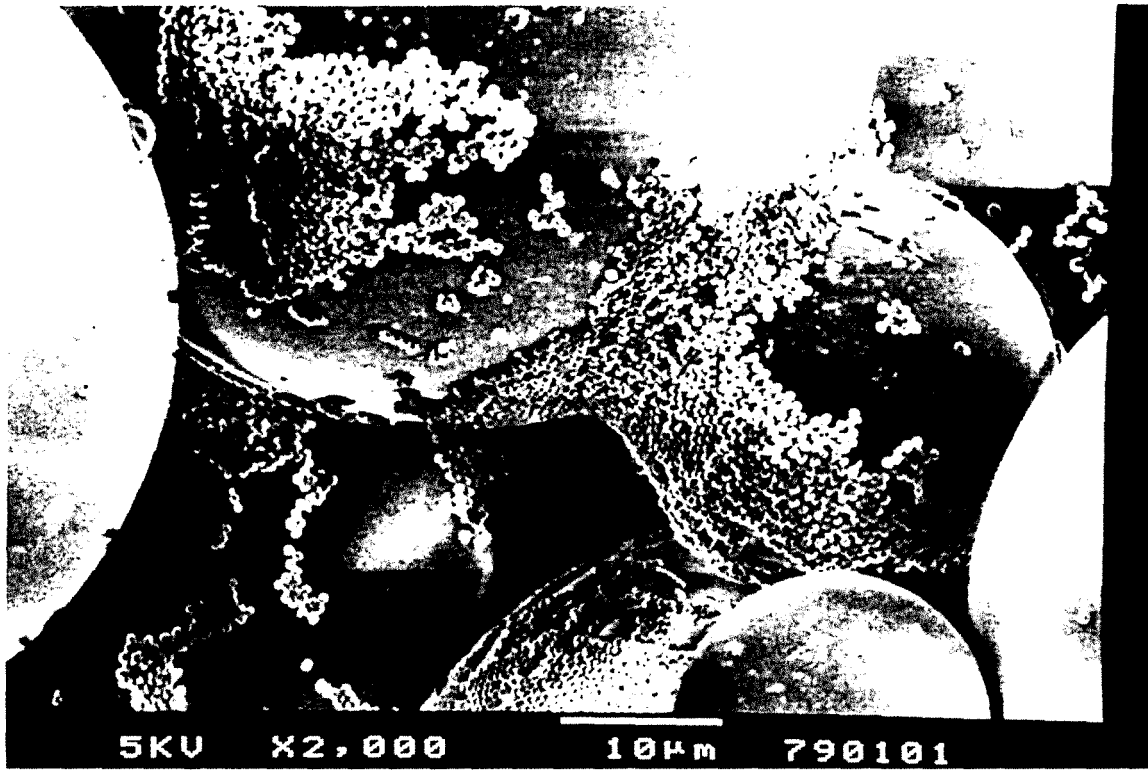


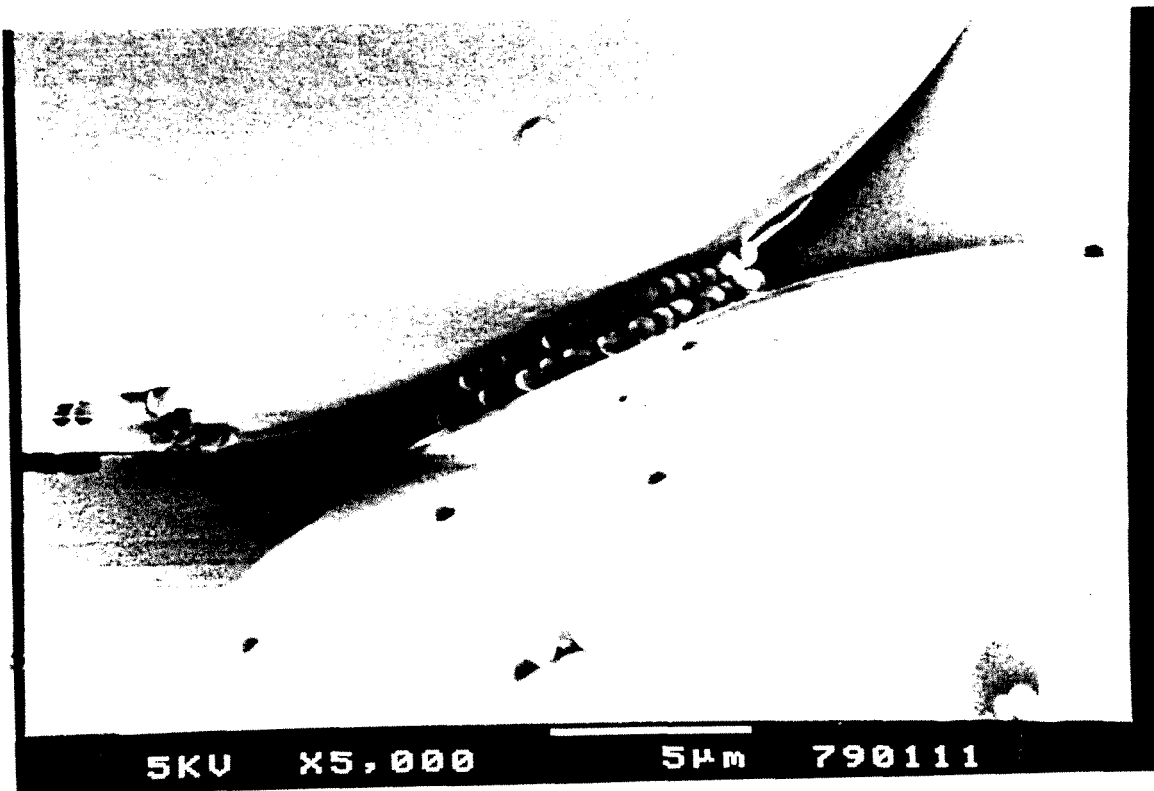
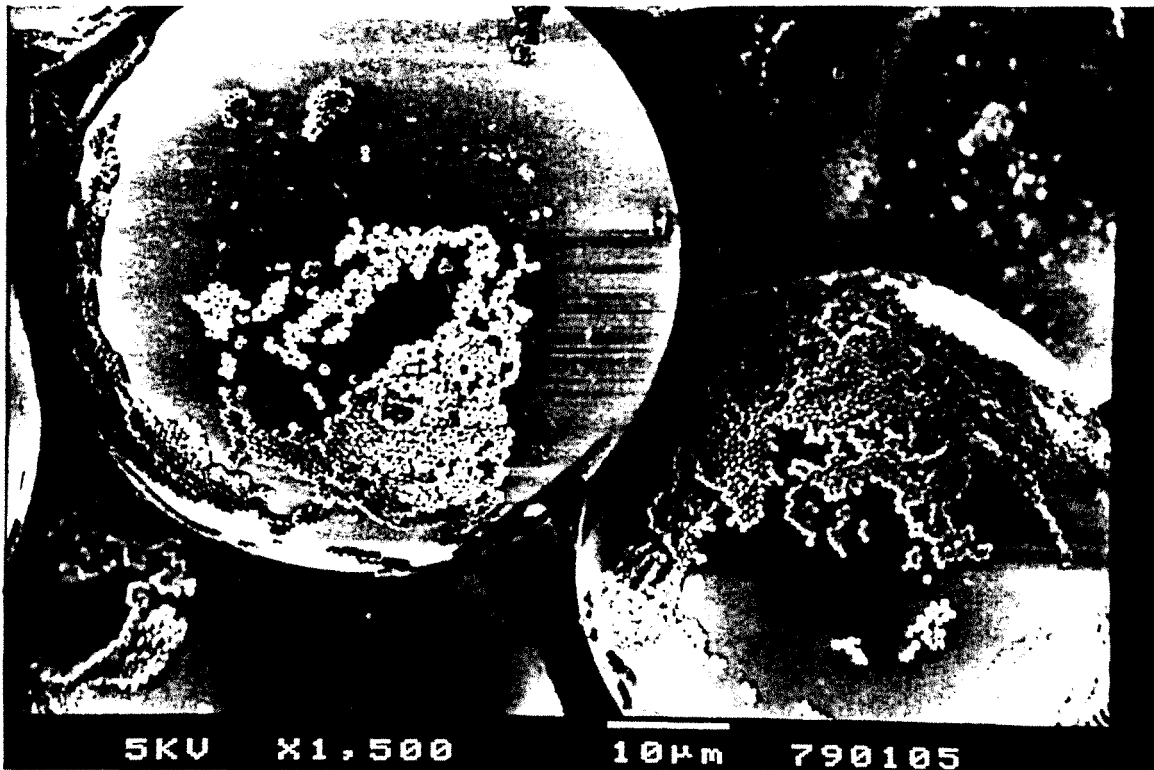
- Expérience 2 :

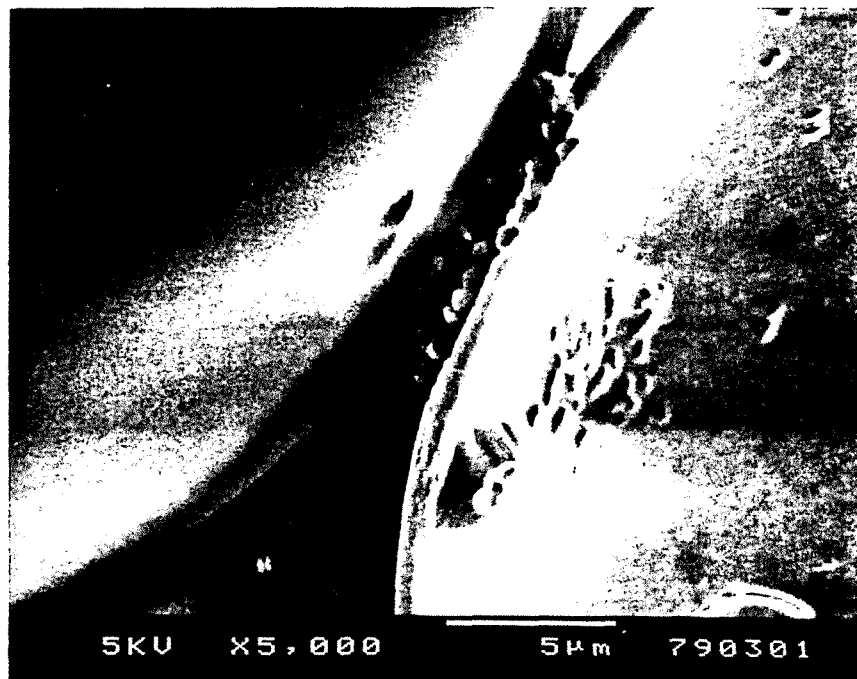
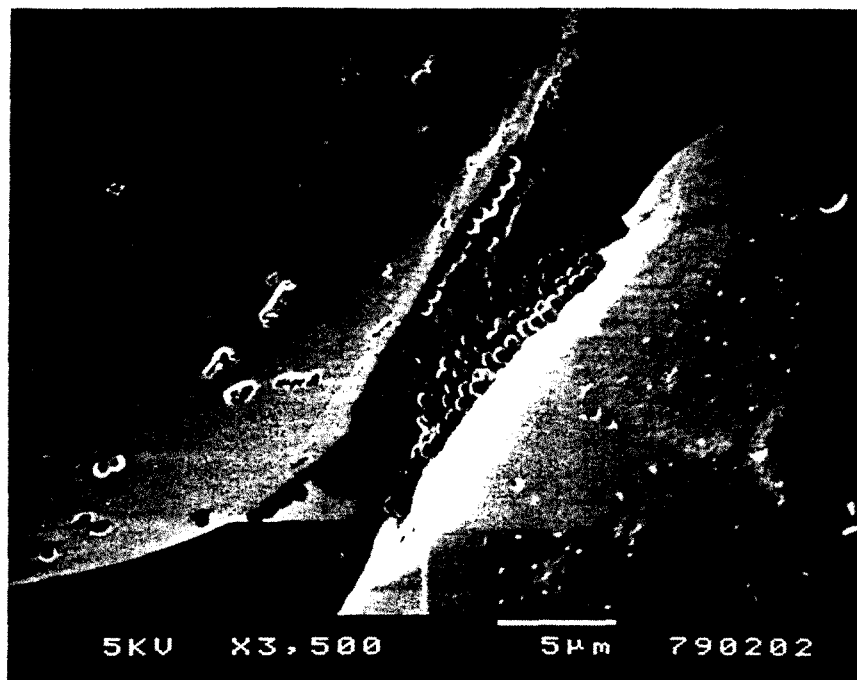


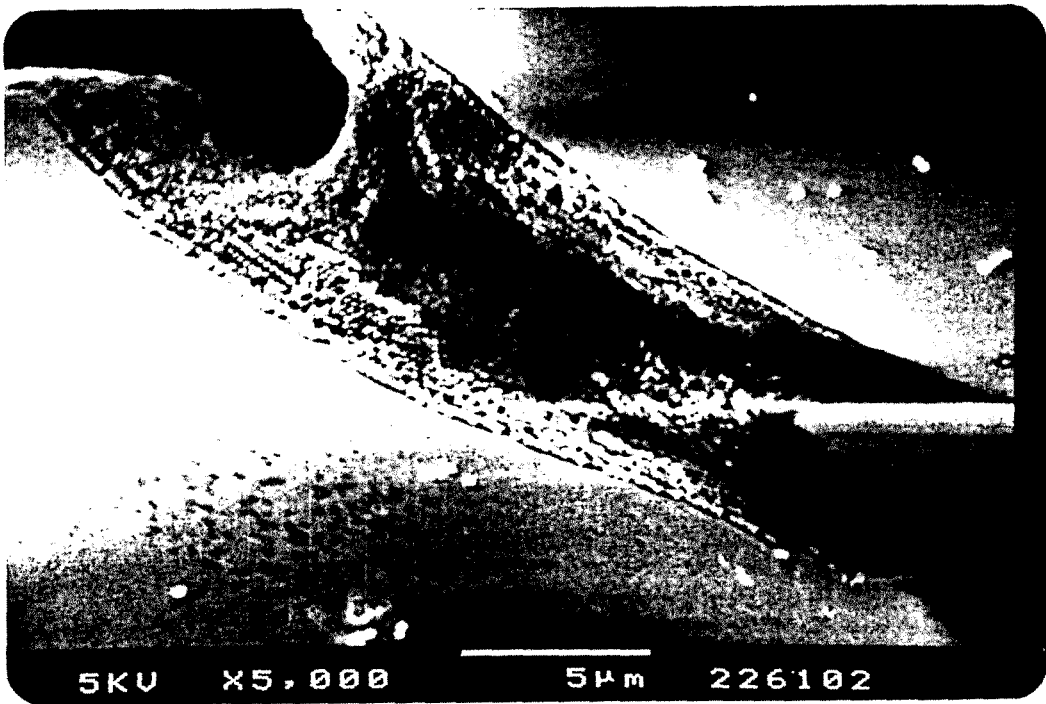
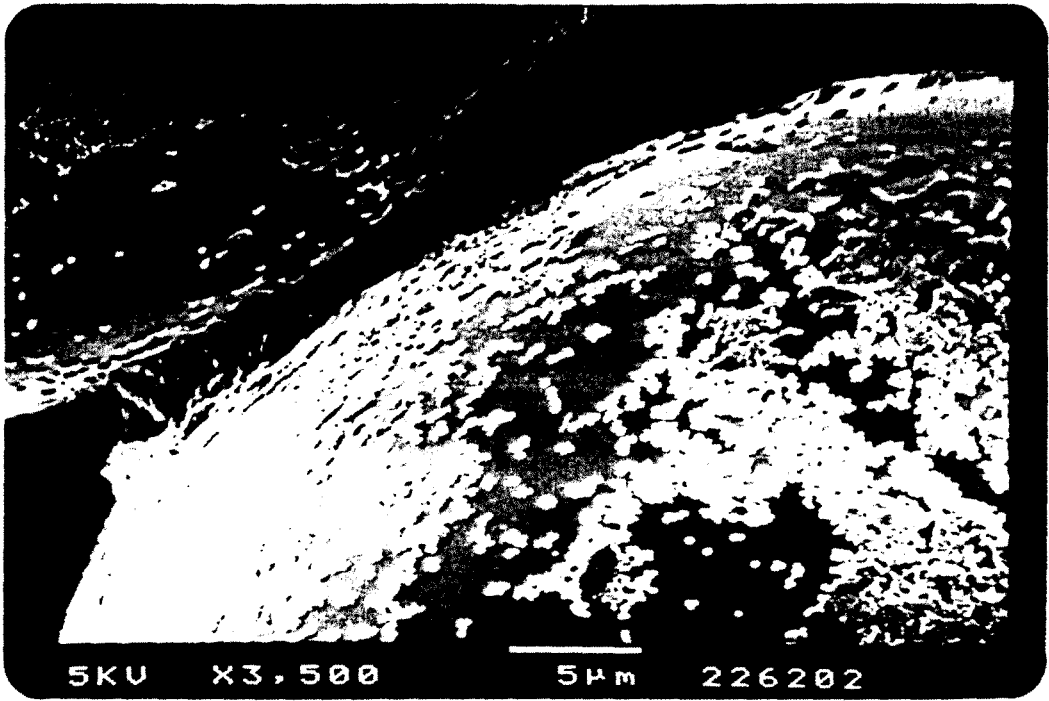
- Expérience 3 :

