



**HAL**  
open science

# Caractérisation du micromélange par la réaction iodure-iodate en milieu visqueux

Jordanna Pinot

► **To cite this version:**

Jordanna Pinot. Caractérisation du micromélange par la réaction iodure-iodate en milieu visqueux. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT: 2015LORR0140 . tel-01752031

**HAL Id: tel-01752031**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752031>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



Université de LORRAINE

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) UMR CNRS 7274

Ecole Doctorale RP2E : Ressources Procédés Produits Environnement

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

Discipline : **Génie des procédés et des produits**

# CARACTERISATION DU MICROMELANGE PAR LA REACTION IODURE-IODATE EN MILIEU VISQUEUX

par

**Jordanna PINOT**

*Ingénieure ENSIC*

Directeur de thèse

**Laurent FALK**

Soutenu le 5 novembre 2015 devant le jury composé de :

|                      |               |  |
|----------------------|---------------|--|
| <u>Président</u> :   | C. Serra      | Professeur, ICPEES (Strasbourg)                    |
| <u>Rapporteurs</u> : | P. Guichardon | Professeure, Ecole Centrale (Marseille)            |
|                      | J. Aubin      | Chargée de recherche, LGC (Toulouse)               |
| <u>Examineurs</u> :  | J. Grollemund | Responsable R&D procédé, Bluestar Silicones (Lyon) |
|                      | P. Marchal    | Ingénieur de recherche, LRGP (Nancy)               |
|                      | J.M. Commenge | Professeur, LRGP (Nancy)                           |
|                      | L. Falk       | Directeur de recherche, LRGP (Nancy)               |



*A mon père, mon grand-père et ma mère*



# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Laurent Falk, mon directeur de thèse de m'avoir permis d'effectuer cette thèse. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Jean-Marc Commenge et Jean-François Portha, de m'avoir consacré du temps et d'avoir été disponible pour m'aider à chaque instant. Je remercie également tous les autres membres de l'équipe PRISM, qui m'ont accueillie chaleureusement et avec beaucoup de sympathie, me sentant, ainsi, intégrée immédiatement dans l'équipe. Un grand merci notamment à Emilien Girot, technicien au sein de l'équipe PRISM pour son aide technique et sa constante disponibilité ainsi qu'à Wilmar Uribe-Soto, doctorant dans l'équipe PRISM pour son soutien et sa joie de vivre.

Je remercie particulièrement Waldemar Gottardi, professeur associé à l'Université de Médecine d'Innsbruck en Autriche pour nos échanges précieux sur la chimie de l'iode.

Merci aussi à :

- Philippe Marchal d'avoir répondu à nombreuses de mes interrogations sur les milieux visqueux et de m'avoir permis d'avancer sur le projet,
- Denis Funfschilling d'avoir réalisé des expériences de PIV et LIF avec moi et de m'avoir prêté son rhéomètre pour des mesures de viscosité,
- François Lapicque d'avoir discuté avec moi de notions de base en électrochimie,
- Isabelle Royaud de l'Institut Jean Lamour, d'avoir fait appel à des collègues lyonnais du laboratoire IMP pour la mesure de constante diélectrique,
- Sébastien Leclerc du laboratoire CRM<sup>2</sup> pour sa contribution lors de la mesure de coefficient de diffusion par RMN.
- Halima Alem-Marchand de l'Institut Jean Lamour pour son soutien constant et notamment lors des expériences de dialyse,
- Jérôme Babin du laboratoire LCPM pour son aide lors des mesures de viscosité à l'aide d'un viscosimètre capillaire.

Merci également aux informaticiens du LRGP et plus particulièrement à Gérard Verdier pour les services qu'il m'a rendus et sa grande disponibilité.

Je tiens à associer à ces remerciements l'ensemble du personnel de l'atelier et particulièrement Christian Blanchard et Pascal Beaurain d'avoir confectionné le mobile d'agitation et effectué de nombreuses modifications sur le montage expérimental. Je remercie également les stagiaires Ibrahim Sahraoui et Florine Petitjean que j'ai encadrés durant la thèse d'avoir contribué chacun à leur manière à la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi tous les partenaires du projet ANR PROCIP que j'ai eu l'occasion de rencontrer à différentes réunions dans le cadre de la thèse.

Enfin, je souhaite remercier ma maman pour son soutien moral permanent au cours de la thèse. Je terminerais en remerciant tendrement mon mari, Pierre-Edouard, dont l'amour et les encouragements constants ont contribué à mener ce travail à bien.

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>NOMENCLATURE .....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>  | <b>19</b> |
| I.1 INTRODUCTION .....   | 21        |
| I.2 MELANGE.....   | 21        |
| I.2.1 MACROMELANGE.....  | 21        |
| I.2.2 MICROMELANGE .....   | 26        |
| I.3 CARACTERISATION DE LA QUALITE DU MICROMELANGE PAR DES<br>METHODES CHIMIQUES.....   | 31        |
| I.3.1 REACTIONS CONSECUTIVES CONCURRENTES.....   | 31        |
| I.3.2 REACTIONS CONCURRENTES PARALLELES .....  | 33        |
| I.4 EXTENSION DE LA CARACTERISATION DE LA QUALITE DU<br>MICROMELANGE PAR DES METHODES CHIMIQUES AUX MILIEUX<br>VISQUEUX..... | 35        |
| I.4.1 METHODES CHIMIQUES EN MILIEU VISQUEUX .....  | 35        |
| I.4.2 CAS DE LA REACTION TEST IODURE-IODATE EN MILIEU<br>VISQUEUX.....   | 37        |
| I.5 CONCLUSION.....  | 40        |
| I.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 40        |
| <b>CHAPITRE II NOUVEAU PROTOCOLE DE CARACTERISATION DU<br/>MICROMELANGE EN MILIEU VISQUEUX .....</b>                         | <b>43</b> |
| II.1 INTRODUCTION .....  | 45        |
| II.2 SYSTEME DE REACTION IODURE-IODATE .....   | 45        |
| II.2.1 PRINCIPE.....   | 45        |
| II.2.2 CALCUL DE L'INDICE DE SEGREGATION $X_s$ .....   | 47        |
| II.3 ETUDE DE L'HEC .....  | 48        |
| II.3.1 PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HEC .....   | 49        |
| II.3.2 COMPATIBILITE DE HEC AVEC LE MILIEU REACTIONNEL .....   | 63        |
| II.4 MISE EN OEUVRE DU SYSTEME DE REACTION IODURE-IODATE.....  | 70        |

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| II.4.1   | MONTAGE EXPERIMENTAL .....   | 70        |
| II.4.2   | PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....  | 72        |
| II.4.3   | ESSAIS REALISES .....  | 72        |
| II.4.4   | NOUVEAU PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....  | 74        |
| II.5   | CONCLUSION.....  | 79        |
| II.6   | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 80        |
| <b>CHAPITRE III ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE <i>DUSHMAN</i></b> |  |           |
| <b>PAR SPECTROPHOTOMETRIE EN MILIEU VISQUEUX .....</b>               |  | <b>83</b> |
| III.1  | INTRODUCTION .....   | 85        |
| III.2  | GENERALITES SUR LA CINETIQUE DE LA REACTION DE <i>DUSHMAN</i> .....                                | 85        |
| III.3  | REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....   | 87        |
| III.3.1  | LES PRINCIPALES LOIS CINETIQUES OBTENUES POUR LA<br>REACTION DE <i>DUSHMAN</i> .....               | 87        |
| III.3.2  | EFFET DE LA VISCOSITE SUR LES CINETIQUES DE REACTION .....   | 91        |
| III.4  | MESURE DE COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS DES SOLUTIONS HEC-<br>EAU.....                             | 96        |
| III.4.1  | INTRODUCTION SUR LA DIFFUSION DANS DES SOLUTIONS DE<br>POLYMERE .....                              | 96        |
| III.4.2  | MESURE DE L'AUTODIFFUSION PAR LES TECHNIQUES DE RMN ...  | 98        |
| III.4.3  | APPLICATION AU CAS DES SOLUTIONS HEC-EAU .....   | 102       |
| III.4.4  | COMPARAISON DE MESURE DE DIFFUSION DANS UNE SOLUTION<br>HEC-EAU ET UNE SOLUTION GLYCERINE-EAU..... | 107       |
| III.4.5  | CONCLUSION.....  | 109       |
| III.5  | PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LA DETERMINATION DE LA<br>CINETIQUE .....                              | 110       |
| III.6  | TRAITEMENT DES DONNEES.....  | 111       |
| III.7  | RESULTATS.....   | 112       |
| III.7.1  | RESULTATS PRELIMINAIRES .....  | 112       |
| III.7.2  | DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE $K_3$ .....  | 114       |
| III.7.3  | DETERMINATION DE LA CINETIQUE DE LA REACTION (2) .....   | 117       |
| III.8  | CONCLUSION.....  | 122       |
| III.9  | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 123       |