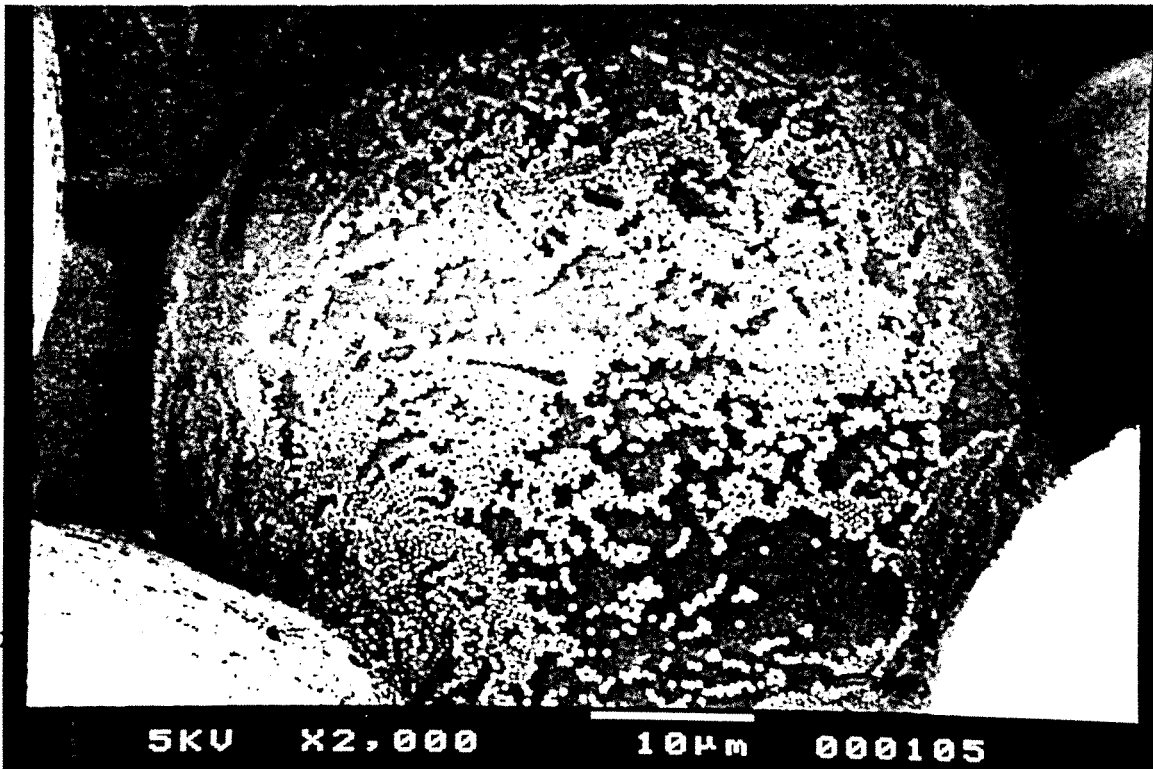
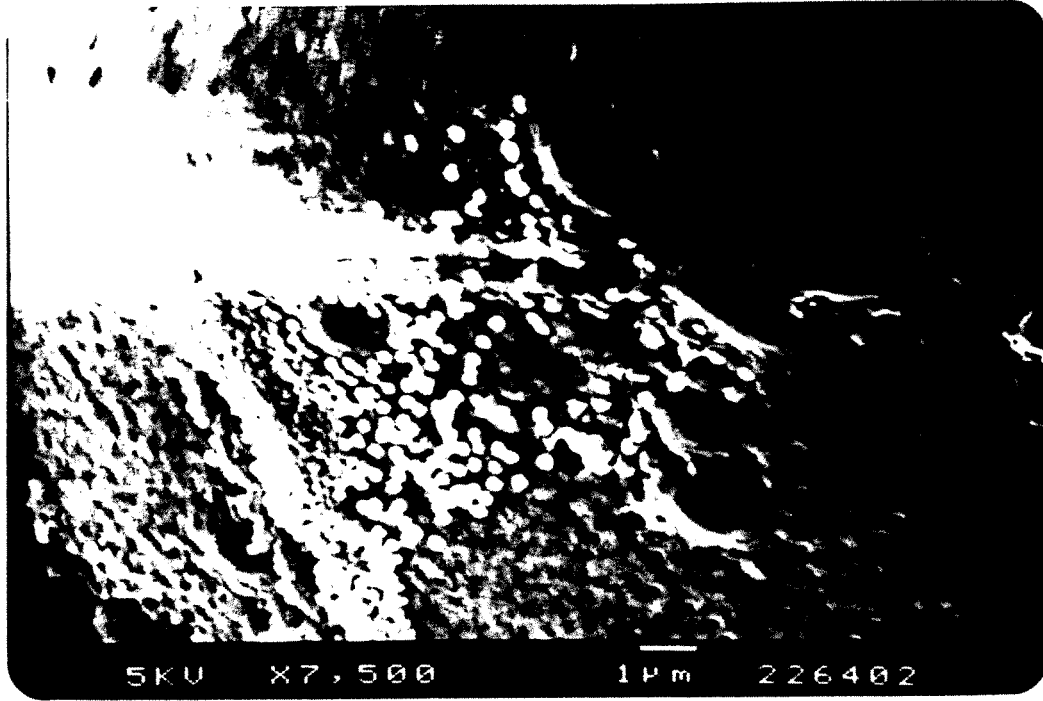


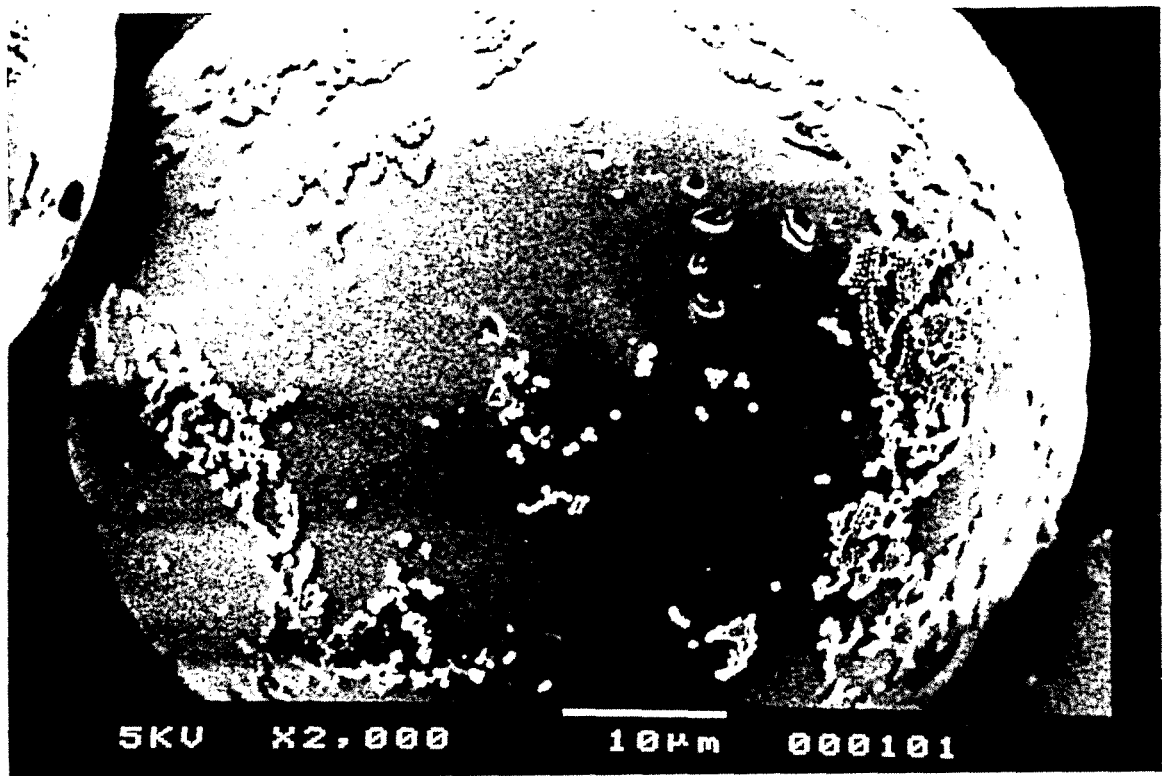












c - Discussion

Les observations faites pour les différents diamètres sont identiques.

Sur le dessus de la première tranche - haut de colonne -, les latex se déposent de façon relativement uniforme, en monocouche. C'est un front d'attaque et on ne peut rien en conclure quant au processus de déposition des latex, les conditions hydrodynamiques étant différentes de celles établies dans le milieu poreux.

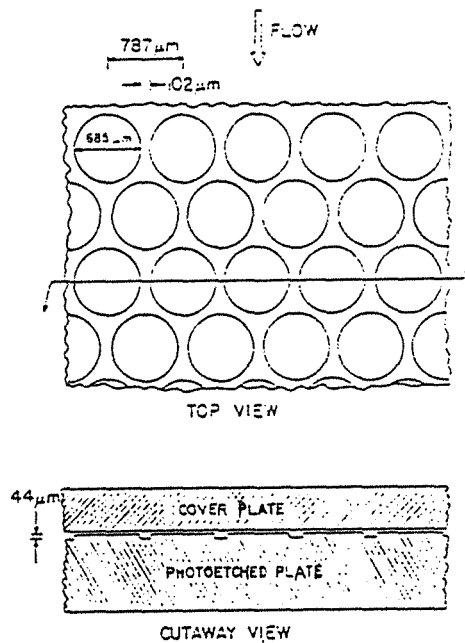
Au sein du milieu poreux, les latex sont déposés aux mêmes endroits quel que soit le niveau de profondeur dans la colonne. On les trouve au niveau des contacts entre les billes de verre et dans les anfractuosités, 'les cassures' à la surface des billes. D'un point de vue quantitatif, il est délicat de généraliser à partir d'observations locales. Il semble cependant que la déposition soit la même sur toute la longueur de la colonne. Ceci voudrait dire que la quantité déposée est proportionnelle à la longueur de colonne, sachant que l'on a un effet de bout, en haut de colonne, face au flux d'entrée.

On peut discuter la validité de ces observations microscopiques. L'idéal serait de ne pas avoir à sécher la colonne et de pouvoir observer in-situ les dépôts de latex. Le problème principal se pose en ces termes : les latex se trouvant au niveau des contacts entre billes se sont-ils logés là sous l'effet d'une rétraction lors du séchage ou étaient-ils adsorbés là avant le séchage ? Il est peu aisé de conclure. On suggérera simplement qu'il faudrait vraisemblablement une tension superficielle importante et des interactions, des liens entre les latex d'une même monocouche pour que celle-ci soit drainée vers les zones de contact entre billes. Il faudrait pour cela que les latex soient flexibles; or, à priori, ce sont des sphères rigides. D'autre part, dans l'hypothèse d'une rétraction, les monocouches présentes sur le haut de colonne face au flux d'entrée auraient dû être drainées elles aussi vers ces zones, à moins que la quantité de latex ne soit trop importante à cet endroit. Enfin, il n'est pas incongru d'observer une déposition dans ces zones de contact où l'hydrodynamique est favorable - figure 5-39 -. Et ceci contribuerait à expliquer que nous n'ayons aucune déposition en batch où l'on n'a pas de tels contacts, fixes, entre les billes de verre.

Des conditions de surface répulsives nécessitent l'intervention d'un facteur favorable pour qu'il y ait déposition. C'est ce que semble également montrer les expériences ci-après réalisées par Payatakes et al. (1981). Ils ont tenté de suivre visuellement, en continu, le colmatage d'un milieu poreux modèle par une suspension de latex de 2 μm dont les propriétés de surface sont modifiées à l'aide d'un polyélectrolyte - polymère cationique -. Le milieu poreux est constitué par un ensemble de cylindres - potentiels zeta négatifs - tel qu'il est montré sur la figure 5-38. Le

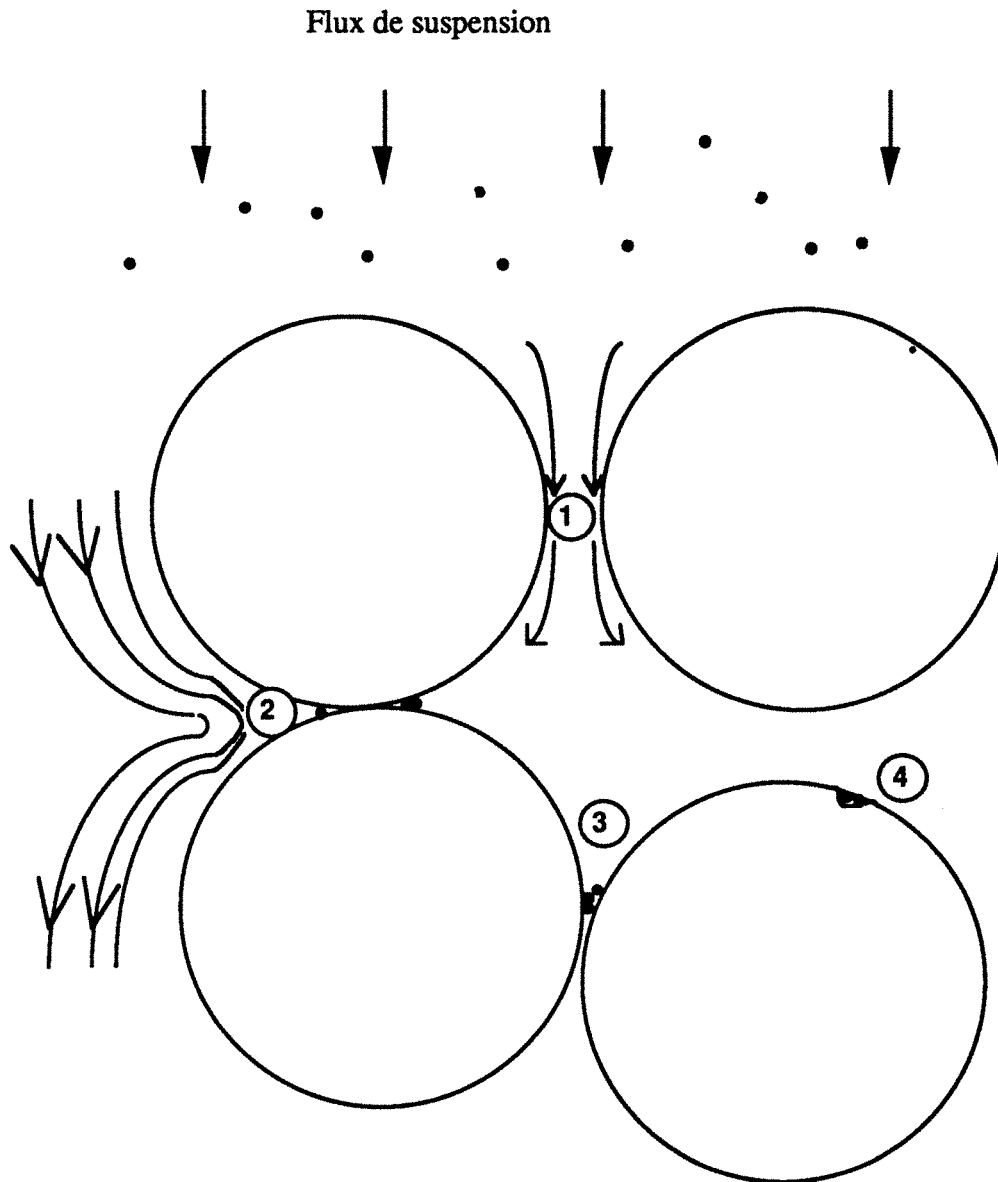
processus de déposition est ici amplifié par la présence du polyélectrolyte qui crée un 'pontage' entre les latex et le milieu poreux.

Dans des conditions répulsives - potentiels zeta négatifs, pas d'agglomération dans la solution d'alimentation -, la déposition repose sur une accumulation des latex au niveau des constriction de pores. Dans des conditions attractives - potentiels zeta de signes contraires, une agglomération a lieu dans la solution d'alimentation -, les agglomérats de latex sont dispersés de façon homogène sur toute la surface du grain. L'obstruction des pores intervient alors relativement tard dans le processus de filtration.



1. Top and cutaway views of the model porous medium (detail).

Figure 5-38 : milieu poreux modèle dans les expériences de Payatakes et al. (1981)



- ① Zone de vitesses locales élevées -> pas de rétention
- ② Zone tranquille -> favorable à la rétention
- ③ Capture par encombrement stérique
- ④ Rétention due à la rugosité de surface

Figure 5-39: Zones de rétention éventuelle en fonction de l'écoulement et des caractéristiques physiques du milieu poreux.

- VI -

**CONCLUSIONS
PERSPECTIVES**

VI - Conclusion - perspectives

Résumons tout d'abord les principaux résultats.

De par les mesures de potentiel zêta et le calcul des énergies d'interaction, nous savons que nous sommes dans des conditions globalement répulsives. Si, à de telles conditions, on ajoute l'absence de toute hydrodynamique permettant de créer des conditions localement favorables, aucune rétention des latex sur les billes de verre ne se produit. C'est ce que nous montrent les expériences en système fermé.

Les expériences en colonne nous ont, quant à elles, permis d'étudier le processus de rétention en présence d'hydrodynamique.

Les injections impulsions permettent d'accéder à un taux de capture initiale, les propriétés du lit poreux restant inchangées. Un des principaux résultats réside dans la similitude entre les pics de traceur et les pics de latex : mêmes temps de sortie - un volume poreux -, mêmes dispersions. Une partie des latex se comporte donc de façon inerte vis à vis de ces surfaces et sort sans interaction avec celles-ci. Ceci traduit une limitation par le transfert externe. En effet, si on le compare à un transfert moléculaire, le transfert des particules vers les surfaces collectrices est très lent.

De ceci découle l'effet de débit : la quantité de latex sortis augmente lorsque les opportunités de contact diminuent, soit lorsque le temps de passage diminue. D'autre part, à la surface des collecteurs, le cisaillement et le frottement - ce dernier selon sa composante tangentielle et sa composante orthogonale - augmentent lorsque la vitesse augmente. L'efficacité de collision diminue alors et ceci d'autant plus que la force ionique est faible. Une interprétation en terme de coefficient de transfert de matière nous donne un nombre de Sherwood proportionnel à Re^n , avec n compris entre 0,51 et 0,63.

En ce qui concerne l'effet de force ionique, celui que l'on observe est conforme à la théorie DLVO : la rétention est d'autant plus faible que la répulsion est grande. Il existe cependant des exceptions, à forces ioniques élevées, qui peuvent être dues à des effets d'hydratation. L'interprétation en terme de coefficient de transfert de matière nous indique un comportement linéaire du nombre de Sherwood en fonction de $-\log I$. Il en va de même pour l'efficacité de collision en fonction de la force ionique. L'effet de pH est peu marqué, les potentiels zêta ne variant que faiblement entre un pH acide de 5,00 et un pH basique de 8,00.

Le diamètre des particules de latex ne semble pas avoir une influence déterminante sur leur passage et leur rétention au sein du milieu poreux.

Les injections échelons permettent d'observer l'évolution de la rétention en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que la probabilité de capture diminue avec le temps. Les latex se déposeraient dans des zones de moins en moins accessibles et favorables à la rétention. De plus ces expériences confirment les effets de débit et de force ionique observés lors des injections impulsions.

L'interprétation qui est faite de ces expériences à l'aide d'un modèle de transfert moléculaire semble être une direction de recherche qui pourrait s'avérer intéressante. La principale modification à apporter à ce modèle pour l'adapter à notre cas se situe au niveau du transfert interne qui devient un transfert surfacique dans lequel il faudrait introduire un bilan des forces locales. Quoiqu'il en soit, il nous fournit, tel qu'il est, un certain nombre d'informations. On peut ainsi dire que le processus de rétention serait limité, d'une part par le transfert des particules du sein de la solution vers les surfaces collectrices, d'autre part par la 'cinétique' d'adsorption à la surface. On entend par cinétique le processus global faisant passer la particule, d'une zone d'équilibre local située au niveau de la couche limite d'action des forces d'interaction, à la zone d'immobilisation. Près de la surface, la particule se déplace sous l'effet du frottement tangentiel et des minima et maxima locaux d'énergie d'interaction. Elle s'immobilise dans des zones hydrodynamiquement favorables. Nous avons tenté de les visualiser et il semble qu'elles soient situées au niveau des contacts ou pseudo-contacts entre collecteurs.

Enfin, les expériences que nous avons pu faire nous autorisent à penser que la rétention est un processus irréversible dans des conditions physico-chimiques données.

Le champ d'investigation théorique et expérimental reste encore très étendu.

D'un point de vue théorique, une bonne analyse qualitative des résultats expérimentaux nous est procurée par la théorie DLVO. Quantitativement, le problème du choix de la constante de Hamaker subsiste. Il existe encore peu d'éléments quant à la détermination de cette constante dans la littérature. D'autre part, le calcul des énergies d'interaction gagnerait beaucoup à être fait sur une distribution des potentiels de surface, ce qui nous fournirait une distribution des potentiels d'interaction. Ceci permettrait de prendre en compte des minima et maxima locaux d'énergie.

L'interprétation des mesures de courant d'écoulement nécessite quelques améliorations, notamment au niveau du choix du diamètre équivalent. Le diamètre moyen conseillé est le diamètre équivalent en surface.

D'un point de vue expérimental, il serait intéressant par la suite d'étudier le domaine des faibles vitesses - $Pe \rightarrow 1$ -. Pour cela, il serait nécessaire de changer de système de détection, celui choisi devenant alors trop imprécis. La linéarité du processus de rétention en fonction de la longueur de la colonne nécessite d'être vérifiée en effectuant des expériences où seul ce paramètre varie. On pourrait également analyser, d'une part l'influence du facteur de forme des grains de garnissage en prenant, par exemple, de la silice broyée, d'autre part l'influence du rapport des longueurs caractéristiques NR , en modifiant le diamètre de grain. Une étude plus approfondie du domaine des forces ioniques élevées serait également nécessaire. Pour confirmer la présence d'effets d'hydratation, il serait bon d'effectuer des expériences en changeant la nature de l'électrolyte et, en particulier, d'analyser le comportement du système particule/milieu poreux en présence d'un électrolyte 1:2 tel que le chlorure de calcium.

A ce point, on peut conclure que les méthodes expérimentales utilisées sont bien adaptées à l'étude des interactions particules colloïdales/milieu poreux. Nous notons cependant certaines faiblesses.

Les mesures électrophorétiques réalisées sur les particules de latex à l'aide du Malvern Zetasizer II sont reproductibles et fiables. Ce même appareil permet en théorie de faire des mesures de diamètre moyen. En réalité, le corrélateur s'avère peu performant à ce niveau-là. Or, il eût été intéressant de faire des mesures simultanées du potentiel zêta et du diamètre moyen en fonction de la force ionique et du pH. Ceci aurait peut-être permis de décider entre une structure non 'échevelée' et une structure 'échevelée' se dilatant ou se rétractant suivant les conditions physico-chimiques.

La technique de courant d'écoulement semble bien adaptée aux mesures de potentiel de surface de milieu poreux. Le montage pourrait être cependant amélioré notamment en l'isolant de l'extérieur de façon à éviter toute interférence.

Enfin la technique chromatographique d'évaluation de la rétention de particules browniennes au sein d'un milieu poreux est satisfaisante. Le problème principal réside dans le mode de détection de ces particules en sortie de colonne. L'absorption UV n'est pas suffisamment précise lorsqu'il s'agit de détecter de faibles quantités telles que celles mises en jeu dans les injections impulsions. Dans ce cas, des mesures de diffusion lumineuses - sur des appareils du type Malvern 4600 - seraient certainement plus adaptées, si tant est que le corrélateur soit performant. Mais les mesures ne pourraient alors être faites que de façon discontinue.

D'une manière générale, nous dirons que la compréhension des mécanismes de déposition de particules colloïdales lors du passage de celles-ci dans un milieu poreux reste incomplète. Elle se heurte notamment aux problèmes de caractérisation physico-chimique des surfaces mises en contact, d'une connaissance encore mal maîtrisée des

forces d'interaction colloïdales et d'une complexité certaine des conditions hydrodynamiques mises en jeu alors.

Quoi qu'il en soit, les expériences que nous avons réalisées au cours de ce travail nous ont fourni un certain nombre d'informations utiles pour d'éventuelles investigations futures, tant théoriques qu'expérimentales. Nos résultats expérimentaux nous ont permis, entre autres choses, d'établir une échelle d'importance des paramètres considérés. Ils nous indiquent également que la rétention des latex au sein d'un lit de billes de verre est le résultat d'un couplage entre les effets hydrodynamiques et les effets dus aux forces d'interaction colloïdales.

Comme on le voit, le problème du passage et de la rétention des particules colloïdales dans un milieu poreux présente un champ d'investigation fort vaste. Notre travail n'est qu'une modeste contribution à l'exploration de celui-ci, mais certains résultats obtenus peuvent donner lieu à des pistes de recherche intéressantes.

NOMENCLATURE

- NOMENCLATURE -

A	Constante de Hamaker	J
a	Aire spécifique	m ⁻¹
ac	Rayon d'un collecteur sphérique	m
Ad	Nombre d'adhésion - II, p 29 -	-
ap	Rayon d'une particule	m
As	Paramètre fonction de la porosité du garnissage - Happel, [2-18] -	-
B	Paramètre adimensionnel fonction du nombre d'adhésion - Rajagopalan et al., [2-37] -	-
Be	Paramètre adimensionnel - Pfeffer et Happel, [2-33] -	-
C	Concentration de particules sorties	mg l ⁻¹
c	Concentration de particules en suspension	mg.l ⁻¹
c*	Concentration de particules à l'interface liquide/solide, côté liq.	mg.l ⁻¹
C ₃ , C ₄	Fonctions de correction de potentiel zeta	-
ci	Concentration de l'ion i	mol.l ⁻¹
C _k	Concentration en particules dans le réacteur de rang k	mg.l ⁻¹
Co	Concentration de particules entrées	mg l ⁻¹
c _s	Concentration de particules adsorbées	mg.l ⁻¹
C _T	Capacité totale de double couche - [2-3] -	F
D _⊥	Composante perpendiculaire du coefficient de diffusion d'une particule proche d'un obstacle	m ² .s ⁻¹
D	Diamètre de tube	m
d	Distance d'interaction d'une particule proche d'un obstacle	m m ² .s ⁻¹
D _A	Coefficient de dispersion axiale - [5-9] -	m ² s ⁻¹
D _b	Coefficient de diffusion brownienne - [5-15] -	m ² .s ⁻¹
D _e	Coefficient de diffusion apparent	m ² s ⁻¹
D _m	Coefficient de diffusion moléculaire	m ² s ⁻¹
D _r	Coefficient de diffusion brownienne de rotation	s ⁻¹
d _g	Diamètre de grain de garnissage supposé sphérique	m
d _{IHP}	Distance à la surface du plan interne de Helmholtz	m
D _I	Nombre de force spécifique - II, p 29 -	-
d _{OHP}	Distance à la surface du plan externe de Helmholtz	m
ΔP	Perte de charge le long d'un tube	Pa
d _p	Diamètre de particule	m

$D_{ }$	Composante parallèle du coefficient de diffusion	
D_{∞}	Coefficient de diffusion d'une particule loin d'un l'obstacle	$m^2.s^{-1}$
E	Champ électrique	$V.m^{-1}$
e	Charge de l'électron = $1,6.10^{-10}$	C
f	Fonction de correction de Henry - fig.4-2 -	-
F_D	Drag force	N
F_{DC}, F_{dl}	Force d'interaction de double couche - [2-11] -	N
F_e	Force électrostatique	N
F_{hm}	Force de frottement due au mouvement d'un fluide en présence d'un obstacle et d'une particule.- [2-26] -	N
F_{hr}	Force de frottement due à la rotation d'une particule dans un fluide stationnaire en présence d'un obstacle.- [2-25] -	N
F_{ht}	Force de frottement due à la translation d'une particule dans un fluide stationnaire en présence d'un obstacle.- [2-24] -	N
F_i	Facteurs de correction hydrodynamiques - $i = 1,2,3$ et 4. - fig 2-9 -	-
F_l	Lift force	N
f_{θ}^f	Fonctions de correction dépendant de la distance d'interaction	-
f_r^m, f_{θ}^m	Fonctions de correction dépendant de la distance d'interaction	-
f_r^t, f_{θ}^t	Fonctions de correction dépendant de la distance d'interaction	-
$F_{st\perp}$	Composante perpendiculaire de la force de frottement	N
F_{st}	Force de frottement - [2-23] -	N
$F_{st }$	Composante parallèle de la force de frottement	N
F_{VDW}, F_{ad}	Force d'interaction de Van der Waals - [2-6] -	N
g	Accélération de la pesanteur = 9,81	$m.s^{-2}$
h	Distance d'interaction	m
h_k	Constante de Kozeny $\cong 4,5$ pour des sphères	-
I	Force ionique - [2-2] -	$mol.l^{-1}$
$I_{cond}, I_c + i_c$	Courant de conduction - [4-7] -	A
I_{conv}	Courant de convection - [4-6] -	A
i_o	Courant d'échange ionique - interface liquide/solide -	$A.cm^{-2}$
J	Nombre de mélangeurs en cascade	-
J_l	Flux longitudinal de particules	$mg.m^2.s^{-1}$
K	Constante de l'équilibre d'adsorption - [5-28] -	$l.mg^{-1}$
k	Constante de Boltzmann = $1,38.10^{-23}$	$J.K^{-1}$
k	Perméabilité d'un milieu poreux	m^2
K_a	Constante cinétique d'une réaction irréversible du 1 ^{er} ordre - [2-49] -	$m.s^{-1}$
K_a^*	Constante cinétique adimensionnelle	-

km	Coefficient de transfert de masse	m.s ⁻¹
K _R	Constante cinétique de désorption - [2-53] -	m.s ⁻¹
K _S	Constante cinétique d'adsorption - [2-53] -	m.s ⁻¹
L	Longueur de tube ou de colonne	m
N	Quantité de particules sorties	mg
n	Normalité d'un électrolyte donné	mol.l ⁻¹
N _{DC}	Epaisseur de double couche - II, p 29 -	-
N _G	Nombre de gravité - II, p 29 -	-
N _{Lo}	Nombre de London - Van der Waals - II, p 29 -	-
No	Quantité de particules entrées	mg
N _R	Rapport des longueurs caractéristiques - II, p 29 -	-
P	Critère homogène à un Peclet - [5-11] -	-
Pe	Nombres de Peclet rapportés au diamètre de grain - II, p 29 -	-
Pe _A	Nombre de Peclet axial - [5-8] -	-
Pe _R	Nombres de Peclet de rotation	-
Q	Charge électrique	C
q*	Concentration de particules à l'interface liquide/solide, côté sol.	mg.g ⁻¹
Q _e	Débit d'entrée de la suspension	m ³ .s ⁻¹
q _m	Quantité maximale adsorbable	mg.g ⁻¹
Q _R	Terme d'immobilisation	mg.l ⁻¹ .s ⁻¹
Q _S	Terme de désorption	mg.l ⁻¹ .s ⁻¹
\bar{q}	Concentration moyenne de particules adsorbées	mg.g ⁻¹
R	Résistance totale de la colonne	Ω
r	Coordonnée radiale à partir du centre du collecteur	m
r	Résistance du multimètre	Ω
Re	Nombre de Reynolds rapporté au diamètre de grain - II, p 29 -	-
r _p	Rayon de pore	m
R _S	Contribution de la solution à la résistance globale de la colonne de courant d'écoulement - [4-13] -	Ω
rt	Rayon de tube capillaire - [4-9] -	m
Sc	Nombre de Schmidt - II, p 29 -	-
Sh	Nombre de Sherwood - [2-32] -	-
Sh _{nr}	Nombre de Sherwood dans des conditions non répulsives - [2-38] -	-
Sh _{ph}	Nombre de Sherwood obtenu par la corrélation de Pfeffer et Happel	-
Sh _R	Nombre de Sherwood dans des conditions répulsives - [2-37] -	-
T	Température absolue	K
tr	Temps de rétention	mn
\bar{t}_s	Temps de séjour moyen	mn ou -

u	Vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
ue	Mobilité électrophorétique - [4-1] et [4-2]-	$m^2.s^{-1}.V^{-1}$
u_i	Vitesse intersticielle	$m.s^{-1}$
$u_{\theta}, u_{ }$	Composante tangentielle, parallèle de la vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
u_r, u_{\perp}	Composante radiale, perpendiculaire de la vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
u_{∞}	Vitesse du fluide lorsque $r \gg a_c$	$m.s^{-1}$
v_{\perp}	Composante perpendiculaire de la vitesse de la particule	$m.s^{-1}$
v	Vitesse de la particule	$m.s^{-1}$
V_B	Potentiel d'interaction dû à la répulsion de Born - [2-13] -	J ou kT
V_{DC}	Potentiel d'interaction de double couche - [2-9] et [2-10] -	J ou kT
v_p, V_p	Volume poreux = $V_{total} \cdot \text{porosité}$	m^3
V_R	Volume de réacteur	m^3
V_T	Potentiel d'interaction global - [2-12] -	J ou kT
V_{Tmax}	Maximum de l'énergie d'interaction	J ou kT
V_{tmin1}	Minimum primaire de l'énergie d'interaction	J ou kT
V_{tmin2}	Minimum secondaire de l'énergie d'interaction	J ou kT
V_{VDW}	Potentiel d'interaction dû à la force de Van der Waals - [2-5] -	J ou kT
$v_{ }$	Composante parallèle de la vitesse de la particule	$m.s^{-1}$
x	Paramètre indiquant une distance	m
y	Distance d'interaction	m
z, z_i	valences ioniques	-
Z_3, Z_4	Fonctions de correction de potentiel zeta - fig. 4-4 -	-

Lettres grecques.