|   |            |
|---|------------|
| <b>CHAPITRE IV APPLICATION DU NOUVEAU PROTOCOLE A L'ETUDE DU MICROMELANGE EN MILIEU VISQUEUX DANS UNE CUVE AGITEE .....</b>                         | <b>127</b> |
| IV.1 INTRODUCTION .....   | 129        |
| IV.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....   | 129        |
| IV.3 CARACTERISATION DU SYSTEME D'AGITATION UTILISE .....   | 131        |
| IV.3.1 LA COURBE DE PUISSANCE .....   | 131        |
| IV.3.2 LA VISCOSITE DE PROCEDE DES SOLUTIONS HEC-EAU .....  | 133        |
| IV.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION DU MICROMELANGE DANS LA CUVE AGITEE EN MILIEU VISQUEUX.....   | 141        |
| IV.4.1 INFLUENCE DE LA VISCOSITE DE LA SOLUTION CONTENUE DANS LA CUVE SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE.....   | 141        |
| IV.4.2 INFLUENCE LA VITESSE D'AGITATION DU MOBILE SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE .....  | 143        |
| IV.4.3 INFLUENCE DE LA VISCOSITE DE LA SOLUTION CONTENUE DANS LA CUVE ET DE LA VITESSE D'AGITATION DU MOBILE SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE ..... | 146        |
| IV.5 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS DANS LA CUVE AGITEE.....  | 148        |
| IV.5.1 FORMULATION DE CAUSES POTENTIELLES .....   | 148        |
| IV.5.2 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE.....   | 151        |
| IV.6 RESULTATS EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION DU MACROMELANGE DANS LA CUVE AGITEE EN MILIEU VISQUEUX .....  | 161        |
| IV.6.1 APPLICATION DE LA METHODE DE DECOLORATION .....  | 161        |
| IV.6.2 APPLICATION DE LA METHODE LIF .....  | 164        |
| IV.4 CONCLUSION.....  | 171        |
| IV.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 172        |
| <b>CHAPITRE V ETUDE DE L'INTERACTION DES ESPECES IODEES AVEC L'HEC.....</b>   | <b>175</b> |
| V.1 INTRODUCTION .....  | 177        |
| V.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES IODE/POLYMERE... 177  |            |
| V.2.1 GENERALITES SUR LA FORMATION DES COMPLEXES IODE/POLYMERE .....  | 177        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| V.2.2    | APPLICATION MEDICALE DE LA FORMATION DES COMPLEXES IODE/POLYMERE .....                                 | 178        |
| V.2.3    | CAS DES COMPLEXES IODE/POLYMERE A BASE DE CELLULOSE.   | 179        |
| V.2.4    | CAS DES COMPLEXES IODE/POLYETHYLENE GLYCOL (PEG).....  | 182        |
| V.2.5    | CONCLUSION .....   | 184        |
| V.3      | RESULTATS OBTENUS LORS DE L'ETUDE DE L'EQUILIBRE $I_2/I/I_3^-$ PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE ..... | 184        |
| V.3.1    | ETUDE EN MILIEU ACIDE.....   | 185        |
| V.3.2    | ETUDE EN MILIEU BASIQUE .....  | 189        |
| V.3.3    | ETUDE DE L'ABSORPTION DE L'IODE $I_2$ EN PRESENCE D'HEC.....   | 191        |
| V.3.4    | INTERPRETATION DES RESULTATS ET CONCLUSION.....  | 194        |
| V.4      | RESULTATS OBTENUS AVEC LA POTENTIOMETRIE .....   | 195        |
| V.4.1    | PRINCIPE DE LA METHODE POTENTIOMETRIQUE .....  | 195        |
| V.4.2    | ETUDE REALISEE EN MILIEU ACIDE.....  | 199        |
| V.4.3    | ETUDE REALISEE EN MILIEU BASIQUE .....   | 204        |
| V.4.4    | ETUDE REALISEE EN L'ABSENCE D'ION IODURE.....  | 208        |
| V.4.5    | CONCLUSION .....   | 213        |
| V.5      | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 215        |
|          | <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>   | <b>217</b> |
|          | <b>ANNEXES.....</b>  | <b>221</b> |
| ANNEXE 1 | DIAGRAMME POTENTIEL - pH DU SYSTEME EAU/IODE .....   | 223        |
| ANNEXE 2 | ANALYSE DES IONS TRIIODURE PAR SPECTROPHOTOMETRIE....  | 227        |

# NOMENCLATURE

## *Lettres latines*

|                              |  |                               |
|------------------------------|--|-------------------------------|
| $B_0$                        | Champ magnétique statique  | T                             |
| C                            | Couple mesuré  | N.m                           |
| $C_i$                        | Concentration molaire en ion i   | M                             |
| $C_0$                        | Concentration de référence   | M                             |
| $C_{\text{polymère}}$        | Concentration en polymère dans la solution   | $\text{g.mL}^{-1}$            |
| $C_t$                        | Concentration totale en élément iode I   | M                             |
| $C_{\text{vide}}$            | Couple mesuré à vide   | N.m                           |
| $C^*$                        | Concentration critique de recouvrement   | $\text{g.mL}^{-1}$            |
| $C^{**}$                     | Concentration critique de passage du régime semi-dilué non enchevêtré à enchevêtré | $\text{g.mL}^{-1}$            |
| D                            | Diamètre de l'agitateur  | m                             |
| $\mathcal{D}$                | Coefficient de diffusion   | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$    |
| Da                           | Nombre de Damköhler  | -                             |
| $d_{ij}$                     | Distance minimale entre centres des espèces i et j                                 | m                             |
| $D_j$                        | Coefficient de diffusion de l'espèce j   | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$    |
| $DO_{353 \text{ nm}}$        | Densité optique à 353 nm   | -                             |
| e                            | Charge élémentaire ( $e = 1,602.10^{-19}\text{C}$ )                                | C                             |
| E                            | Potentiel d'oxydo-réduction  | V                             |
| $E^\circ$                    | Potentiel standard d'oxydo-réduction   | V                             |
| f                            | Coefficient de friction  | $\text{kg.s}^{-1}$            |
| $f_a$                        | Fraction de volume associé au volume haut  | -                             |
| F                            | Constante de Faraday ( $1 \text{ F} = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$ )                | $\text{C.mol}^{-1}$           |
| $F_{\text{es}}$              | Force électrostatique  | N                             |
| $F_{\text{injection}}^\circ$ | Débit molaire d'injection de rhodamine   | $\text{mol.s}^{-1}$           |
| G                            | Force du gradient de champ magnétique  | $\text{T.m}^{-1}$             |
| H                            | Hauteur de l'agitateur   | m                             |
| h                            | Largeur de l'entrefer entre les deux plateaux                                      | m                             |
| I                            | Force ionique  | M                             |
| k                            | Constante cinétique de la réaction (2)   | $\text{M}^{-4}.\text{s}^{-1}$ |