α	Nombre de Frössling $\cong 0,6$	-
β	Paramètre adimensionnel - Nelson et Galloway , -[2-36] -	-
δ	Distance d'interaction où l'on a le minimum primaire	m
δ_D	Epaisseur de la couche limite de diffusion	m
δ_F	Epaisseur de la couche limite d'action des forces d'interaction	m
ϵ	Porosité	-
ϵ_m	Permittivité du milieu = $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$	$F.m^{-1}$
ϵ_0	Permittivité du vide	$F.m^{-1}$
ϵ_r	Permittivité relative d'un milieu	-
γ	Paramètre tel que $\gamma^3 = 1 - \epsilon$	-

$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	s^{-1}
γ_i	Paramètres fonction du potentiel zeta - $i=1,2$; [2-9] -	-
η	Efficacité de collision - [2-39] -	-
η'	Contribution de l'interception et de la gravité et des forces de VDW à l'efficacité de collision - [2-41] -	-
η_D	Contribution de la diffusion à l'efficacité de collision - [2-50] -	-
κ	Longueur réciproque de Debye et Hückel - [2-2] -	m^{-1}
λ	Coefficient de filtration - [2-40] -	m^{-1}
Λ^o	Conductance équivalente de l'électrolyte	$\Omega^{-1}.m^2.mol^{-1}$
λ_o	Coefficient de filtration dans des conditions initiales	m^{-1}
λ^o	Conductivité du milieu - [4-12] -	$\Omega^{-1}.m^{-1}$
λ^o_+, Λ^o_+	Conductance spécifique d'un cation donné	$\Omega^{-1}.m^2.mol^{-1}$
λ^o_-, Λ^o_-	Conductance spécifique d'un anion donné	$\Omega^{-1}.m^2.mol^{-1}$
λ_s	conductance spécifique de surface	$\Omega^{-1}.m^{-2}$
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ν_+	Valence d'un cation donné	-
ν_-	Valence d'un anion donné	-
θ	angle indiquant la position d'une particule proche d'un collecteur sphérique par rapport à la direction du flux	rad
ρ, ρ_f	Masse volumique du fluide	$kg.m^{-3}$
ρ_a	Masse volumique apparente du support	$kg.m^{-3}$
ρ_p	Masse volumique de la particule	$kg.m^{-3}$
σ, σ_e	Densités de charge de surface correspondant au potentiel zeta [4-4]	$\mu C.cm^{-2}$
σ^2	Variance d'une distribution	mn^2 ou -
σ_β	Densité de charge au niveau du plan de Helmholtz interne	$\mu C.cm^{-2}$
σ_c	Diamètre de collision	$\overset{o}{A}$
σ_δ	Densité de charge au niveau du plan de Helmholtz externe	$\mu C.cm^{-2}$
σ_o	Densité de charge de surface	$\mu C.cm^{-2}$
τ	Temps de passage - [5-6] -	mn ou -
τ_c	Temps de collision - [2-8] -	s
τ_σ	Temps caractéristique d'échange- [2-7] -	s
Ω	Section du lit poreux	m^2
ω	Vitesse de rotation de la particule	s^{-1}
ξ	Paramètre adimensionnel - Rajagopalan et al. , [2-50] -	-
$\Psi(r,\theta)$	Fonction de courant	$m^3.s^{-1}$
$\Psi(x)$	Potentiel électrique à la distance x de la surface	V
Ψ_β	Potentiel électrique au niveau du plan de Helmholtz interne	V

Ψ_{δ}	Potentiel électrique au niveau du plan de Helmholtz externe	V
Ψ_0	Potentiel électrique à la surface	V
ζ, ζ_i	Potentiel zeta - i = 1,2 -	V
$\bar{\zeta}$	Potentiel zeta adimensionnel	-
μ	Viscosité dynamique de la suspension	Pa.s
μ'_n	Moment centré d'ordre n - [5-3] -	mn^n ou -
μ_n	Moment d'ordre n - [5-2] -	mn^n ou -

BIBLIOGRAPHIE

- **BIBLIOGRAPHIE** -

ADAMCZYK, Z., DABROS, T., CZARNECKI, J. et VAN DE VEN, T.G.M., Particle Transfer to Solid Surfaces, Adv. in Colloid Interface Sci., Vol. 19, p 183 - 252, 1983.

ALLEN T., Particle size measurement, Powder Technologies Series ed. by B. Scarlett, 3rd edition, Chapman and Hall, London, 1981.

ARIS, R., Elementary Chemical Reactor Analysis, Prentice Hall, 1969.

ASHER, M., BELLON-FONTAINE, M.N., CAPDEVILLA, C. et CORRIEU, G., A thermodynamic model to predict Phanerochaete Chrysosporium INA-12 adhesion to various carriers in relation to lignin peroxidase production, Biotech. and Bioeng., Vol.35, p 477-482, 1990.

BEAR, J., Dynamics of fluids in porous media, Environmental Science series, American Elsevier, 1972.

BELLON-FONTAINE, M.N., MOZES, N., VAN DER MEI, H.C., SJOLLEMA, J., CERF, O. ROUXHET, P.G. et BUSSHER, H.J., Cell Biophysics, Vol.17, p 93-106, 1990.

BOCKRIS, J.O'M. et REDDY, A.K.N., Modern Electrochemistry, Vol.2, Plenum/Rosetta Edition, 1970.

BOWEN B.D. et EPSTEIN J.N., Journal of Colloid and Interface Science, Vol.72, p 81, 1979.

BRENNER, H., The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface, Chem. Eng.Sci., Vol.18, p. 242-251, 1961.

CECIL,R., Model system for hydrophobic interactions, Nature, Vol.214, No.5086, p 369-370, 1967.

CHAPMAN, D.L., A contribution to the theory of electrocapillarity, Phil.Mag., Vol.25, p 475-481, 1913.

CHARI, K. et RAJAGOPALAN, R., Deposition of colloidal particles in stagnation - point flow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, Vol.81, p 1345-1366, 1985.

CHARI, K. et RAJAGOPALAN, R., Transport of colloidal particles over energy barriers, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.107, No.1, p 278-282, 1985.

CHAUVETEAU, G. et SORBIE, K.S., Mobility control by polymers. Chapter 2 in *Basic Concepts in Oil Recovery Processes*, ed. Baviere M., *Critical Reports on Applied Chemistry*, SCI, Elsevier, 1992.

CHAUVETEAU, G., Rodlike Polymer Solution Flow through Fine Pores : Influence of Pore Size on Rheological Behavior, *Journal of Rheology*, Vol.26, No.2, p 111-142, 1982.

CHENEVIÈRE, P., Méthodologie d' étude du transport transitoire de suspensions dans les milieux poreux - Application à la récupération améliorée des hydrocarbures par voie microbienne. Thèse de docteur ingénieur, I.N.P.L., Nancy, 10 Nov. 1989.

CHI TIEN et PAYATAKES, A.C., Advances in deep bed filtration, *AIChE. J.*, Vol.25, No. 5, p737 - 759, Sept. 1979.

CHRISTENSON, H.K., Non-DLVO forces between surfaces - Solvation, Hydration and Capillary effects, *J. Dispersion Science and Technology*, Vol.9, No.2, p171 - 206, 1988.

CHUE, K.T., Dynamique de l'électroadsorption-désorption en lit fixe- application à la séparation du nitrophénol sur charbon actif, Thèse I.N.P.L., Nancy, 14 février 1991.

CLAESSON, P.M., Experimental evidence for repulsive and attractive forces not accounted for by conventional DLVO theory, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, Vol.74, p 48 - 54, 1987.

CLINT, G.E., CLINT, J.H., CORKIL, J.M. et WALKER, T., Deposition of latex particles on to a planar surface, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.78, No. 1, p 121 - 132, Jul. 1973.

COOKSON, J.T., Removal of submicron particles in packed beds, *Environmental Science and Technology*, Vol4, No. 2, p 128-134, 1970.

DABROS, T. et VAN DE VEN, T. G. M., A direct method for studying particle deposition onto solid surfaces, *Colloid & Polymer Sci.*, Vol.261, p 694-707, 1983.

DAHNEKE, B., Kinetic theory of the escape of particles from surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.50, No. 1, p 89 - 107, Jan.1975.

DAHNEKE, B., Resuspension of particles, *J. Colloid Interfac Sci.*, Vol.50, No. 1, p 194 - 196, 1975.

DAHNEKE, B., The influence of viscous interaction on the diffusional deposition of particles, *The Can. J. Chem. Eng.*, Vol.54, p 26 - 32, Feb.1976.

ELIMELECH, M., Indirect evidence for hydration forces in the deposition of polystyrene latex colloids on glass surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 86, No.9, p 1623 - 1624, 1990.

ELIMELECH, M., The effect of particle size on the kinetics of deposition of brownian particles in porous media, Ph.D., The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, 1989.

EVERETT, D.H., Basic principles of colloid science, Royal Society of Chemistry, 1989.

FITZPATRICK, J.A. et SPIELMAN, L.A., Filtration of aqueous latex suspensions through bed of glass spheres, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.43, No. 2, p 350 - 369, 1973.

FURUSAWA, K., Preparation of surfactant-free polystyrene latices with high surface charge and electrical double-layer on their surfaces, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 55, No. 1, p 48 - 51, 1982.

GOLDMAN, A.J., COX, R.G. et BRENNER, H., Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - I : Motion through a quiescent fluid, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.22, p. 637-651, 1967.

GOLDMAN, A.J., COX, R.G. et BRENNER, H., Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - II : Couette flow, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.22, p. 653-660, 1967.

GOREN, S.L. et O'NEILL, M.E., On the hydrodynamic resistance to a particle of a dilute suspension when in the neighbourhood of a large obstacle, *Chem. Eng.Sci.*, Vol.26, p. 325-338, 1971.

GOUY G, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys.*, Vol.9, p 457-, 1910.

GRAHAM, D.C., *Chem. Revs*, Vol. 41, p 441, 1947.

GREGORY, J., Interaction of unequal double layers at constant charge, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 51, No. 1, p 44 - 51, Avril 1975.

GREGORY, J., Physical aspects of particle aggregation and adhesion, *Dental Plaque and Surface interaction*, p 7 - 29, 1976.

GREGORY, J., The effect of cationic polymer on the colloidal stability of latex particles, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 55, No.1, Avril 1976.

GREGORY, J., Fundamentals of flocculation, *Critical Reviews in Environmental Control*, Vol.3, p 185-230, 1989.

GRINDROD, P., BROWN, R.C. et GEALY, N.D., *Colloid migration and disposal media : a modelling technique*, Intera Information Technologies, 1992.

HAMAKER, H.C., The London-Van der Waals attraction between spherical particles, *Physica IV*, No. 10, p 1058 - 1072, Nov. 1937.

HAPPEL J., Viscous flow in multiparticle systems : Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol.4, p 197-201, 1958.

HENRY, D.C., The cataphoresis of suspended particles, part I : The equation of cataphoresis, *Proc.Roy.Soc.London, ser.A*, Vol.133, p 106-140, 1931.

HIEMENZ, P.C., *Principles of colloid and surface chemistry*, Marcel Dekker, 1986.

HIRTZEL, C.S. et RAJAGOPALAN, R., *Colloidal phenomena, advanced topics*, Noyces Publications, U.S.A, 1985.

HLAVACEK, M., Contribution à l'étude de la filtration des colloïdes sur membrane, avec une attention particulière pour la charge électrique des particules, Thèse de docteur ingénieur, I.N.P.L., Nancy, 20 Déc. 1990.

HOGG, R., HEALY, T.W. et FUERSTENAU, D.W., Mutual Coagulation of Colloidal Dispersion, *Trans.Faraday Soc.*, Vol.62, p 1638-1651, 1966.

HUBBE, M.A., *Colloids and Surfaces*, Vol.12, p 151, 1984.

HULL, M. et KITCHENER, J.A., Interaction of spherical colloidal particles with planar surfaces, *Trans. Farad. Soc.*, Vol. 65, p 3093 - 3104, 1969.

HUNTER, R.J., *Zeta potential in colloid science*, Academic press, 1981.

HUNTER, R.J. et WRIGHT, H.J.L., The dependence of electrokinetic potential on concentration of electrolyte, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 37, No. 3, p 564 - 580, 1971.

ISRAELACHVILI J.N., Measurement of hydration forces between macroscopic surfaces, *Chemica Scripta*, Vol. 25, p 7-14, 1985.

ISRAELACHVILI, J.N. et ADAMS, G.E., Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.I*, Vol.74, p 975 -1000, 1978.

JAMES, R.O. et PARKS, G.A., Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties, *Surface and colloid science*, ed. by MATIJEVIC, E., Vol.12, 1981.

JIA X. and WILLIAMS R.A., Particle deposition at a charged solid/liquid interface, *Chem. Eng.Comm.*, Vol.91, p 127 - 198, 1990.

KHILAR, K.C. et FOGLER, H.S., Colloidally induced fines migration in porous media, *Reviews in Chem. Eng.*, Vol. 4, No. 1 & 2, p 41 - 109, 1987.

KOLAKOWSKI, J.E. et MATIJEVIC, E., Particle adhesion and removal in model systems, part 1-monodispersed chromium hydroxide on glass, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, Vol.75, p 65-78, 1979.

KRUYT, H.R.- Ed.-, *Colloid Science - Vol. I, Irreversible systems*, Elsevier, 1952.

KUO, R.J. et MATIJEVIC, E., Particle adhesion and removal in model systems, part 2-monodispersed chromium hydroxide on steel, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, Vol.75, p 2014-2326, 1979.

KUO, R.J. et MATIJEVIC, E., Particle adhesion and removal in model systems, part 3-monodispersed ferric oxide on steel, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.78, No. 2, p 407-421, 1980.

LEITZELEMENT, M., Le passage et la rétention des particules colloïdales dans les milieux poreux. Thèse de docteur ingénieur, I.N.P.L., Nancy, 18 Juin 1984.

LEVICH V.G., Physicochemical hydrodynamics, Prentice Hall, New Jersey, (1962).

LIGHTHILL, M.J., Contributions to the Theory of Heat Transfer through a Laminar Boundary Layer, *Proc.Roy.Soc.*, Vol.A202, p 359, 1950.

LOEB, A.L., WIERSEMA, P.H. et OVERBEEK, J.Th.G., The electrical Double Layer around a Spherical Colloid Particle, MIT Press, Cambridge, Massachusets, 1961.

MARSHALL C.E. and KITCHENER J.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.22, p 342, (1966).

MC DOWELL - BOYER, L.M. et HUNT, J.R., SITAR, N., Particles transport through porous media, *Water resources research*, Vol. 22, No. 13, p 1901 - 1021, 1986.

MIDMORE, B.R. et HUNTER, R.J., The effect of electrolyte concentration and co-ion type on the zeta potential of polystyrene latices, *J.Colloid Interface Sci.*, Vol.122, No.2, p 521 - 529, 1988.

MIDOUX, N., Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique, *Technique et Documentation*, Lavoisier, 1985.

MODI, H.J. et FUERSTENAU, Streaming potential studies on corundum in aqueous solutions of inorganic electrolytes, *J.Phys.Chem.*, Vol.p.640 - 643, 1957.

NELSON, P.A. et GALLOWAY, T.R., Particle-to-fluid heat and mass transfer in dense systems of fine particles, *Chem.Eng.Sci.*, Vol.30, p 1-6, 1975.

O'BRIEN, R.W. et WHITE, L.R., Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, Vol. 11, p 1607 - 1626, 1978.

OTTEWILL, R.H. et SHAW, J.N., Electrophoretic studies on polystyrene latices, *J. Electroanal. Chem.*, Vol.37, p 133 - 142, 1972.

OTTEWILL, R.H. et SHAW, J.N., Relaxation effects in the electrophoresis of disperse systems, *Nature*, Vol.208, p 681 - 682, 1965.

OVERBEEK, J.Th.G., in *Colloid Science, Vol. I, Irreversible systems*, Edited by KRUYT, H.R., Elsevier, 1952.

PARKS, G.A. et DE BRUYN, P.L., The zero point of charge of oxides, *J. Phys. Chem.*, Vol.66, p.967 - 972, 1962.

PASHLEY, R. M. et ISRAELACHVILI, J.N., DLVO and Hydration forces between mica surfaces in Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} chloride solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.97, No. 2, p 446 - 455, 1984.

PAYATAKES, A.C., PARK, H.Y. et PETRIE, J., A visual study of particle deposition and reentrainment during depth filtration of hydrosols with a polyelectrolyte, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.36, p 1319-1335, 1981.

PERRY, R.H., CHILTON, C.H. et KIRKPATRICK, S.D., *Chemical Engineers Handbook*, ed. J.H. Perry, fourth edition, Mc Graw Hill, 1963.

PFANKUCH, H.O., Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux, *Rev. Inst. Fr. Petrol.*, Vol.18, No.2, p 215-270, 1963.

PFEFFER R. and HAPPEL J, An analytical study of heat and mass transfer in multiparticle systems at low Reynolds numbers, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol.10, 605-661, 1964.

PRIEVE, D.C. et RUCKENSTEIN, E., Effect of London forces upon the rate of deposition of brownian particles, *A.I.Ch.E. J.*, Vol. 20, No. 6, p 1178 - 1187, 1974.

RAJAGOPALAN, R. et CHI TIEN, The Theory of deep-bed filtration, *Progress in Filtration and Separation - VI*, ed. R.J. Wakeman, Elsevier, 1979.

RAJAGOPALAN, R. et CHU, R.Q., Dynamics of adsorption of colloidal particles in packed beds, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 86, No. 2, p 299 - 317, 1982.

RAJAGOPALAN, R. et KARIS, T. E., Effect of electrokinetics on the removal of colloidal particles from liquids, A.I.Ch.E. Symp.Series Water-1978, Vol. 75, No. 190, p 73 - 81, 1979.

RAJAGOPALAN, R. et KIM, J.S., Adsorption of brownian particles in the presence of potential barriers : effect of different modes of D. L. interaction, J Colloid Interface Sci., Vol. 83, No. 2, p 428 - 448, 1981.

RANZ, W.E., Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds, Chem.Eng.Prog., Vol.48, p 247-253, 1952.

RUCKENSTEIN, E. et LESINS, V., Biotechnology report protein separation by potential barrier chromatography, Biotechnology and bioengineering, Vol. 28, p 432 - 451, 1986.

RUCKENSTEIN, E. et PRIEVE, D.C., Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation, A.I.Ch.E. J., Vol. 22, No. 2, p 276 - 283, 1976.

RUCKENSTEIN, E. et PRIEVE, D.C., On reversible adsorption of hydrosols and reeptization, A.I.Ch.E. J., Vol. 22, No. 6, p 1144 - 1147, 1976.

RUCKENSTEIN, E. et PRIEVE, D.C., Rate of deposition of brownian particles under the action of London and Double - Layer forces, J.Chem.Soc.Faraday Trans.II, Vol.69, p 1522 - 1536, 1973.

SMOLUCHOWSKI M.,Versuc einer matematischen Theorie der Koagulationskinetic kolloider Lösungen.,Z. Physik. Chem., Vol. 92, p129-141, (1917).

SPIELMAN, L.A. et FITZPATRICK, J.A., Theory for Particle Collection under London and Gravity Forces, J. Colloid Interface Sci., Vol.42, No. 3, p 607 - 623, 1973.

SPIELMAN, L.A. et FRIEDLANDER, S.K., Role of Electrical Double Layer in Particle Deposition by Convective Diffusion, J. Colloid Interface Sci., Vol.46, No.1, p 22-31, 1974.

STERN O, Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, Zeitschrift für Elektrochemie, Vol.30, p 508-516, 1924.

STONE-MASUI, J. et WATILLON, A., Characterization of surface charge on polystyrene latices, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.52, No.3, p 479 - 503, Sept. 1975.

THOMAS, F., Mécanismes de rétention à l'interface alumine-solution poreuse, Thèse, Université de Nancy I, 1987.

TYN, M.T. et GUSEK, T.W., Prediction of Diffusion Coefficients of Proteins, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.35, p 327-338, 1990.

VAN DE VEN, T.G.M., *Colloidal Hydrodynamics*, Academic Press, 1989.

VAN DEN HUL, H.J. et VANDERHOFF, J.W., *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.28, p 336, 1968.

VAN DER PUT, A.G. et BIJSTERBOSCH, B.H., Electrokinetic measurements on concentrated polystyrene dispersions and their theoretical interpretation, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.92, No.2, p 499 - 507, 1983.

VAN DER PUT, A.G. et BIJSTERBOSCH, B.H., The effect of various forms of polarization on experimental procedures for the measurement of electrokinetic properties of porous systems. Application to polystyrene plugs., *Acta Polymerica*, Vol.32, p 311 - 317, 1981.

VANDERHOFF, J.W., VAN DEN HUL, H.J., TAUSK, R.J.M. et OVERBEEK, J.T.H.G., The preparation of monodisperse latexes with well-characterized surfaces, dans l'ouvrage de **GOLDFINGER, G.**, *Clean surfaces : their preparation and characterization of interfacial studies*, **DEKKER, M.**, Ed., p 15 - 43, 1970.

VERNHET, A., BELLON-FONTAINE, M.N. et DOREN, A., A comparison of different methods for zeta potential of solid surfaces : microelectrophoresis, streaming potential and modified microelectrophoresis, poster présenté au 7^{ième} congrès international en science des colloïdes et des surfaces, Compiègne, 1991.

VILLERMAUX, J., Génie de la réaction chimique , conception et fonctionnement des réacteurs, *Technique et Documentation*, Lavoisier, 1982.

WEN, C.Y. et FAN, L.T., *Models for flow systems and chemical reactors*, Dekker, 1975.

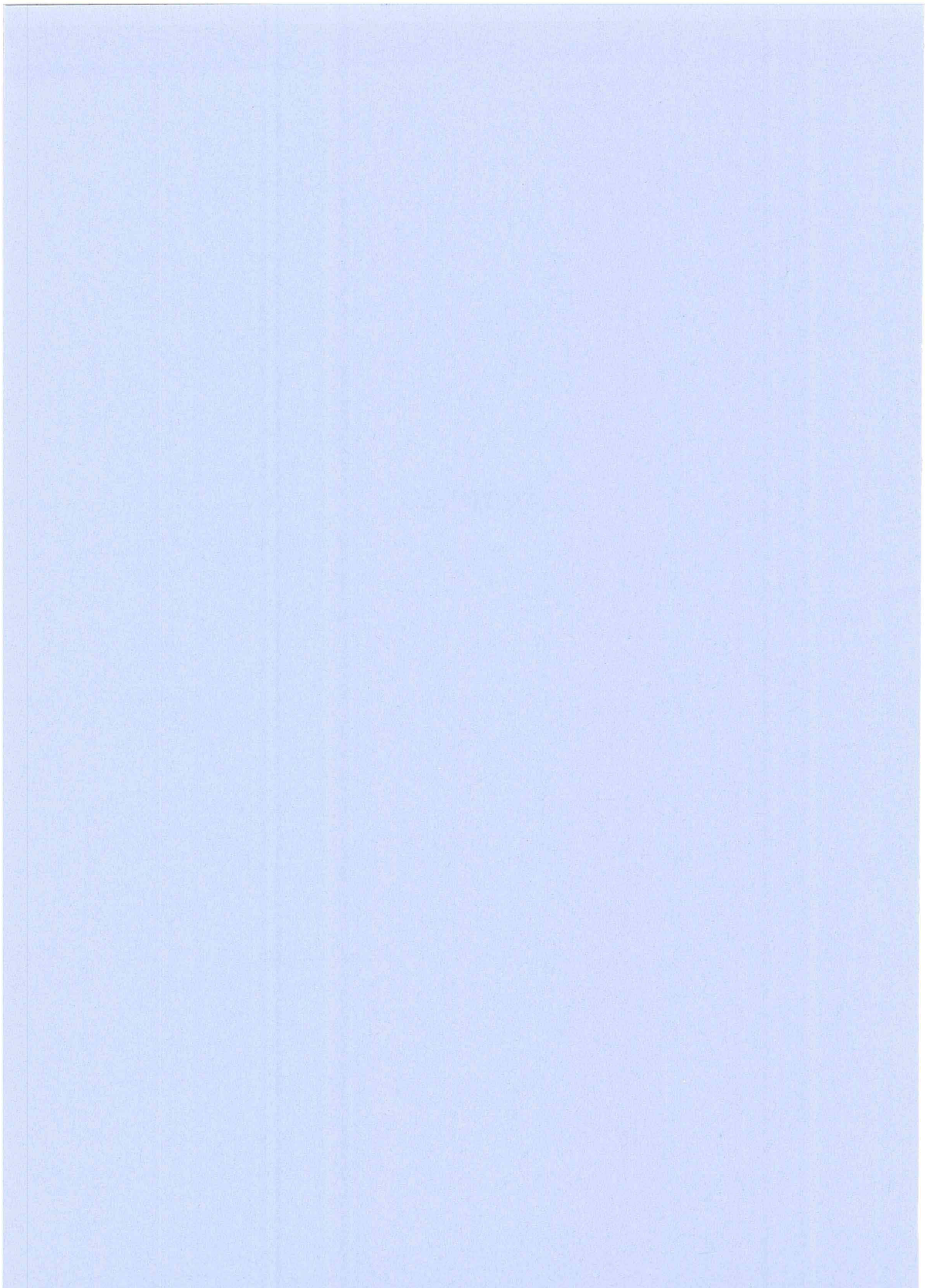
WIESE, G.R. et HEALY, T.W., Trans.Faraday Soc., Vol.66, No.566, p 490-499, 1970.

WNEK W.J., GIDASPOW D. and WASAN D.T., The role of colloid chemistry in modeling deep bed liquid filtration, Chemical Engineering Science, Vol.30, p 1035-1047, 1975.

YAO K.M., Influence of suspended particle size on the transport aspect of water filtration., Ph. D. Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina, (1968).

YAO, K.M. et HABIBIAN, M.T., O'MELIA, C.R., Water and waste water filtration : Concepts and applications, Env. Sci.Tech., Vol. 5, No. 11, p 1105 - 112, 1971.

ANNEXES



- ANNEXE I -

- Billes de verre : granulométrie et principales caractéristiques
- Grains de carbure de silicium : granulométries

Les différents diamètres cités sur les granulométries sont :

a - Analyses au Mastersizer

- $d_{3,2}$: diamètre de Sauter, diamètre moyen pondéré par la surface des particules :

$$d_{3,2} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2} = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{d_i}} \quad f_i : \text{fréquences, } m_i : \text{masses}$$

- $d_{4,3}$: Moyenne en volume ou en poids :

$$d_{4,3} = \frac{\sum f_i d_i^4}{\sum f_i d_i^3}$$

- $d_{0,1}$; $d_{0,5}$; $d_{0,9}$: diamètres à 10, 50 et 90% de la population totale.

b - Analyses au Coulter Counter

- mean diameter = d_v = diamètre moyen équivalent en volume
- median diameter = diamètre équivalent à 50 % volumique de la population.

Les informations du présent bulletin sont fournies à titre indicatif et ne peuvent en aucun cas, empêcher notre responsabilité ni être considérées comme une admission à mettre en œuvre les produits qui y sont cités sans se préoccuper des divers aspects

2. CARACTERISTIQUES DES MICROPERL® STANDARD

2.1. Principaux types de microbilles

Réf. 1020 granulométrie 106-212 microns	} 80% en poids entre les limites de la fourchette granulométrique
Réf. 50100 granulométrie 53-106 microns	
Réf. 4080 granulométrie 45- 90 microns	
Réf. 090 granulométrie 1- 90 microns	
Réf. 50-40 diamètre moyen 40 microns	
Réf. 50-20 diamètre moyen 20 microns	

(d'autres types granulométriques sont disponibles sur demande)

2.2. Propriétés physiques (verre sodo-calcique)

Point de ramollissement	730° C
Point de recuit	548° C
Coefficient de dilatation	85 x 10 ⁷
Poids spécifique absolu	2.46
Indice de réfraction	1.51 - 1.52
Module de Young	7 x 10 ⁶ bar
Constante diélectrique 1 Mc à 20° C	7.0 - 7.6
Résistivité	10 ⁷ ohms. cm.
Chaleur spécifique moyenne	De 0.18 cal/g /° C. à 20° C. à 0.28 cal/g /° C. à 1.000° C.
Conductivité thermique	De 0.002 cal/sec/cm/° C. à 0° C à 0.0036 cal/sec/cm/° C. à 500° C.
Rigidité diélectrique	4.500 Kv/cm
Dureté-Knoop charge 100 g.	515 kg/mm ²
Moh	6
Rockwell C	47 Rc
Diffusion thermique à t° ambiante	0.005 cm ² /sec.
Résistance chimique 4 heures dans l'eau à 90°	0.05 % Na ₂ O extrait

2.3. Composition chimique (verre sodo-calcique)

SiO ₂	72,00 à 73,00 %
Na ₂ O	13,30 à 14,30 %
K ₂ O	0,20 à 0,60 %
CaO	7,20 à 9,20 %
MgO	3,50 à 4,00 %
Fe ₂ O ₃	0,08 à 0,11 %
Al ₂ O ₃	0,80 à 2,00 %
SO ₃	0,20 à 0,30 %

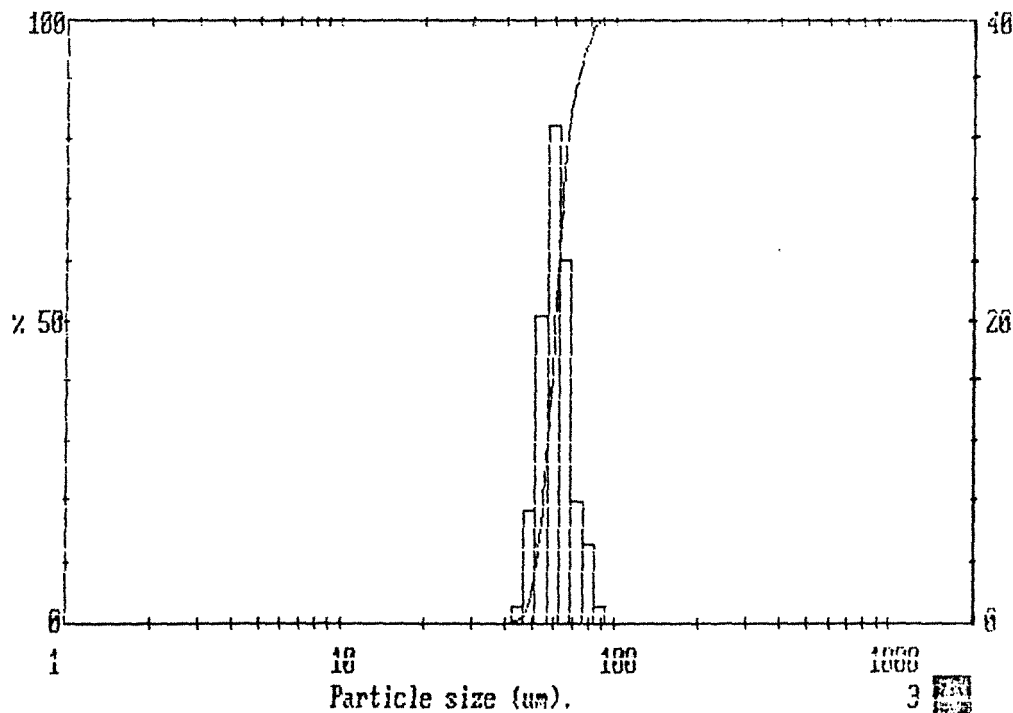
billes de verre 56-63

00000000

3911 std 1#10122#

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
600	100	203	100	68.5	85.9	23.1	0.0	7.82	0.0	2.64	0.0	D(4.3)
544	100	184	100	62.1	61.8	21.0	0.0	7.08	0.0	2.33	0.0	60.8µm
493	100	166	100	56.2	28.9	19.0	0.0	6.42	0.0	2.17	0.0	D(3.2)
446	100	151	100	50.9	8.5	17.2	0.0	5.82	0.0	1.97	0.0	59.70µm
404	100	137	100	46.2	1.1	15.6	0.0	5.27	0.0	1.78	0.0	Div. 0.95
366	100	124	100	41.8	0.0	14.1	0.0	4.77	0.0	1.61	0.0	71.71µm
332	100	112	100	37.9	0.0	12.8	0.0	4.33	0.0	1.46	0.0	Div. 0.11
301	100	102	100	34.3	0.0	11.6	0.0	3.92	0.0	1.32	0.0	51.50µm
273	100	92.1	100	31.1	0.0	10.5	0.0	3.55	0.0	1.20	0.0	Div. 0.51
247	100	83.4	99.0	28.2	0.0	9.52	0.0	3.22	0.0			59.97µm
224	100	75.6	93.9	25.5	0.0	8.63	0.0	2.92	0.0			

Source =	:Sample	Beam length = 2.4 mm	Model indu
Focal length = 300 mm	Residual = 0.985 %	Obscuration = 0.1495	Volume Conc. = 0.1342%
Presentation = std	Volume distribution	Sp.S.A 0.1005 #2/cc.	