|                              |   |                                    |
|------------------------------|---|------------------------------------|
| K                            | Indice de consistance   | $\text{Pa.s}^{-n}$                 |
| $K_2$                        | Constante d'équilibre de la réaction (2)                          | $\text{M}^{-6}$                    |
| $K_3$                        | Constante d'équilibre de la réaction (3)                          | $\text{M}^{-1}$                    |
| $K_a$                        | Constante d'acidité   | -                                  |
| $k_B$                        | Constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) | $\text{J.K}^{-1}$                  |
| $k_D$                        | Constante de vitesse contrôlée par diffusion                      | $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$      |
| $k_{\text{exp}}$             | Constante de vitesse expérimentale                                | $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$      |
| $k_H$                        | Constante de Huggins  | -                                  |
| $k_r$                        | Constante de vitesse vraie  | $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$      |
| l                            | Longueur du trajet optique  | m                                  |
| L                            | Hauteur du cylindre intérieur pour l'analogie Couette             | m                                  |
| $L_s$                        | Dimension caractéristique des agrégats de fluide                  | m                                  |
| M                            | Unité de concentration  | $\text{mol.L}^{-1}$                |
| MS                           | Nombre de moles de substituant combiné                            | mol                                |
| $M_v$                        | Masse molaire moyenne viscosimétrique                             | $\text{g.mol}^{-1}$                |
| $M_w$                        | Masse molaire moyenne en masse                                    | $\text{g.mol}^{-1}$                |
| N                            | Vitesse d'agitation/ Fréquence d'agitation                        | $\text{tr.min}^{-1}/\text{s}^{-1}$ |
| $n_1$                        | Ordre partiel par rapport à $\text{IO}_3^-$                       | -                                  |
| $n_2$                        | Ordre partiel par rapport à $\text{I}^-$                          | -                                  |
| $n_3$                        | Ordre partiel par rapport à $\text{H}^+$                          | -                                  |
| n                            | Indice d'écoulement   | -                                  |
| $N_A$                        | Constante d'Avogadro ( $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )    | $\text{mol}^{-1}$                  |
| $n_j$                        | Nombre de moles de l'espèce j                                     | mol                                |
| $N_p$                        | Nombre de puissance   | -                                  |
| P                            | Puissance transmise au fluide par le système d'agitation          | W                                  |
| $\text{pH}^*$                | pH de dismutation de l'iode                                       | -                                  |
| $\text{pH}_{\text{initial}}$ | Valeur du pH avant injection d'acide dans la solution             | -                                  |
| $\text{pH}_{\text{final}}$   | Valeur du pH obtenue à la fin après réaction                      | -                                  |
| $\text{pK}_a$                | Opposé du logarithme de la constante d'acidité $K_a$              | -                                  |
| $q_j$                        | Charge électrique de l'ion j ( $q_j = z_j e$ )                    | C                                  |
| $r_2$                        | Vitesse de la réaction (2)  | $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$      |
| r                            | Coordonnée radiale  | m                                  |

|                 |   |                                   |
|-----------------|---|-----------------------------------|
| R               | Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) | $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| $R_p$           | Rayon du plateau  | m                                 |
| $Re$            | Nombre de Reynolds d'agitation  | -                                 |
| $R_e$           | Rayon du cylindre extérieur pour l'analogie Couette                         | m                                 |
| $Re_a$          | Nombre de Reynolds apparent   | -                                 |
| $R_i$           | Rayon du cylindre intérieur pour l'analogie Couette                         | m                                 |
| $r_j$           | Rayon hydrodynamique de l'espèce j  | m                                 |
| S               | Intensité du signal   |                                   |
| $S_0$           | Intensité du signal de l'expérience analogue exécutée sans gradient         |                                   |
| Sc              | Nombre de Schmidt   | -                                 |
| T               | Diamètre interne de la cuve agitée  | m                                 |
| t               | Temps/temps d'écoulement de la solution de polymère                         | s                                 |
| $t_0$           | Temps d'écoulement du solvant   | s                                 |
| $T_K$           | Température thermodynamique   | K                                 |
| $T_1$           | Temps de relaxation longitudinale   | s                                 |
| $T_2$           | Temps de relaxation transversale  | s                                 |
| $t_m$           | Temps caractéristique de micromélange                                       | s                                 |
| $t_M$           | Temps de macromélange   | s                                 |
| $t_{Ri}$        | Temps caractéristique de la réaction (i)                                    | s                                 |
| U               | Tension de cellule  | V                                 |
| $U^\circ$       | Tension à vide  | V                                 |
| $U_{es}$        | Potentiel électrique  | V                                 |
| $V_{injection}$ | Volume de l'injection   | L                                 |
| $V_{PM}$        | Volume parfaitement micromélangé  | L                                 |
| $V_{réacteur}$  | Volume de liquide dans le réacteur  | L                                 |
| $V_{ST}$        | Volume totalement ségrégé   | L                                 |
| $X_{2caclulé}$  | Avancement généralisé calculé de la réaction (2)                            | -                                 |
| $X_{2exp}$      | Avancement généralisé expérimental de la réaction (2)                       | -                                 |
| $X_i$           | Avancement généralisé de la réaction (i)                                    | -                                 |
| $X_s$           | Indice de ségrégation   | -                                 |
| Y               | Sélectivité en iode   | -                                 |

|          |  |   |
|----------|--|---|
| $y_j$    | Nombre de moles normé de l'espèce j                      | - |
| $Y_{ST}$ | Sélectivité en iode dans le cas de la ségrégation totale | - |
| $z_i$    | Nombre de charges portées par l'ion i.                   | - |
| $[Z]$    | Concentration du réactif Z                               | M |
| $[Z]_0$  | Concentration initiale du réactif Z                      | M |
| $[Z]_f$  | Concentration finale du réactif Z                        | M |

*Lettres grecques*

|                               |   |  |
|-------------------------------|---|--|
| $\alpha$                      | Rapport de micromélange   | -  |
| $\gamma$                      | Rapport gyromagnétique  | rad.T <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>             |
| $\dot{\gamma}$                | Vitesse de cisaillement   | s <sup>-1</sup>                                  |
| $\dot{\gamma}_{RP}$           | Gradient de vitesse en $r = R_P$  | s <sup>-1</sup>                                  |
| $\delta$                      | Durée d'application du gradient   | s  |
| $\Delta$                      | Délai de diffusion  | s  |
| $\varepsilon_\lambda$         | Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde $\lambda$                                   | M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>                |
| $\varepsilon$                 | Puissance spécifique dissipée   | W.kg <sup>-1</sup>                               |
| $\varepsilon_{353\text{ nm}}$ | Coefficient d'extinction molaire de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> à 353 nm                          | M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>                |
| $\varepsilon_0$               | Permittivité du vide ( $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) | C <sup>2</sup> .N <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> |
| $\varepsilon_R$               | Constante diélectrique du milieu  | -  |
| $\bar{\varepsilon}$           | Puissance moyenne dissipée par unité de masse   | W.kg <sup>-1</sup>                               |
| $\eta$                        | Viscosité dynamique   | Pa.s   |
| $\eta_P$                      | Viscosité de procédé  | Pa.s   |
| $\eta_{\text{plateau}}$       | Viscosité sur le plateau newtonien  | Pa.s   |
| $\eta_{\text{red}}$           | Viscosité spécifique réduite  | mL.g <sup>-1</sup>                               |
| $\eta_s$                      | Viscosité du solvant  | Pa.s   |
| $[\eta]$                      | Viscosité intrinsèque   | mL.g <sup>-1</sup>                               |
| $\lambda$                     | Longueur d'onde   | m  |
| $\lambda_B$                   | Echelle de Batchelor  | m  |
| $\lambda_K$                   | Echelle de Kolmogorov   | m  |
| $\lambda_o$                   | Longueur d'onde du faisceau lumineux en LIF   | m  |
| $\lambda_f$                   | Longueur d'onde de fluorescence   | m  |

|          |                             |  |
|----------|-----------------------------|--|
| $\mu_j$  | Mobilité ionique de l'ion j | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ |
| $\nu$    | Viscosité cinématique       | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$               |
| $\rho$   | Masse volumique du milieu   | $\text{kg}.\text{m}^{-3}$                |
| $\tau$   | Contrainte de cisaillement  | Pa                                       |
| $\omega$ | Vitesse angulaire           | $\text{rad}.\text{s}^{-1}$               |