COULTER(R) Multisizer AccuComp(R) Rev. 1.10

22:22 Mon Nov 23 1992

BILLE556.#01

Volume Statistics (Geometric) BILLE556.#01

Calculations from 5.31 um to 184.51 um
Volume 100.0 % Count. Corrected: 10764 um
Mean: 59.90 um 95% Conf. Limits: 58.47-61.37 um
Median: 60.68 um Std. Dev.: 0.124
Mean/Median Ratio: 0.987 Variance: 0.015
Mode: 61.29 um Coef. Var.: 3.022 %
Skewness: -4.315e+000 Left skewed
Kurtosis: 4.729e+001 Leptokurtic

% >	10.00	25.00	50.00	75.00	90.00
Size um	65.61	63.34	60.66	57.64	54.16

COULTER (R) Multisizer AccuComp (R) Rev. 1.10

22:17 Thu Nov 17 1992

SIC30.#02

Volume Statistics (Geometric)

SIC30.#02

Calculations from 1.83 um to 63.81 um

Volume	100.0	%	Coinc. Corrected:	2585	
Mean:	31.37	um	95% Conf. Limits:	30.49-32.27	um
Median:	31.43	um	Std. Dev.:	0.145	
Mean/Median Ratio:	0.998		Variance:	0.021	
Mode:	31.25	um	Coef. Var.:	4.201	%
			Skewness:	-1.439e+000	Left skewed
			Kurtosis:	1.622e+001	Leptokurtic

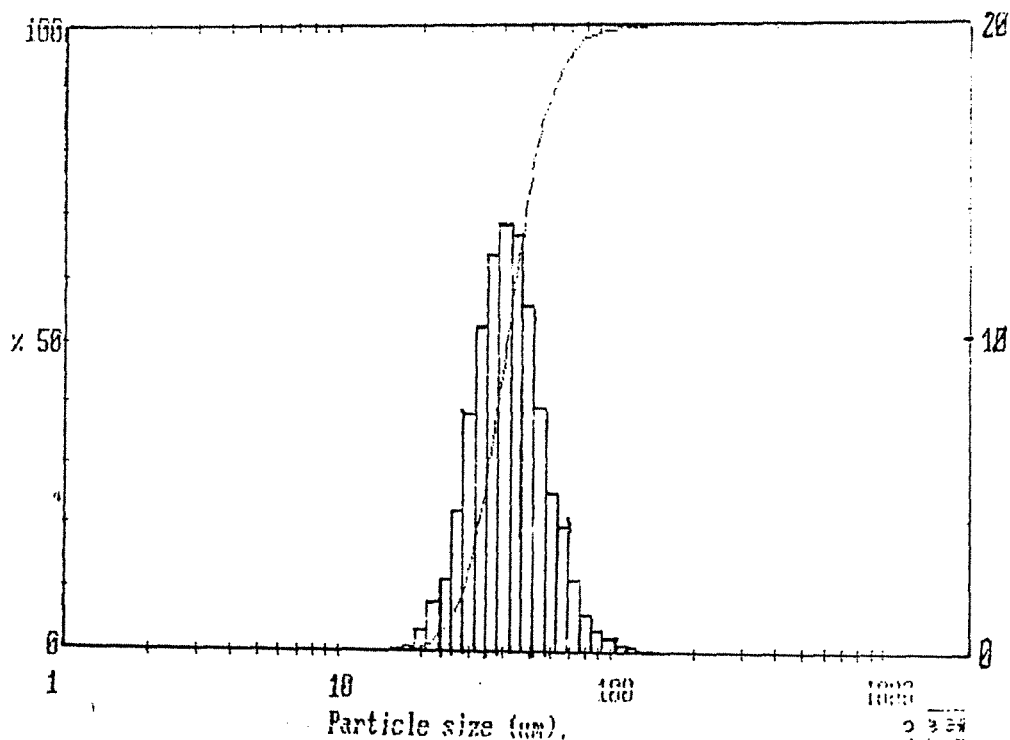
% >	10.00	25.00	50.00	75.00	90.00
Size um	37.07	34.19	31.43	28.91	26.58

SiC 30um

1000000

3911 std lal0122a

High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	High Under Size	High Under %	Span 0.80
600	100	203	100	68.5	94.8	23.1	2.6	7.62	0.0	2.64	0.0	D[4,3]
544	100	184	100	62.1	90.9	21.0	1.0	7.08	0.0	2.33	0.0	43, 26 μm
493	100	166	100	56.2	85.8	19.0	0.3	6.42	0.0	2.17	0.0	
446	100	151	100	50.9	78.1	17.2	0.1	5.82	0.0	1.97	0.0	D[3,2]
404	100	137	99.9	46.2	67.0	15.6	0.1	5.27	0.0	1.78	0.0	39, 32 μm
366	100	124	99.8	41.8	53.7	14.1	0.0	4.77	0.0	1.61	0.0	
332	100	112	99.7	37.9	40.0	12.8	0.0	4.33	0.0	1.46	0.0	D[V, 0.9]
301	100	102	99.4	34.3	27.3	11.6	0.0	3.92	0.0	1.22	0.0	60, 90 μm
273	100	92.1	99.0	31.1	16.9	10.5	0.0	3.55	0.0	1.20	0.0	
247	100	83.4	98.2	28.2	9.3	9.52	0.0	3.22	0.0			D[V, 0.4]
224	100	75.6	97.0	25.5	4.9	8.63	0.0	2.92	0.0			28, 51 μm
Source = Data: sic				Beam length = 2.4 mm				Model indc				
Record No. = 1				Residual = 0.368 %								
Focal length = 300 mm				Obscuration = 0.1699				Volume Cent. = 0.1002%				[V, 0.5]
Presentation = std				Volume distribution				50.5.8 0.1576 μm ³ /cc				40, 73 μm



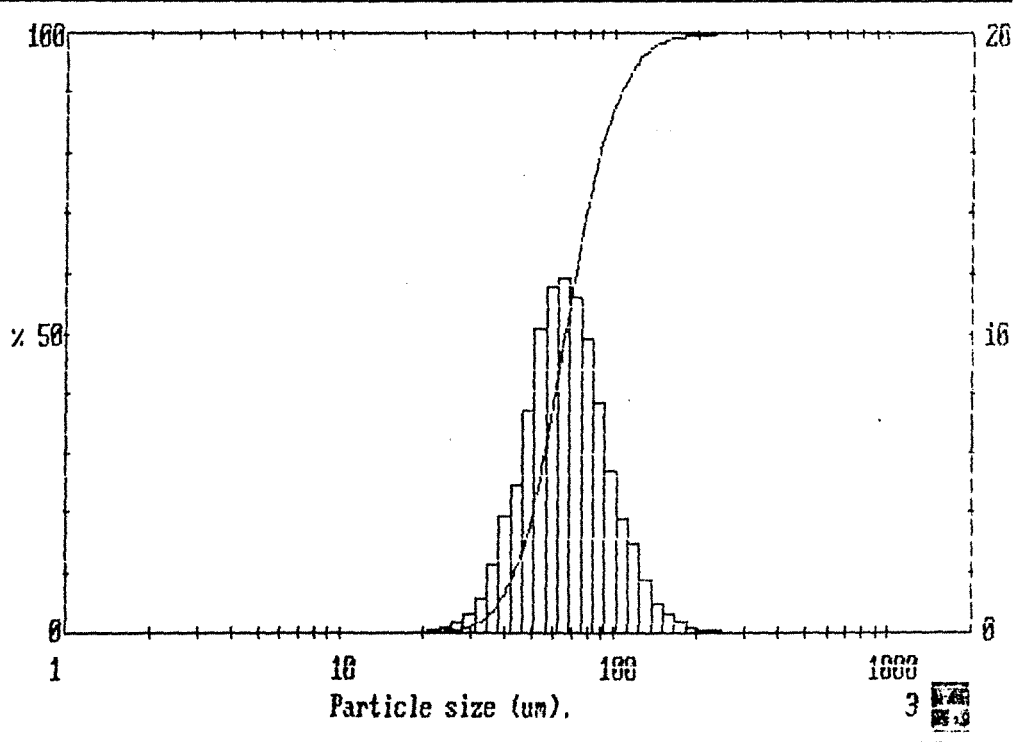
0 3 24
1 4 41

SiC 50

000002064

3911 std l#10122#

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Mean
600	100	203	99.8	68.5	54.8	23.1	0.2	7.82	0.0	2.64	0.0	D14.31
544	100	184	99.6	62.1	42.9	21.0	0.1	7.08	0.0	2.39	0.0	70.93um
493	100	166	99.2	56.2	31.3	19.0	0.0	6.42	0.0	2.17	0.0	
446	100	151	98.6	50.9	21.1	17.2	0.0	5.82	0.0	1.97	0.0	D13.23
404	100	137	97.6	46.2	13.7	15.6	0.0	5.27	0.0	1.78	0.0	62.53um
366	100	124	95.8	41.8	8.7	14.1	0.0	4.77	0.0	1.61	0.0	
332	100	112	92.8	37.9	4.8	12.8	0.0	4.33	0.0	1.46	0.0	D1v. 0.97
301	100	102	89.0	34.3	2.5	11.6	0.0	3.92	0.0	1.32	0.0	104.22um
273	99.9	92.1	83.6	31.1	1.4	10.5	0.0	3.55	0.0	1.20	0.0	
247	99.9	83.4	75.9	28.2	0.7	9.52	0.0	3.22	0.0			D1v. 0.10
224	99.9	75.6	66.1	25.5	0.3	8.63	0.0	2.92	0.0			43.00um
Source =		:Sample		Beam length = 2.4 mm		Model indb						
Focal length = 300 mm		Residual = 0.397 %		Obscuration = 0.1162		Volume Conc. = 0.1069%						D1v. 0.51
Presentation = std		Volume distribution		Sp. S.A 0.0960 m ² /cc.							65.81um	



COULTER (R) Multisizer AccuComp (R) Rev. 1.10

22:36 Mon Nov 23 1971

SIC50.#02

Volume Statistics (Geometric)

SIC50.#02

Calculations from 12.02 um to 141.79 um

Volume	99.60	%	Coinc. Corrected:	0
Mean:	51.32	um	95% Conf. Limits:	48.55-54.25 um
Median:	49.93	um	Std. Dev.:	0.283
Mean/Median Ratio:	1.028		Variance:	0.080
Mode:	50.48	um	Coef. Var.:	7.175 %
			Skewness:	9.388e-001 Right skewed
			Kurtosis:	2.052e+000 Leptokurtic

% >	10.00	25.00	50.00	75.00	90.00
Size um	67.11	38.43	49.93	42.99	37.79

ANNEXE II

- Courant d'écoulement -

- Résultats des mesures de courant d'écoulement effectuées sur les billes de verre -

a - I = 2,25 10⁻³ M

pH	pen­te I/Qe A/(ml/mn)	r , coef. de corrélation	potentiel ζ mV
9,3	8,426	0,9996	-122,2
9	5,284	0,9901	-85,48
8,4	8,527	0,9991	-123,65
6,9	5,597	0,9934	-81,15
6,3	7,253	0,9982	-105,20
5,35	3,109	0,9946	-45,10
4	3,074	0,9986	-44,58
3	-0,765	0,9978	+11,1

b - I = 2,25 10⁻² M

pH	pen­te I/Qe A/(ml/mn)	r , coef. de corrélation	potentiel ζ mV
10,75	4,298	0,9976	-62,32
9,85	6,425	0,9984	-93,16
8	3,8	0,9974	- 55,2
9,2	4,521	0,9956	-65,56
8,9	4,682	0,9966	-67,89
7,7	4,14	0,9953	-60,12
6,25	3,832	0,996	-55,56
5,8	3,835	0,9975	-55,62
5,6	4,05	0,9975	-59
3,05	1,725	0,9612	-25,01

- Résultats des mesures de courant d'écoulement
effectuées sur le carbure de silicium -

a - SiC ; 40,73 μ m

Force ionique I (mol/l)	pH d'entrée	coefficient de correlation (r ²)	pente I/Q (nA.mn/ml)	pente I/Q (A . s /m ³)	potentiel Zéta (mv)
1,00E-04	4,08	0,986	46,06	2,764	69,017
	4,15	0,925	14,55	0,873	21,806
	5,75	1	-134,64	-8,078	-201,73
	7,4	1	-233,66	-14,02	-350,092
1,00E-03	3,03	0,969	82,286	4,937	123,289
	4,06	0,788	7,4673	0,448	11,188
	5,08	0,997	-72,045	-4,323	-107,945
	8,05	1	-193,48	-11,609	-289,89
1,00E-02	3,05	0,94	58,333	3,5	87,4
	4	0,688	-3,095	-0,1857	-4,637
	5,06	0,971	-52,56	-3,154	-78,75
	6,82	0,998	-86,518	-5,191	-129,63
5,00E-02	3,05	0,823	33,944	2,037	50,858
	4,16	0,893	-16,322	-0,979	-24,955
	5,15	0,977	-16,12	-0,967	-24,153
	7,55	0,994	-53,928	-3,236	-80,8

b- SiC ; 64,04 μm

I (M)	pHentrée	r	I/Qe, nA.mn/m	potentiel, mV
1,00E-04	4	-0,9993	-85,286	-182,85
1,00E-04	5	-0,9996	-113,857	-286,99
1,00E-04	7,5	0,9844	-176	-377,34
1,50E-04	9,7	-0,9999	-196,524	-421,43
1,00E-03	3	-0,9971	-18,071	-38,74
1,00E-03	4,6	-0,9971	-105,5	-226,23
1,00E-03	7,4	0,9997	-119,14	-255,44
1,00E-03	9,5	-0,9996	-172,57	-370
1,00E-02	2	0,99028	31,4	67,3
1,00E-02	4,95	-0,9985	-58,08	-124,55
1,00E-02	7	0,9997	-79,621	-170,71
2,00E-02	9,5	-0,9997	-79,535	-170,52
1,00E-01	3	0,9844	17,2	(-36,9)
1,00E-01	5	-0,9932	-14	-30
1,00E-01	9,5	-0,9941	-20,6	-44,16

- ANNEXE III -

- Détermination des coefficients de dispersion axiale -

Traceur

Qe(ml/mn)	AB/OM	(sigma)^2	P = uiL/D	J	PeA=P*dg/L
1	11,5/74,5	0,0826	1342	671	0,5368
2	5,5/37	0,0189	1448	724	0,5792
3	4/25	0,01	1250	625	0,5
4	3/3,18	0,0056	1216	608	0,4864
5	2/15,5	0,0025	1921	960	0,7684

u(m/s)	Da=uidg/PeA	Dm(m2/s)	Da/Dm	Peg
1,32E-04	3,89E-08	3,00E-09	1,30E+01	2,61E+00
2,63E-04	7,21E-08	3,00E-09	2,40E+01	5,22E+00
3,95E-04	1,25E-07	3,00E-09	4,18E+01	7,83E+00
5,26E-04	1,72E-07	3,00E-09	5,72E+01	1,04E+01
6,58E-04	1,36E-07	3,00E-09	4,53E+01	1,30E+01

Dp =0,79µm

Qe (ml/mn)	AB/OM	(sigma)^2	P = uiL/D	J	PeA=P*dg/L
1	13/68	0,1056	875	437	0,35
2	7,5/35	0,0351	696	348	0,2784
3	4/23	0,01	1058	529	0,4232
4	3,17	0,0056	1088	544	0,4352

u(m/s)	Da=uidg/PeA	Dm(m2/s)	Da/Dm	Peg
1,32E-04	5,96E-08	5,52E-13	1,08E+05	1,42E+04
2,63E-04	1,50E-07	5,52E-13	2,72E+05	2,83E+04
3,95E-04	1,48E-07	5,52E-13	2,68E+05	4,25E+04
5,26E-04	1,92E-07	5,52E-13	3,47E+05	5,67E+04

$D_p = 0,55 \mu m$

Qe (ml/mn)	AB/OM	(sigma)^2	P = uiL/D	J	PeA=P*dg/L
1	13/64	0,1056	775	387	0,31
2	6,5/34,5	0,0264	901	450	0,3604
3	4/23,5	0,01	1104	552	0,4416
4	3/17,5	0,0056	1088	544	0,4352

u(m/s)	Da=uidg/PeA	Dm(m ² /s)	Da/Dm	Peg
1,32E-04	6,73E-08	7,93E-13	8,49E+04	9,87E+03
2,63E-04	1,16E-07	7,93E-13	1,46E+05	1,97E+04
3,95E-04	1,42E-07	7,93E-13	1,79E+05	2,96E+04
5,26E-04	1,92E-07	7,93E-13	2,42E+05	3,95E+04

$D_p = 0,226 \mu m$

Qe (ml/mn)	AB/OM	(sigma)^2	P = uiL/D	J	PeA=P*dg/L
1	13/73,5	0,1056	1023	511	0,4092
2	7/35,5	0,0306	823	411	0,3292
3	4,5/25	0,0126	987	493	0,3948
4	3,5/18,5	0,0076	894	447	0,3576

u(m/s)	Da=uidg/PeA	Dm(m ² /s)	Da/Dm	Peg
1,32E-04	5,10E-08	1,93E-12	2,64E+04	4,06E+03
2,63E-04	1,27E-07	1,93E-12	6,57E+04	8,11E+03
3,95E-04	1,59E-07	1,93E-12	8,22E+04	1,22E+04
5,26E-04	2,34E-07	1,93E-12	1,21E+05	1,62E+04

DA : dispersion axiale, m²/s

Dm : diffusion moléculaire, m²/s

- ANNEXE IV -

- Résultats des expériences d'injections - impulsions
de suspension de latex
dans la colonne remplie de billes de verre -

Les résultats sont donnés en termes de $\frac{\text{quantité sortie de la colonne}}{\text{quantité totale injectée}} = \frac{N}{N_0}$
pour toutes les forces ioniques étudiées et à pHe = 5,2 et pHe = 8.

pH = 5,2-6

dp=0,1μm

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3 M	Tr (mn)	I = 1E-2 M	Tr (mn)
1	60,51	6,55	11,04	7,13	2,75	7,21
2	45,82	3,29	2,35	3,6	3,76	3,62
3	43,46	2,2	3,04	2,41	2,62	2,4
4	43,32	1,65	5,6	1,8	0,76	1,8
5	59,5	1,49	2	1,45	1,68	1,55

dp=0,226μm

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3 M	MTr (mn)	I = 1E-2 M	MTr (mn)	I = 1E-1 M	MTr (mn)
1	39,37	6,73	7,07	6,97	0,87	7,24	5,64	7,11
2	47,48	3,24	9,485		4,42	3,57	14,38	3,55
3	52,08	2,15	18,73	2,34	7,23	2,37	19,95	2,37
4	59,33	1,61	31,26	1,76	9,8	1,78	28,27	1,77
5	59	1,31	38,69	1,45	12,95	1,45	31,023	1,45

dp=0,55μm

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3 M	Tr (mn)	I = 1E-2 M	Tr (mn)	I = 1E-1 M	Tr (mn)
1								
2	67,54	3,37	38,14	3,49	28,18	3,51	18,23	3,53
3	65,79	2,25	51,73	2,33	36,99	2,35	25,57	2,35
4	68,39	1,69	63,07	1,75	46,18	1,76	33,18	1,76
5	69,96	1,35			57,17	1,41	42,77	1,43

$dp=0,79\mu m$

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3 M	Tr (mn)	I = 1E-2 M	Tr (mn)	I = 1E-1 M	Tr (mn)
1	8,36	7	2,86	7,27	0		0	
2	12,79	3,44	10,28	3,67	5,49	3,64	10,21	3,59
3	19,45	2,4	20,36	2,44	7,05	2,45	14,21	2,37
4	25,31	1,61	28,7	1,83	13,14	1,83	18,16	1,75
5	28,85	1,37	39,54	1,5	16,52	1,5	19,43	1,45

$pH = 8-9$

$dp=0,1\mu m$

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3 M	Tr (mn)
1	11,51	7,09	0	-
2	17,09	3,82	0	-
3	29,64	2,78	0	-
4	39	2,17	0	-
5	50	1,73	2	1,67

$dp=0,226\mu m$

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3 M	Tr (mn)	I = 1E-2 M	Tr (mn)	I = 1E-1 M	Tr (mn)
1	89,58	6,87	21,91	7,09	1,85	7,43	0	
2	100	3,78	43,91	3,59	2,56	3,73	4,62	3,97
3	95,36	2,71	57,12	2,53	6,29	2,45	7,99	2,69
4	90,83	2,03	67,5	1,83	10,4	1,84	12,16	2,1
5	93,6	1,67	65,98	1,58	15,22	1,5	17,35	1,69

$dp=0,55\mu m$

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3 M	Tr (mn)	I = 1E-2 M	Tr (mn)	I = 1E-1 M	Tr (mn)
1	86,89	6,95	50,92	1,14	6,84	7,06	29,21	7,04
2	100	3,43	52,61	3,61	25,66	3,55	39,6	3,57
3	100	2,27	63,78	2,4	44,68	2,38	47,1	2,39
4	100	1,7	72,01	1,78	64,22	1,79	53,53	1,8
5	100	1,36	78,06	1,47	71,78	1,45	60,26	1,44

$dp=0,79\mu m$

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3	MTr (mn)	I = 1E-2	MTr (mn)
1	27,5	6,9	14,43	7,51	0	
2	97,95	3,29	17,43	3,72	1,44	3,73
3	92,59	2,32	27,33	2,46	4,58	2,46
4	100	1,73	46,12	1,84	13,59	1,84
5	88,61	1,4	31,92	1,45	22,59	1,52

$dp=1,16\mu m$

Qe (ml/mn)	Eau pure	Tr (mn)	I = 1E-3	MTr (mn)	I = 1E-2	MTr (mn)
1	73,4	6,5	13,03	6,77	23,06	7,47
2	56,95	3,3	23,98	3,45	8,29	3,97
3	82	2,35	38,56	2,29	10,4	2,87
4	87,2	1,74	40,82	1,72	12,17	2,33
5			50	1,4	13,76	1,87

d_{int} (colonne) = 1,27 cm

L(colonne) = 15 cm

Porosité = 0,375

d_g (billes de verres) = 56-63 μm

Co (latex) = 20 mg/l

Vinjection = 50 μl

- ANNEXE V -

**A - Détermination des coefficients de transfert de matière
à partir des résultats obtenus lors des injections impulsions -**

pH = 5,2-6

dp = 0,226		Eau pure			I = 1E-3 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh
1	39,37	433,23	2,136E-08	0,66	7,07	433,23	6,080E-08	1,87
2	47,48	216,62	3,412E-08	1,05	9,485	216,62	1,081E-07	3,33
3	52,08	144,41	4,483E-08	1,38	18,73	144,41	1,152E-07	3,55
4	59,33	108,31	4,782E-08	1,47	31,26	108,31	1,066E-07	3,29
5	59	86,65	6,042E-08	1,86	38,69	86,65	1,088E-07	3,35

dp = 0,226		I= 1E-2M			I=1E-1M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh
1	0,87	433,23	1,091E-07	3,36	5,64	433,23	6,601E-08	2,03
2	4,42	216,62	1,432E-07	4,41	14,38	216,62	8,895E-08	2,74
3	7,23	144,41	1,809E-07	5,57	19,95	144,41	1,109E-07	3,42
4	9,8	108,31	2,132E-07	6,57	28,27	108,31	1,158E-07	3,57
5	12,95	86,65	2,344E-07	7,22	31,023	86,65	1,341E-07	4,13

dp = 0,55		Eau pure			I = 1E-3 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh
1		433,23				433,23		
2	67,54	216,62	1,797E-08	1,35	38,14	216,62	4,417E-08	3,31
3	65,79	144,41	2,876E-08	2,16	51,73	144,41	4,529E-08	3,40
4	68,39	108,31	3,480E-08	2,61	63,07	108,31	4,222E-08	3,17
5	69,96	86,65	4,090E-08	3,07		86,65		

dp = 0,55		I= 1E-2M			I=1E-1M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh
1		433,23				433,23		
2	28,18	216,62	5,806E-08	4,35	18,23	216,62	7,805E-08	5,85
3	36,99	144,41	6,836E-08	5,13	25,57	144,41	9,378E-08	7,03
4	46,18	108,31	7,079E-08	5,31	33,18	108,31	1,011E-07	7,58
5	57,17	86,65	6,403E-08	4,80	42,77	86,65	9,728E-08	7,30

dp = 0,79		Eau pure				I = 1E-3 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	
1	8,36	433,23	5,695E-08	6,14	2,86	433,23	8,165E-08	8,80	
2	12,79	216,62	9,434E-08	10,16	10,28	216,62	1,044E-07	11,25	
3	19,45	144,41	1,126E-07	12,13	20,36	144,41	1,095E-07	11,79	
4	25,31	108,31	1,260E-07	13,57	28,7	108,31	1,144E-07	12,33	
5	28,85	86,65	1,424E-07	15,35	39,54	86,65	1,063E-07	11,45	

dp = 0,79		I=1E-2 M				I=1E-1 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	
1	0	433,23			0	433,23			
2	5,49	216,62	1,332E-07	14,36	10,21	216,62	1,047E-07	11,28	
3	7,05	144,41	1,826E-07	19,67	14,21	144,41	1,343E-07	14,46	
4	13,14	108,31	1,862E-07	20,06	18,16	108,31	1,565E-07	16,86	
5	16,52	86,65	2,064E-07	22,24	19,43	86,65	1,878E-07	20,23	

pH = 8-9

dp = 0,226		Eau pure				I = 1E-3 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	
1	89,58	433,23	2,519E-09	0,08	21,91	433,23	3,481E-08	1,07	
2	100	216,62	0,000E+00	0,00	43,91	216,62	3,771E-08	1,16	
3	95,36	144,41	3,263E-09	0,10	57,12	144,41	3,848E-08	1,19	
4	90,83	108,31	8,807E-09	0,27	67,5	108,31	3,600E-08	1,11	
5	93,6	86,65	7,570E-09	0,23	65,98	86,65	4,761E-08	1,47	

dp = 0,226		I=1E-2 M				I=1E-1 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	
1	1,85	433,23	9,170E-08	2,83	0	433,23		0,00	
2	2,56	216,62	1,684E-07	5,19	4,62	216,62	1,412E-07	4,35	
3	6,29	144,41	1,905E-07	5,87	7,99	144,41	1,740E-07	5,36	
4	10,4	108,31	2,077E-07	6,40	12,16	108,31	1,933E-07	5,96	
5	15,22	86,65	2,159E-07	6,65	17,35	86,65	2,008E-07	6,19	

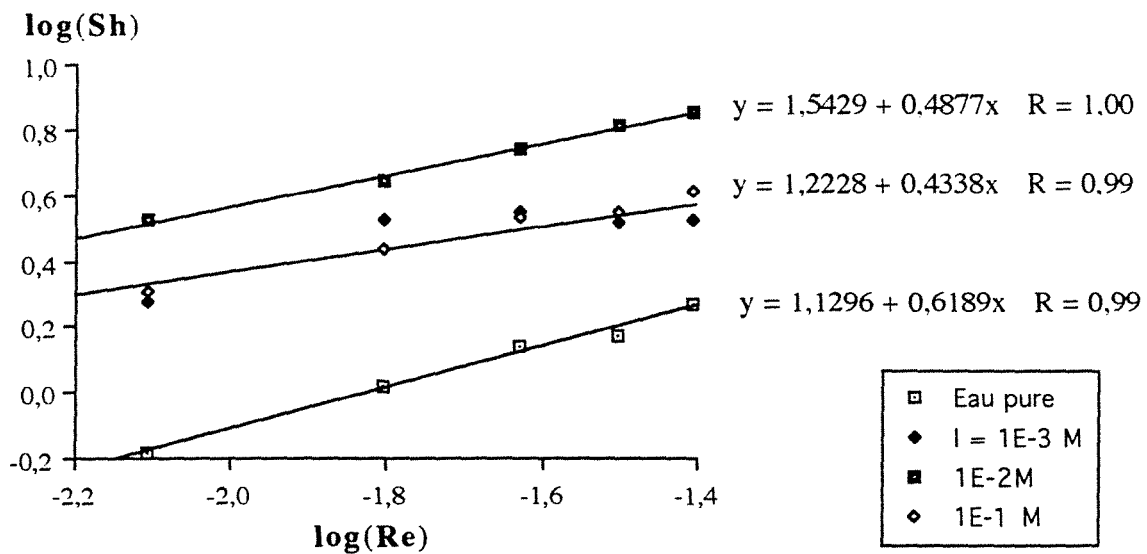
dp = 0,55		Eau pure				I = 1E-3 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	
1	86,89	433,23	3,217E-09	2,41	50,92	433,23	1,546E-08	11,60	
2	100	216,62	0,000E+00	0,00	52,61	216,62	2,942E-08	2,21	
3	100	144,41	0,000E+00	0,00	63,78	144,41	3,090E-08	2,32	
4	100	108,31	0,000E+00	0,00	72,01	108,31	3,007E-08	2,26	
5	100	86,65	0,000E+00	0,00	78,06	86,65	2,835E-08	2,13	

dp = 0,55		I=1E-2 M				I=1E-1 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	
1	6,84	433,23	6,156E-08	4,62	29,21	433,23	2,820E-08	21,16	
2	25,66	216,62	6,236E-08	4,68	39,6	216,62	4,245E-08	3,18	
3	44,68	144,41	5,537E-08	4,15	47,1	144,41	5,174E-08	3,88	
4	64,22	108,31	4,057E-08	3,04	53,53	108,31	5,725E-08	4,29	
5	71,78	86,65	3,796E-08	2,85	60,26	86,65	5,800E-08	4,35	

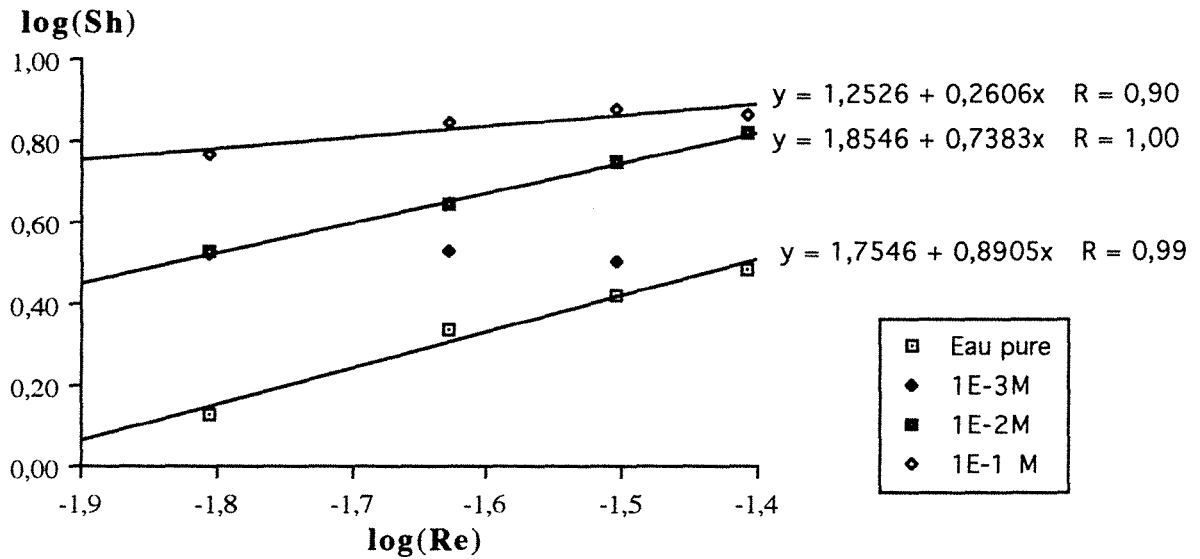
dp = 0,79	Eau pure				I = 1E-3 M			
	Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh	N/No (%)	T (s)	km(m/s)
1	27,5	433,23	2,959E-08	3,19	14,43	433,23	4,440E-08	4,78
2	97,95	216,62	9,482E-10	0,10	17,43	216,62	8,011E-08	8,63
3	92,59	144,41	5,287E-09	0,57	27,33	144,41	8,919E-08	9,61
4	100	108,31	0,000E+00	0,00	46,12	108,31	7,091E-08	7,64
5	88,61	86,65	1,384E-08	1,49	31,92	86,65	1,308E-07	14,10

dp = 0,79	I=1E-2 M			
Qe (ml/mn)	N/No (%)	T (s)	km(m/s)	Sh
1	0	433,23		0,00
2	1,44	216,62	1,950E-07	21,00
3	4,58	144,41	2,124E-07	22,88
4	13,59	108,31	1,831E-07	19,73
5	22,59	86,65	1,705E-07	18,37