*Abréviations*

|       |  |
|-------|--|
| CMC   | CarboxyMéthylCellulose                 |
| CMR   | Cancérigène Mutagène Repro-toxique     |
| DTS   | Distribution des Temps de Séjour       |
| ECS   | Electrode au Calomel Saturé en KCl     |
| ENH   | Electrode Normale à Hydrogène          |
| HEC   | HydroxyEthylCellulose                  |
| LIF   | Laser-Induced Fluorescence             |
| MWCO  | Molecular Weight Cut-Off               |
| PEG   | PolyEthylène Glycol                    |
| PEPPG | PolyEthylène-PolyPropylène Glycol      |
| PFG   | Pulsed Field Gradient                  |
| PFGSE | Pulsed Field Gradient Spin Echo        |
| PFGSE | Pulsed Field Gradient Stimulated Echo  |
| PIV   | Particle Image Velocimetry             |
| PM    | Parfaitement micromélangé              |
| SE    | Spin Echo                              |
| STE   | Stimulated Echo                        |
| ST    | Totalement ségrégé                     |
| % HEC | Pourcentage massique en HEC            |
| TISAB | Total Ionic Strength Adjustment Buffer |
| m/v % | Masse/volume multiplié par 100         |



# INTRODUCTION GENERALE

En génie de la réaction chimique, une des étapes clés de la performance de nombreuses synthèses réside dans le mélange des réactifs qui doit être réalisé avant l'étape de réaction. Le but est d'éviter des pertes en rendement suite à une mauvaise sélectivité (présence de réactions parallèles et/ou concurrentes), préjudiciables sur les plans financier et environnemental (pertes de produits, ajouts d'équipements pour séparer les sous-produits et consommation énergétique). De plus, de nombreuses opérations industrielles prennent place en milieu visqueux aussi bien dans l'industrie des matières plastiques, du caoutchouc, du verre, de la céramique et de la peinture que dans l'industrie alimentaire et les biotechnologies. Dans ce cas, le mélange de liquides visqueux devient une tâche très difficile nécessitant de grandes consommations énergétiques ou de longs temps de mélange.

C'est le cas notamment des réactions de polymérisation, pendant lesquelles la viscosité du milieu peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur. Un mauvais mélange lors de l'addition de l'initiateur ou de co-monomères à différents stades du procédé de polymérisation peut conduire à la formation de points chauds et à la modification de la distribution des masses moléculaires, ce qui se traduit directement sur la qualité du produit final obtenu. L'homogénéisation de verres fondus très visqueux est également une étape déterminante dans la production des verres optiques. Dans les réactions de précipitation, la distribution de taille des cristaux dépend fortement du mélange à l'échelle moléculaire, où la ségrégation contrôle les sursaturations locales à l'introduction des réactifs. Enfin, dans les procédés de fermentation, les bouillons contenant les polysaccharides ou les micro-organismes filamenteux sont très visqueux, ce qui les rend difficiles à mélanger et aérer. En particulier, un épuisement local en oxygène dissous non renouvelé peut conduire à des perturbations dans le métabolisme des micro-organismes.

L'efficacité de ces réactions chimiques ou procédés industriels dépend donc très fortement de la qualité du mélange à différentes échelles. En effet, le mélange doit être homogène aussi bien aux grandes échelles (macromélange) qu'aux petites échelles (micromélange) pour que la réaction chimique s'opère dans de bonnes conditions. Le micromélange a plus particulièrement une influence déterminante sur la qualité du produit fini, la sélectivité et le rendement des réactions rapides.

Dans ce contexte, ce travail de thèse consiste en l'étude des processus de mélange par la mise en œuvre de techniques expérimentales appropriées de milieux faiblement à fortement visqueux, pour lesquels il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode fiable. Parmi les différentes méthodes de caractérisation, les méthodes chimiques sont particulièrement appréciées car elles permettent de caractériser le mélange facilement à l'aide de réactions compétitives telles que les réactions tests de *Dushman*, sans nécessiter la mise en place de capteurs locaux dans le réacteur. Elles sont basées sur un système de deux réactions compétitives dont la sélectivité d'un des produits d'une réaction est une mesure de la qualité du mélange. Cependant, si les systèmes chimiques existants sont bien adaptés à l'étude du mélange de produits faiblement visqueux, il n'y a pas de méthode simple et opérationnelle pour les fluides visqueux. Les objectifs de la thèse sont donc de développer et d'utiliser un système chimique pour caractériser l'efficacité du micromélange à des viscosités supérieures à 200 mPa.s.

La démarche générale choisie consiste à utiliser un système chimique aqueux de caractérisation du micromélange dont la viscosité du milieu réactionnel est augmentée par l'ajout d'un agent viscosifiant. Pour ce faire, le système chimique ainsi que l'agent viscosifiant, compatible avec le système test utilisé sont tout d'abord choisis. Puis, une fois le dispositif expérimental (cuve et mobile d'agitation) sélectionné, il s'agit d'établir un protocole de caractérisation du micromélange en présence de l'agent viscosifiant précédemment choisi, en déterminant notamment les concentrations en réactifs à utiliser. Enfin, ce protocole est ensuite appliqué pour caractériser le micromélange dans une cuve agitée en faisant varier différents paramètres susceptibles d'influencer la qualité du mélange.

Le présent manuscrit est composé de cinq chapitres, décrivant les différentes étapes des recherches effectuées.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur le micromélange et plus particulièrement les méthodes chimiques de caractérisation utilisées, issues de la littérature. En fin de chapitre, les choix de la méthode chimique et de l'agent viscosifiant sont discutés. Le deuxième chapitre présente le nouveau protocole de caractérisation du micromélange en milieu visqueux avec comme système chimique retenu, la réaction test iodure-iodate et l'Hydroxyéthylcellulose (HEC) comme agent viscosifiant choisi. Le dispositif expérimental est également présenté et les concentrations en réactifs à utiliser sont établies avec le choix d'un nouveau tampon (phosphate) comparé à la méthode de *Villermoux-Dushman* existante.

Dans le troisième chapitre, la cinétique des réactions est déterminée en présence d'HEC pour rendre compte ou non de l'influence d'HEC sur la cinétique des réactions. En effet, si cette dernière est modifiée en présence d'HEC, alors il est difficile ensuite de comparer les résultats de caractérisation du micromélange obtenus en présence et en l'absence d'HEC. Le quatrième chapitre concerne l'application du nouveau protocole à l'étude du micromélange en milieu visqueux dans une cuve agitée. A cet effet, un mobile d'agitation a été conçu sur mesure pour l'étude. Ce chapitre traite des résultats expérimentaux et de leur interprétation au regard de l'influence sur la qualité du micromélange de différents paramètres testés lors de l'étude en insistant plus particulièrement sur l'influence de la viscosité de la solution dans la cuve. Enfin, dans le dernier chapitre, une étude de l'interaction possible entre les espèces iodées du milieu réactionnel et l'HEC non soupçonnée au départ est réalisée en complément du chapitre précédent pour tenter d'expliquer certains résultats inattendus obtenus dans le chapitre IV.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats trouvés et présente des perspectives basées sur ces travaux.

Ce travail s'est déroulé dans le cadre du projet ANR PROCIP. L'objectif principal était de développer une méthodologie générale d'intensification des procédés qui comprend la mise en œuvre d'un logiciel ainsi que la validation et le support via des techniques efficaces expérimentales. Ce projet rassemblait six partenaires dont deux industriels (Solvay et Bluestar Silicones), une PME (Processium) et trois laboratoires en génie chimique (LGPC à Lyon, LGC à Toulouse et LRGP à Nancy). Il s'agissait notamment de faire l'acquisition de données sur les phénomènes de transfert de matière, le mélange et le transfert de chaleur pour caractériser les équipements. En ce qui concerne le mélange, le but est d'appliquer la méthode de caractérisation mise au point au cours de la thèse pour obtenir des données.



# **CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**



## **I.1 INTRODUCTION**

Le but de ce chapitre est de présenter une revue bibliographique non exhaustive de la problématique du mélange et plus particulièrement du micromélange au travers de méthodes physiques et chimiques de caractérisation issues de la littérature. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord introduire plusieurs concepts relatifs au mélange et au micromélange. Puis, nous décrirons de manière générale les méthodes chimiques de caractérisation de la qualité du micromélange existantes. Enfin, nous présenterons l'application de ces méthodes chimiques aux milieux visqueux en nous focalisant plus particulièrement sur le cas de la réaction test iodure-iodate en milieu visqueux. En effet, cette méthode semble a priori la plus intéressante à utiliser.

## **I.2 MELANGE**

Le mélange se définit comme tout processus qui peut être utilisé pour réduire l'inhomogénéité dans le but de parvenir au résultat désiré. Cette inhomogénéité peut concerner des phases, des concentrations, températures ou pressions, etc. Le mélange permet ainsi de réduire les échelles des inhomogénéités, jusqu'à l'échelle moléculaire. Il consiste à utiliser de l'énergie mécanique pour engendrer un champ de vitesse, dans le but d'homogénéiser, par déplacement de portions de fluide, des champs de concentrations par exemple comportant initialement de forts gradients.

Le mélange dans un équipement de taille macroscopique peut être décomposé en deux échelles principales : le macromélange et le micromélange comme on va le voir par la suite.

### **I.2.1 MACROMELANGE**

#### **I.2.1.1 NOTION DE MACROMELANGE**

Le macromélange concerne l'ensemble des processus de mélange qui assurent une uniformisation de composition du mélange réactionnel à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire à l'échelle du réacteur. Il est caractérisé par un temps de macromélange  $t_M$  dans un réacteur fermé et par l'existence d'une distribution des temps de séjour dans les réacteurs continus. Le temps de macromélange est défini comme le temps nécessaire pour obtenir un mélange avec un degré d'homogénéisation donné (95 ou 99%) dans des conditions d'agitation déterminées. Cela signifie que la concentration a atteint 95% ou 99% de sa valeur finale (Xuereb et al.,

2006). En effet, il est important de connaître la valeur de  $t_M$  pour savoir dans quel cas on est limité par le macromélange ou pas, en le comparant au temps caractéristique de réaction. Pour ce faire, des méthodes de mesure du macromélange existent et sont présentées au paragraphe suivant.

### **I.2.1.2 METHODES DE MESURE DU MACROMELANGE**

L'étude de la distribution des temps de séjour (DTS) est la méthode classique généralement utilisée pour l'estimation du macromélange correspondant à la distribution spatiale des produits à l'échelle macroscopique (Villermaux, 1993) en réacteur ouvert. Pour déterminer la distribution des temps de séjour, un traceur est introduit (colorant, sel, élément radioactif, etc.) dans le système selon une fonction connue (injection par échelon ou par impulsion). A la sortie, les changements induits par la fonction d'injection, décelables par une propriété physique caractéristique du traceur, sont mesurés (conductivité, pH, densité optique, indice de réfraction, fluorescence, radioactivité, etc.). Le traceur choisi ne doit pas modifier les propriétés physiques du milieu (même densité, même viscosité) et l'introduction du traceur ne doit pas changer les conditions hydrodynamiques. La réponse du système est alors comparée à celles de modèles existants basés sur des réacteurs idéaux (parfaitement agité ou piston) et ainsi le comportement hydrodynamique du système peut être décrit par un modèle d'écoulement. Par contre, les fonctions de distribution de temps de séjour sont incapables de donner des informations relatives au micromélange car celui-ci est associé aux processus qui assurent l'homogénéité à l'échelle microscopique et moléculaire et qui se déroulent de manière indépendante du macromélange.

Des techniques de visualisation ont également été développées pour la caractérisation du macromélange. Il s'agit de méthodes non intrusives qui permettent d'obtenir des informations très utiles telles que la localisation des zones mortes, mal mélangées, sans perturber les lignes de courant.

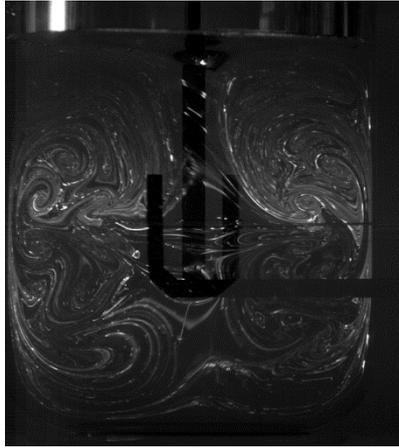


Figure I.1 : Visualisation du mélange par la méthode LIF pour une ancre avec un nombre de Reynolds d'agitation  $Re = 98$  et un fluide de viscosité  $\eta = 0,2 \text{ Pa.s}$  (Schmidt, 2014).

On peut citer d'une part, la fluorescence induite par laser (Laser Induced Fluorescence, LIF en anglais) qui consiste en l'émission spontanée de photons par les molécules d'un traceur, suite à l'absorption d'un rayonnement laser « accordé » sur une transition de l'espèce sondée. Grâce à l'analyse des images, on peut en déduire l'état de mélange du fluide et plus particulièrement les zones mortes et bien mélangées comme illustré sur la Figure I.1 (Houcine et al., 1996).

D'autre part, la vélocimétrie par images de particules (Particle Image Velocimetry, PIV en anglais) (Fontaine et al., 2013) permet l'acquisition de champs de vitesses quasi-instantanées dans un plan de l'écoulement (Figure I.2). Pour ce faire, des particules de même masse volumique que le fluide sont introduites dans le fluide. Leur déplacement est ensuite visualisé par un faisceau laser et enregistré par une caméra vidéo à grande vitesse. Ces techniques optiques ne sont pas adaptées à l'étude du micromélange car les résolutions temporelle et spatiale des équipements limitent leur utilisation aux études de macromélange.

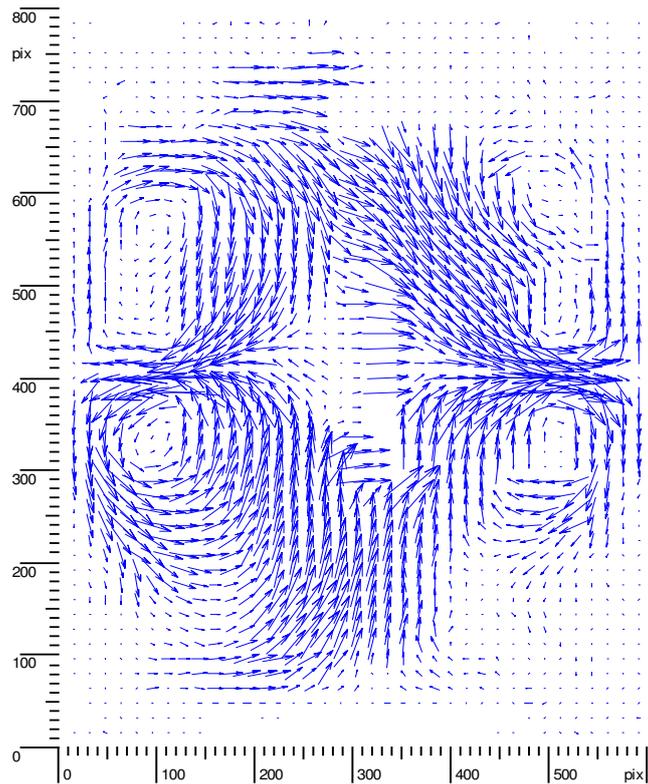


Figure I.2 : Champ de vitesse obtenu par la méthode PIV pour une ancre avec un nombre de Reynolds d'agitation  $Re = 98$  et un fluide de viscosité  $\eta = 0,2 \text{ Pa.s}$  (Schmidt, 2014).