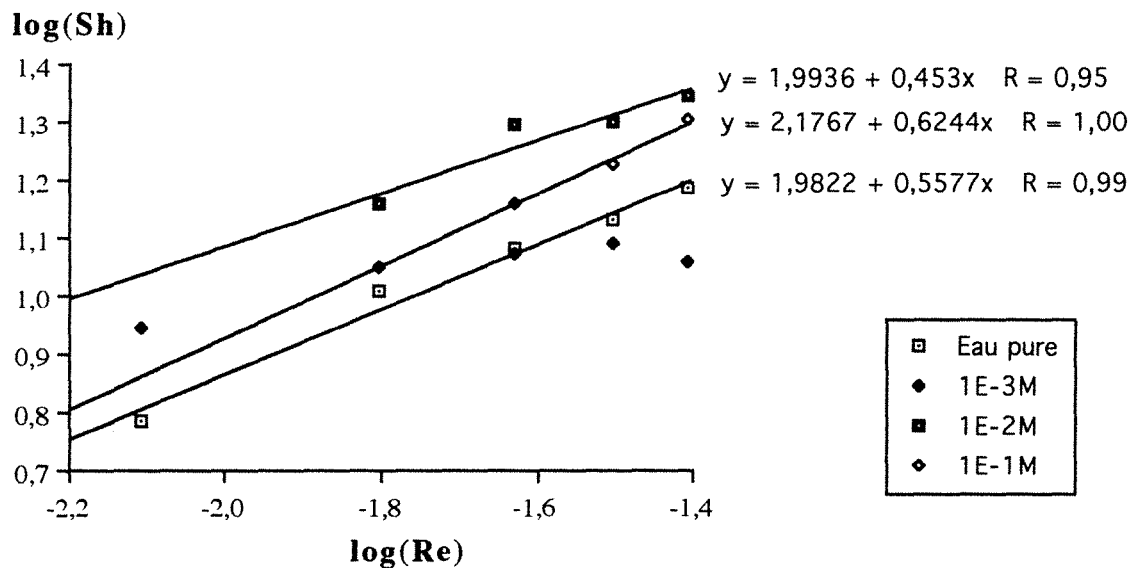
log(Sh) vs log(Re), dp = 0,226µm, Sc = 5,18E+5, pH = 5,2-



log(Sh) vs log(Re), dp = 0,55µm, Sc = 1,261E+6, pH = 5,2-6



log(Sh) vs log(Re), dp = 0,79µm, Sc = 1,811E+6, pH = 5,2-6



B - Détermination des efficacités de collision
à partir des résultats obtenus lors des injections impulsions
en utilisant le modèle de réaction de surface -

Efficacité de collision expérimentale et théorique

$pH = 5,2-6$

$dp = 0,226 \mu m$

Eau pure

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta^* + \eta\delta^*$
1	39,37	433,23	2,14E-08	1,32E-04	1,62E-04	4,06E+03	6,42E-04	5,57E-02	1,15E-02	5,64E-02
2	47,48	216,62	3,41E-08	2,63E-04	1,30E-04	8,11E+03	5,11E-04	3,51E-02	1,46E-02	3,58E-02
3	52,08	144,41	4,48E-08	3,95E-04	1,14E-04	1,22E+04	4,47E-04	2,68E-02	1,67E-02	2,74E-02
4	59,33	108,31	4,78E-08	5,26E-04	9,09E-05	1,62E+04	3,58E-04	2,21E-02	1,62E-02	2,27E-02
5	59	86,65	6,04E-08	6,58E-04	9,18E-05	2,03E+04	3,60E-04	1,90E-02	1,89E-02	1,97E-02

I = 1E-3 M

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta^* + \eta\delta^*$
1	7,07	433,23	6,08E-08	1,32E-04	4,62E-04	4,06E+03	1,79E-03	5,57E-02	3,21E-02	5,64E-02
2	9,485	216,62	1,08E-07	2,63E-04	4,11E-04	8,11E+03	1,57E-03	3,51E-02	4,47E-02	3,58E-02
3	18,73	144,41	1,15E-07	3,95E-04	2,92E-04	1,22E+04	1,12E-03	2,68E-02	4,18E-02	2,74E-02
4	31,26	108,31	1,07E-07	5,26E-04	2,03E-04	1,62E+04	7,81E-04	2,21E-02	3,53E-02	2,27E-02
5	38,69	86,65	1,09E-07	6,58E-04	1,65E-04	2,03E+04	6,39E-04	1,90E-02	3,36E-02	1,97E-02

I = 1E-2 M

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta^* + \eta\delta^*$
1	0,87	433,23	1,09E-07	1,32E-04	8,29E-04	4,06E+03	3,13E-03	5,57E-02	5,62E-02	5,64E-02
2	4,42	216,62	1,43E-07	2,63E-04	5,44E-04	8,11E+03	2,05E-03	3,51E-02	5,84E-02	3,58E-02
3	7,23	144,41	1,81E-07	3,95E-04	4,58E-04	1,22E+04	1,71E-03	2,68E-02	6,40E-02	2,74E-02
4	9,8	108,31	2,13E-07	5,26E-04	4,05E-04	1,62E+04	1,51E-03	2,21E-02	6,83E-02	2,27E-02
5	12,95	86,65	2,34E-07	6,58E-04	3,56E-04	2,03E+04	1,33E-03	1,90E-02	6,96E-02	1,97E-02

$dp = 0,226 \mu m$

$I = 1E-1 M$

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta'' + \eta\delta^*$
1	5,64	433,23	6,60E-08	1,32E-04	5,02E-04	4,06E+03	1,94E-03	5,57E-02	3,48E-02	5,64E-02
2	14,38	216,62	8,90E-08	2,63E-04	3,38E-04	8,11E+03	1,30E-03	3,51E-02	3,71E-02	3,58E-02
3	19,95	144,41	1,11E-07	3,95E-04	2,81E-04	1,22E+04	1,08E-03	2,68E-02	4,03E-02	2,74E-02
4	28,27	108,31	1,16E-07	5,26E-04	2,20E-04	1,62E+04	8,46E-04	2,21E-02	3,83E-02	2,27E-02
5	31,023	86,65	1,34E-07	6,58E-04	-	2,03E+04	-	-	-	#VALEUR!

$dp = 0,55 \mu m$

Eau pure

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta'' + \eta\delta^*$
1	-	433,23	-	1,32E-04	-	9,87E+03	-	3,08E-02	-	3,39E-02
2	67,54	216,62	1,80E-08	2,63E-04	6,83E-05	1,97E+04	2,69E-04	1,94E-02	1,39E-02	2,23E-02
3	65,79	144,41	2,88E-08	3,95E-04	7,29E-05	2,96E+04	2,86E-04	1,48E-02	1,93E-02	1,75E-02
4	68,39	108,31	3,48E-08	5,26E-04	6,61E-05	3,95E+04	2,59E-04	1,22E-02	2,12E-02	1,49E-02
5	69,96	86,65	4,09E-08	6,58E-04	-	4,94E+04	-	-	-	#VALEUR!

$I = 1E-3 M$

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta'' + \eta\delta^*$
1	-	433,23	-	-	-	-	-	-	-	#DIV/0!
2	38,14	216,62	4,42E-08	2,63E-04	1,68E-04	1,97E+04	6,49E-04	1,94E-02	3,35E-02	2,23E-02
3	51,73	144,41	4,53E-08	3,95E-04	1,15E-04	2,96E+04	4,45E-04	1,48E-02	3,01E-02	1,75E-02
4	63,07	108,31	4,22E-08	5,26E-04	8,02E-05	3,95E+04	3,13E-04	1,22E-02	2,56E-02	1,49E-02
5	-	86,65	-	6,58E-04	-	4,94E+04	-	-	-	#VALEUR!

$dp = 0,55 \mu m$

$I = 1E-2M$

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta' + \eta\delta^*$
1	-	433,23	-	1,32E-04	-	9,87E+03	-	3,08E-02	-	3,39E-02
2	28,18	216,62	5,81E-08	2,63E-04	2,21E-04	1,97E+04	8,44E-04	1,94E-02	4,35E-02	2,23E-02
3	36,99	144,41	6,84E-08	3,95E-04	1,73E-04	2,96E+04	6,62E-04	1,48E-02	4,47E-02	1,75E-02
4	46,18	108,31	7,08E-08	5,26E-04	1,35E-04	3,95E+04	5,15E-04	1,22E-02	4,22E-02	1,49E-02
5	57,17	86,65	6,40E-08	6,58E-04	-	4,94E+04	-	-	-	#VALEUR!

$I = 1E-1M$

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta' + \eta\delta^*$
1	-	433,23	-	1,32E-04	-	9,87E+03	-	3,08E-02	-	3,39E-02
2	18,23	216,62	7,81E-08	2,63E-04	2,97E-04	1,97E+04	1,12E-03	1,94E-02	5,76E-02	2,23E-02
3	25,57	144,41	9,38E-08	3,95E-04	2,38E-04	2,96E+04	8,92E-04	1,48E-02	6,03E-02	1,75E-02
4	33,18	108,31	1,01E-07	5,26E-04	1,92E-04	3,95E+04	7,23E-04	1,22E-02	5,92E-02	1,49E-02
5	42,77	86,65	9,73E-08	6,58E-04	-	4,94E+04	-	-	-	#VALEUR!

$dp = 0,79 \mu m$

Eau pure

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta' + \eta\delta^*$
1	8,36	433,23	5,69E-08	1,32E-04	4,33E-04	1,42E+04	1,61E-03	2,42E-02	-	2,99E-02
2	12,79	216,62	9,43E-08	2,63E-04	3,59E-04	2,84E+04	1,31E-03	1,52E-02	8,60E-02	2,04E-02
3	19,45	144,41	1,13E-07	3,95E-04	2,85E-04	4,25E+04	1,04E-03	1,16E-02	8,94E-02	1,66E-02
4	25,31	108,31	1,26E-07	5,26E-04	2,39E-04	5,67E+04	8,70E-04	9,59E-03	9,07E-02	1,44E-02
5	28,85	86,65	1,42E-07	6,58E-04	2,17E-04	7,09E+04	7,83E-04	8,27E-03	-	1,29E-02

I = 1E-3 M

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta' + \eta\delta^*$
1	2,86	433,23	8,16E-08	1,32E-04	6,21E-04	1,42E+04	2,25E-03	2,42E-02	-	2,99E-02
2	10,28	216,62	1,04E-07	2,63E-04	3,97E-04	2,84E+04	1,44E-03	1,52E-02	9,43E-02	2,04E-02
3	20,36	144,41	1,09E-07	3,95E-04	2,77E-04	4,25E+04	1,01E-03	1,16E-02	8,71E-02	1,66E-02
4	28,7	108,31	1,14E-07	5,26E-04	2,17E-04	5,67E+04	7,97E-04	9,59E-03	8,31E-02	1,44E-02
5	39,54	86,65	1,06E-07	6,58E-04	1,62E-04	7,09E+04	5,99E-04	8,27E-03	-	1,29E-02

I = 1E-2 M

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta' + \eta\delta^*$
1	0	433,23	-	1,32E-04	-	1,42E+04	-	2,42E-02	-	2,99E-02
2	5,49	216,62	1,33E-07	2,63E-04	5,06E-04	2,84E+04	1,79E-03	1,52E-02	1,17E-01	2,04E-02
3	7,05	144,41	1,83E-07	3,95E-04	4,63E-04	4,25E+04	1,59E-03	1,16E-02	1,37E-01	1,66E-02
4	13,14	108,31	1,86E-07	5,26E-04	3,54E-04	5,67E+04	1,23E-03	9,59E-03	1,28E-01	1,44E-02
5	16,52	86,65	2,06E-07	6,58E-04	3,14E-04	7,09E+04	1,09E-03	8,27E-03	-	1,29E-02

I = 1E-1 M

Qe	C/Co (%)	T (s)	km(m/s)	U (m/s)	kr = km/U	Pe	$\eta\delta$	$\eta\delta^*$	$\eta\delta/\eta\delta^*$	$\eta' + \eta\delta^*$
1	0	433,23	-	1,32E-04	-	1,42E+04	-	2,42E-02	-	2,99E-02
2	10,21	216,62	1,05E-07	2,63E-04	3,98E-04	2,84E+04	1,44E-03	1,52E-02	9,45E-02	2,04E-02
3	14,21	144,41	1,34E-07	3,95E-04	3,40E-04	4,25E+04	1,22E-03	1,16E-02	1,05E-01	1,66E-02
4	18,16	108,31	1,56E-07	5,26E-04	2,97E-04	5,67E+04	1,06E-03	9,59E-03	1,10E-01	1,44E-02
5	19,43	86,65	1,88E-07	6,58E-04	2,85E-04	7,09E+04	1,00E-03	8,27E-03	-	1,29E-02

Lcol = 15 cm

dg = 56-63 μm

Co = 20mg/l

por. = 0,375

As = 43,072

$$\eta\delta = 4kr / (1 + As^{(-1/3)} Pe^{2/3} kr)$$

$$\eta\delta^* = 4,04 As^{1/3} Pe^{(-2/3)}$$

$$\eta' + \eta\delta^* = \eta \text{ théorique total}$$

Coefficient diffusion

dp, μm	D, m ² /s
0,226	1,931E-12
0,55	7,933E-13
0,79	5,523E-13

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur AIMAR, Directeur de Recherches CNRS, Université Sabatier Toulouse,
Monsieur CHAUVETEAU, Directeur de Recherches, I.F.P. Rueil Malmaison.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle RODIER Elisabeth

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
intitulée :

"Le passage et la rétention de particules colloïdales dans un milieu poreux"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandœuvre le, 1^o Février 1993

Le Président de l'I.N.P.L.,

M LUCIUS



Résumé :

Cette thèse a pour objet l'étude du passage et de la rétention de particules colloïdales au sein d'un milieu poreux. Dans un premier temps, on effectue une étude bibliographique, d'une part sur les caractéristiques de base de l'interface liquide-solide, d'autre part sur les études théoriques et expérimentales réalisées au sujet de la déposition des colloïdes sur une surface collectrice. On s'intéresse ici plus particulièrement au cas où l'on est dans des conditions répulsives.

Des expériences de migration de suspensions colloïdales dans un milieu poreux sont ensuite présentées. Auparavant, on a choisi un colloïde et un milieu poreux modèles que l'on caractérise d'un point de vue potentiel de surface par des mesures électrophorétiques et des mesures de courant d'écoulement. Ils sont ensuite mis en contact dans diverses conditions physico-chimiques, d'une part en système fermé en l'absence d'hydrodynamique et d'autre part en système ouvert pour lequel les conditions hydrodynamiques varient. On étudie ainsi l'influence de plusieurs paramètres tels que le débit d'entrée, la force ionique, le pH, le temps, etc..

Summary :

This thesis concerns the transport and capture of colloids in porous media. Firstly, we present a theoretical presentation of basic features of a liquid-solid interface with a literature review of previous theoretical and experimental work related to transport and deposition of colloidal particles on well-defined collectors.

Secondly, we describe an experimental investigation of the migration of colloidal latex particles in well defined porous media such as packs of glass beads. The colloids and porous media used in the experiments were independantely characterized by measuring their zeta potential by micro-electrophoresis or by a streaming current technique. The experiments include batch adsorption tests and column experiments to determine the response to impulse and step changes in colloid concentration and the effects of parameters such as liquid flow rate, ionic strength, pH, etc. These experiments are interpreted in terms of the repulsive energy barrier and mass transfer coefficients.