Une autre méthode, dite intrusive, qui permet de quantifier le mélange de manière locale, consiste à mesurer en un point donné et en fonction du temps une propriété physique d'un traceur inerte après son injection instantanée (par exemple la concentration) à l'aide d'une sonde plongeante (sonde pHmétrique, optique, conductimétrique, etc.). Prenons le cas de la concentration comme propriété physique pour la suite. La mesure de la concentration en un point donné et en fonction du temps fait apparaître d'importantes fluctuations qui s'estompent au cours du temps, la concentration finale se stabilisant au niveau de la nouvelle concentration moyenne. Ces grandes fluctuations reflètent le passage devant la sonde d'un ensemble d'agrégats tantôt riches, tantôt pauvres en traceur jusqu'à l'uniformisation complète. Si on place plusieurs sondes, on obtient un signal différent pour chaque sonde et lorsque la concentration atteint 95 % ou 99 % de la valeur finale pour l'ensemble des sondes, on a accès à la valeur du temps de macromélange (Xuereb et al., 2006). Par contre, la résolution spatiale liée au volume de mesure de la sonde ainsi que la résolution temporelle liée au temps de réponse de la sonde ne permettent pas d'atteindre des résolutions comparables aux échelles où les processus de micromélange ont lieu.

Jusqu'à présent, uniquement des méthodes physiques de mesure du macromélange ont été évoquées mais il existe également des méthodes chimiques pour caractériser le macromélange. C'est le cas, à titre d'exemple, de la méthode acide-base ou communément appelée méthode de décoloration (Cabaret et al., 2007) qui consiste à injecter localement un acide concentré (acide chlorhydrique par exemple) dans une solution basique contenant un indicateur coloré, le violet de bromocrésol par exemple (ou inversement). Le changement de couleur progressif est ensuite filmé et les images obtenues sont analysées pour caractériser le mélange au cours du temps. La méthode permet ainsi de visualiser les régions ségréguées (couleur rouge sur la Figure I.3) et mélangées (couleur jaune sur la Figure I.3). On considère que le temps de macromélange est atteint lorsque 90 % des pixels ont effectué leur changement de couleur. La méthode repose donc sur une réaction acido-basique et le ratio molaire acide/base a une influence sur les résultats obtenus. En effet, si le ratio molaire acide/base est supérieur à 2, l'expérience donne accès au temps de macromélange. Par contre, si le ratio molaire acide/base est proche de 1, l'expérience aboutit à une évaluation du temps de micromélange (Nagata, 1975). Dans ce dernier cas, les expériences sont difficilement reproductibles (Godleski et Smith, 1962), c'est pourquoi des systèmes de réactions chimiques concurrentes (Guichardon et Falk, 2000) sont typiquement utilisés pour étudier le micromélange au lieu de la méthode de neutralisation acide-base comme nous le verrons dans la suite de l'étude.

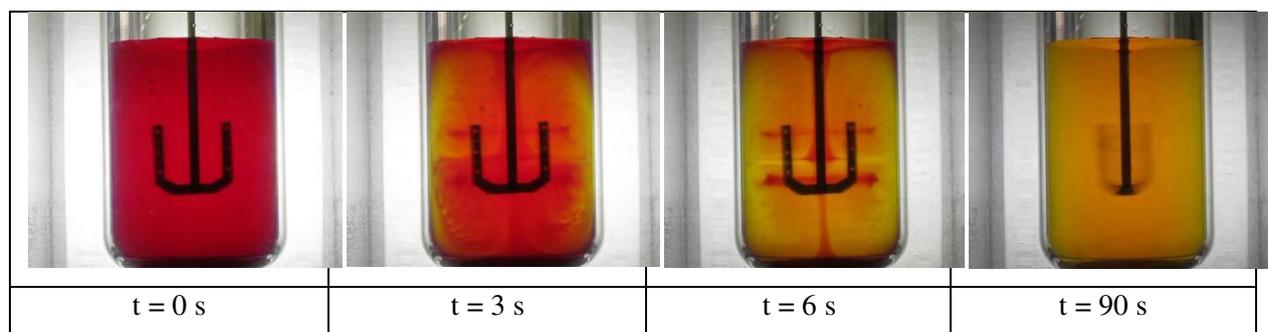


Figure I.3 : Suivi de la décoloration base (rouge) - acide (jaune) au cours du temps pour une ancre avec un nombre de Reynolds d'agitation  $Re = 98$  et un fluide de viscosité  $\eta = 0,2 \text{ Pa.s}$  (Schmidt, 2014).

En résumé, les méthodes physiques évoquées ci-dessus sont bien adaptées aux études de macromélange mais ne peuvent pas rivaliser avec les méthodes chimiques pour l'étude du mélange à l'échelle moléculaire (cf. paragraphe I.3). Les études concernant le macromélange

donnent généralement des informations sur la distribution des concentrations à l'échelle macroscopique qui influe directement sur les vitesses de réaction. Bien que nécessaires, ces études ne sont pas suffisantes pour décrire l'ensemble du processus de mélange dans le réacteur ainsi que les effets de mélange sur les réactions chimiques.

## **I.2.2 MICROMELANGE**

### **I.2.2.1 NOTION DE MICROMELANGE ET ETAT DE SEGREGATION**

Le micromélange concerne l'ensemble des processus de mélange qui assurent l'homogénéité à l'échelle microscopique et moléculaire, et qui caractérisent la texture fine du mélange. Cette notion a vu le jour dans les années 1950 grâce aux travaux de Danckwerts (Danckwerts, 1958) et se traduit par un temps de micromélange qu'on peut estimer selon le processus de micromélange dominant comme on le verra par la suite.

Les phénomènes de micromélange se caractérisent par l'état de ségrégation et se situent dans une gamme qui va des dimensions moléculaires à l'échelle où les hétérogénéités de composition deviennent détectables par les moyens d'observation usuels, c'est-à-dire quelques centaines de micromètres dans un liquide normal. Les processus intervenant à une échelle supérieure sont considérées relevant du macromélange.

Un mélange macroscopiquement homogène peut présenter une structure microscopique variable (Villermaux, 1993). Deux cas limites sont présentés ci-après :

- soit le fluide est intimement mélangé à l'échelle moléculaire : deux molécules quelconques peuvent venir au contact l'une de l'autre et réagir entre elles. Dans ce cas, on dit que l'on a un microfluide, c'est-à-dire un fluide parfaitement micromélangé (c'est un cas limite, cf. schéma de droite sur la Figure I.4),
- soit les molécules restent groupées par paquets dont les dimensions sont petites à l'échelle macroscopique (quelques mm à quelques cm). Ces paquets sont appelés domaines de ségrégation. Si ceux-ci ne se défont pas lors de la traversée du réacteur (c'est un cas limite, cf. schéma de gauche sur la Figure I.4), on dit que l'on a un macrofluide ou que la ségrégation est totale.

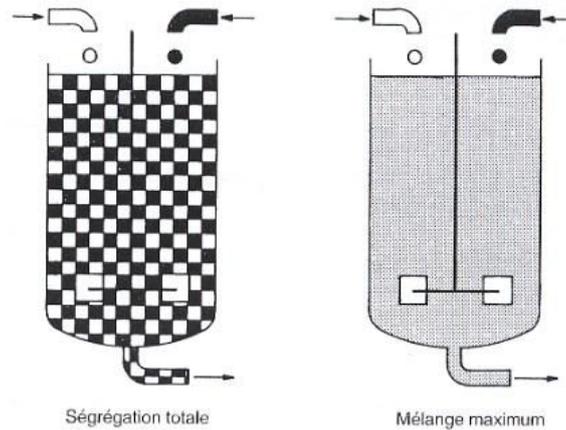


Figure I.4 : Les deux états limites d'un fluide (Trambouze, 2002).

Un fluide réel présente en général une ségrégation partielle. On peut le considérer dans un état intermédiaire entre le macrofluide et le microfluide. L'échelle de ségrégation mesure la taille des domaines de ségrégation. Une autre grandeur importante est le temps caractéristique de décroissance de la ségrégation sous l'influence de la diffusion, de la turbulence ou de l'agitation mécanique. Ce temps correspond au temps de micromélange. On peut également le définir comme le temps caractéristique nécessaire pour passer de l'état de macrofluide à celui de microfluide. Pour l'estimer, cela requiert d'examiner les processus physiques qui gouvernent la décroissance de ségrégation depuis les grandes tailles (macro-échelle) jusqu'à l'homogénéité moléculaire comme on va le voir au paragraphe suivant.

### **I.2.2.2 MECANISMES DE DECROISSANCE DE LA SEGREGATION**

#### *I.2.2.2.1 Cas du mélange en écoulement turbulent*

Trois étapes successives peuvent être décrites pour passer de l'état de macrofluide à l'état de microfluide quand on mélange deux courants de fluide (Xuereb et al., 2006) :

- distribution d'un courant de fluide dans un autre, sous l'effet de gradients de vitesse conduisant à la formation et la répartition uniforme d'agrégats de grande taille (dimension  $L_s$  de l'ordre du centimètre). Cette étape correspond au macromélange,
- diminution de la taille des agrégats essentiellement sous l'effet du cisaillement turbulent, ce qui conduit à une augmentation de la surface de contact entre les agrégats. La dimension de ces agrégats diminue jusqu'à une échelle, nommée échelle de Kolmogorov  $\lambda_K$ , qui correspond à la dimension minimale d'un tourbillon.

$$\lambda_K = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (I.1)$$

avec  $\nu$ , la viscosité cinématique et  $\varepsilon$ , la puissance spécifique dissipée exprimée en  $W.kg^{-1}$ .

- diminution de la taille des agrégats par le cisaillement laminaire et la diffusion moléculaire jusqu'à disparition instantanée des agrégats par diffusion à une échelle ultime, l'échelle de Batchelor  $\lambda_B$ . Elle correspond à la dimension minimale d'un agrégat.

$$\lambda_B = \frac{\lambda_K}{\sqrt{Sc}} \quad (I.2)$$

avec  $Sc$ , le nombre de Schmidt du fluide.

En fonction du domaine d'échelle, on peut estimer le temps de micromélange à partir de plusieurs corrélations issues de la littérature et basées sur des modèles de micromélange différents (Baldyga et Bourne, 1984) qui sont valables uniquement en écoulement turbulent. Cependant, cette estimation reste tout de même délicate car il s'agit avant tout de savoir quelle corrélation utiliser.

| Domaine d'échelle                  | Temps                 | Corrélation  |
|------------------------------------|-----------------------|--|
| Entre $L_s$ et $\lambda_K$         | Temps de Corrsin      | $t_{m_c} = 2,04 \left( \frac{L_s^2}{\varepsilon} \right)^{1/3} + \frac{1}{2} \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \ln(Sc)$ |
| Entre $12\lambda_K$ et $\lambda_K$ | Temps d'incorporation | $t_{m_i} = 17,2 \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}$  |
| Entre $\lambda_K$ et $\lambda_B$   | Temps de diffusion    | $t_{m_d} = \frac{Sc}{(985 + 0,0175 Sc)} \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}$  |

Tableau I.1 : Corrélation du temps de micromélange en fonction du domaine d'échelle (Johnson et Prud'homme, 2003).

D'après le Tableau I.1, on constate que le temps de micromélange est fonction de la puissance mécanique dissipée  $\varepsilon$  quel que soit le domaine d'échelle. De plus, en fonction de la valeur de  $L_s$  prise égale à la taille caractéristique du panache d'injection dans le cas d'un réacteur semi-batch et des caractéristique du fluide ( $\eta$ ,  $\rho$  et  $\mathcal{D}$ ), le processus dominant change. En pratique,

on prend la valeur maximale des corrélations pour le temps de micromélange car c'est généralement le temps le plus grand qui gouverne la décroissance de ségrégation. Pour des fluides de viscosité élevée, c'est le temps de diffusion qui est le plus grand donc la diffusion moléculaire devient l'étape limitante alors que dans le cas de l'eau, c'est soit le temps de Corrsin soit le temps d'incorporation qui est le plus grand en fonction de la valeur de  $L_s$ . Toutefois, les corrélations du temps de micromélange présentées dans le Tableau I.1 décrivent uniquement le mélange en écoulement turbulent et quand on travaille avec des fluides visqueux, on est plus souvent en écoulement laminaire et dans ce cas, les mécanismes de décroissance de la ségrégation ne sont pas les mêmes (Cochard, 2000).

#### *1.2.2.2.2 Cas du mélange en écoulement laminaire*

Dans le cas d'un écoulement laminaire, les agrégats de fluide sont soumis à des gradients de vitesse beaucoup moins forts qu'en écoulement turbulent. Le mélange est principalement réalisé par advection et diffusion moléculaire. A ce sujet, Raynal et Gence (1997) ont proposé une description globale du mélange en écoulement laminaire par analyse dimensionnelle de l'effet de la diffusion dans les écoulements de Stokes. Ils ont ainsi déterminé une expression du temps caractéristique de mélange, fonction des paramètres hydrodynamiques et des propriétés du fluide comme suit :

$$t_m \sim \frac{L_s^2}{\nu} Re^{-2/3} Sc^{1/3} \quad (I.3)$$

Cette expression indique qu'une augmentation de la vitesse induit une diminution du temps caractéristique de mélange. En effet, selon l'équation (I.3), le temps  $t_m$  est directement proportionnel à la vitesse d'agitation  $N$  à la puissance  $-2/3$  en considérant le nombre de Reynolds d'agitation dans une cuve agitée par exemple. Par contre, en ce qui concerne l'effet théorique de la viscosité sur le mélange, le temps  $t_m$  est, à première vue, indépendant de la viscosité du fluide sauf si le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$  diminue significativement quand la viscosité du fluide augmente, ce qui est généralement le cas. Ainsi, une augmentation de la viscosité induit une augmentation du temps  $t_m$ .

### I.2.2.3 IMPACT DE LA SEGREGATION SUR LA REACTION CHIMIQUE

Pour savoir si une réaction chimique est limitée par le phénomène de ségrégation, il s'agit de comparer les valeurs respectives du temps caractéristique de réaction  $t_R$  et du temps de micromélange  $t_m$ . Pour ce faire, le nombre de Damköhler  $Da$  est généralement introduit et il traduit la compétition entre les processus de micromélange et de réaction :

$$Da = \frac{t_m}{t_R} \quad (I.4)$$

Si le temps caractéristique de réaction est grand devant le temps de micromélange (réaction lente,  $Da < 1$ ), le milieu apparaît comme un microfluide. Par contre, si le temps caractéristique de réaction est plus petit que le temps de micromélange (réaction rapide,  $Da > 1$ ), le milieu apparaît comme fortement ségrégué et, dans ce cas, on peut dire que la ségrégation a un impact sur la réaction chimique. Par exemple, cela peut entraîner une baisse des rendements et de la sélectivité induisant la formation de produits secondaires. Le micromélange est donc un facteur à considérer pour des réactions rapides se déroulant sur la même échelle de temps ou à une échelle de temps inférieure au mélange, notamment lors de la mise en contact des réactifs. C'est le cas des réactions typiques telles que certaines synthèses organiques (Paul et al., 1992), les réactions de polymérisation (Middleman, 1977; Tadmor and Gogos, 2006), les fermentations (Winkler, 1990), et les réactions de précipitation (Zauner et Johnes, 2000) comme par exemple la précipitation de l'oxalate de calcium pour laquelle le diamètre moyen en masse des particules dépend fortement du temps de micromélange et en particulier est fonction de la puissance spécifique moyenne dissipée dans le réacteur. La comparaison des différents temps caractéristiques de micromélange présentés dans le Tableau I.1 avec le temps caractéristique de réaction considérée peut également donner une estimation de l'échelle à partir de laquelle la compétition entre la réaction et le mélange a lieu

Ainsi, pour caractériser le mélange à l'échelle où se déroulent les processus chimiques, il faudrait disposer de sondes capables de détecter les hétérogénéités de composition jusqu'à l'échelle moléculaire soit une taille bien inférieure à la résolution des sondes actuelles. C'est pourquoi, des méthodes chimiques permettant de caractériser la qualité du micromélange ont été développées au cours de ces trente dernières années. En effet, certains systèmes

réactionnels sont sensibles au mode de mise en contact des réactifs et peuvent donc être utilisés comme des indicateurs de la qualité du micromélange.

### **I.3 CARACTERISATION DE LA QUALITE DU MICROMELANGE PAR DES METHODES CHIMIQUES**

Quant il s'agit d'utiliser des systèmes de réactions chimiques pour caractériser le micromélange, les conditions requises par un système de réactions sont principalement (Baldyga et Bourne, 1999) :

- la trace de l'histoire du mélange doit être gardée dans le système sous la forme d'un ou plusieurs produits stables;
- le mécanisme réactionnel doit être connu et le plus simple possible;
- les cinétiques de réaction de toutes les réactions possibles doivent être connues et au moins une des réactions doit être plus rapide que le processus de micromélange;
- l'influence du micromélange doit pouvoir être analysée facilement, autrement dit l'analyse des produits réactionnels doit être aisée;
- la mise en œuvre des réactions doit être simple et reproductible;
- les réactifs doivent être de préférence courants, non toxiques, peu polluants et peu onéreux.

Pour ce faire, deux types de systèmes chimiques sont généralement utilisés : les systèmes de réactions consécutives concurrentes et les systèmes de réactions concurrentes parallèles.

#### **I.3.1 REACTIONS CONSECUTIVES CONCURRENTES**

Ces réactions répondent au schéma réactionnel suivant :



où la réaction (I.5) est quasiment instantanée et la réaction (I.6) rapide avec un temps de réaction comparable à celui du processus de micromélange.

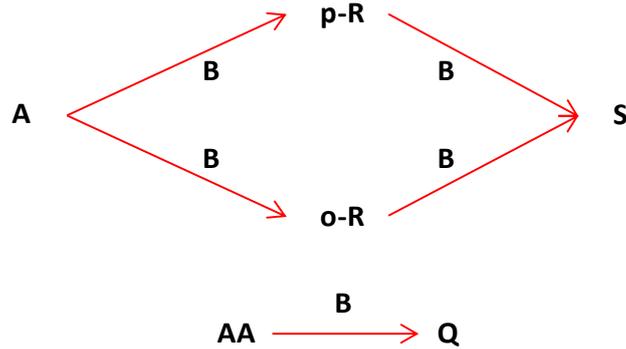
Le test consiste à injecter, en défaut stœchiométrique, le réactif B dans un réacteur rempli de réactif A. Si le mélange est parfait, B est instantanément réparti dans l'ensemble du réacteur et est prioritairement et complètement consommé par A. Par conséquent, on n'observe pas de formation de S. Au contraire, dans des conditions de mauvais mélange, il existe localement

une surconcentration de B qui après consommation totale du A environnant, réagit avec R pour former S. Ainsi, la sélectivité du système en S rend compte de l'état de ségrégation du système. On a donc accès à une mesure de l'efficacité du micromélange.

| Réaction test                                      | Réactif A  | Réactif B                           | Références                                      |
|--|--|-------------------------------------|---|
| Nitration  | durène<br>alkyl benzènes   | ion nitronium                       | Hanna et al., 1969<br>Nabholz et Rys, 1977      |
| Iodation sélective de la l-tyrosine                | l-tyrosine   | iode                                | Paul et Treybal, 1971<br>Bourne et Rohani, 1983 |
| Bromation  | 1,3,5-triméthoxybenzène  | brome                               | Bourne et Kozicki, 1977                         |
| Complexe EDTA avec précipitation et neutralisation | baryum complexé par l'EDTA en milieu basique et en présence de sulfate | acide chlorhydrique (ion hydronium) | Barthole et al., 1982                           |
| Couplage diazo : seconde réaction de Bourne        | 1-naphthol<br>2-naphthol   | acide sulfanilique diazoté          | Bourne et al., 1990<br>Bourne et al., 1992      |

Tableau I.2 : Présentation de quelques systèmes de réactions consécutives concurrentes.

Le Tableau I.2 montre quelques exemples de systèmes de réactions consécutives concurrentes ayant une distribution de produits dépendante du mélange. Parmi celles-ci, la méthode la plus connue et la plus utilisée, construite suivant ce schéma, est le couplage entre le 1-naphthol et l'acide sulfanilique diazoté donnant deux produits qui sont des colorants. Ce système est néanmoins plus compliqué puisqu'il met en jeu plus de deux réactions (Figure I.5). De plus, elle présente certains inconvénients comme l'utilisation de réactifs dangereux et polluants pour l'environnement, la sensibilité des réactifs à la température et l'instabilité du produit S formé.



Avec A le 1-naphthol, AA le 2-naphthol, B l'acide sulfanilique diazoté, p-R le colorant para monoazo provenant du 1-naphthol, o-R le colorant ortho monoazo provenant du 1-naphthol, S le colorant biazoté provenant du 1-naphthol et Q le colorant monoazo provenant du 2-naphthol

Figure I.5 : Schéma réactionnel du couplage du 1-naphthol et 2-naphthol avec l'acide sulfanilique diazoté (Bourne et al., 1992 ).

### I.3.2 REACTIONS CONCURRENTES PARALLELES

Ces réactions répondent au schéma réactionnel suivant :



Pour les mêmes raisons que précédemment, la réaction (I.7) est quasiment instantanée et la réaction (I.8) suffisamment rapide pour qu'elle ait un temps caractéristique du même ordre de grandeur que le temps de micromélange.

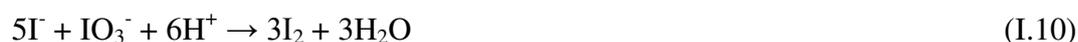
Le test consiste, de manière similaire au cas précédent, à injecter B, en défaut stœchiométrique, dans un mélange de C et A. La distribution des produits dépendra de l'efficacité du micromélange ; seulement R sera formé en cas de mélange parfait, tandis que la formation de S rendra compte de l'état de ségrégation du fluide. De même que dans le cas précédent, la sélectivité en S du système informe sur l'état de ségrégation.

| Réaction test                      | Réactif A | Réactif B     | Réactif C        | Références     |
|------------------------------------|-----------|---------------|------------------|----------------|
| Nitration du benzène et du toluène | benzène   | ion nitronium | toluène          | Tolgyesi, 1965 |
| Hydrolyse alcaline                 | acide     | hydroxyde de  | chloroacétate de | Bourne et Yu,  |

|   |                        |                        |                                      |   |
|---|------------------------|------------------------|--------------------------------------|---|
| d'un ester et<br>neutralisation<br>simultanée : troisième<br>réaction de Bourne | chlorhydrique          | sodium                 | méthyle<br>chloroacétate<br>d'éthyle | 1992  |
| Réaction test iodure-<br>iodate   | ion borate             | acide sulfurique       | ions iodure et<br>iodate             | Fournier et al.,<br>1996<br>Guichardon et<br>Falk, 2000 |
| Hydrolyse d'un acétal<br>avec neutralisation<br>simultanée                      | acide<br>chlorhydrique | hydroxyde de<br>sodium | 2,2-<br>diméthoxypropane             | Baldyga et al.,<br>1998                                 |

Tableau I.3 : Présentation de quelques systèmes de réactions concurrentes parallèles.

Le Tableau I.3 présente quelques exemples de systèmes de réaction concurrentes parallèles ayant une distribution de produits dépendante du mélange. La méthode la plus connue et la plus utilisée, construite suivant ce schéma, est la réaction test iodure-iodate (Guichardon, 1996) que nous utiliserons dans la suite de l'étude. Cette méthode chimique repose sur l'utilisation d'un système de deux réactions concurrentes parallèles :



La réaction (I.10) d'oxydo-réduction entre les couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  est très rapide mais toutefois beaucoup plus lente que la réaction (I.9) acido-basique entre les couples  $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

Le test consiste à ajouter en défaut stœchiométrique une quantité d'acide sulfurique à un mélange contenant des ions iodure, iodate et borate. En présence d'une surconcentration locale d'acide, l'iode est formé par la réaction (I.10) et peut réagir instantanément avec les ions iodure pour former les ions triiodure suivant la réaction d'équilibre (I.11).



La concentration en ion triiodure est mesurée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 353 nm.

## **I.4 EXTENSION DE LA CARACTERISATION DE LA QUALITE DU MICROMELANGE PAR DES METHODES CHIMIQUES AUX MILIEUX VISQUEUX**

### **I.4.1 METHODES CHIMIQUES EN MILIEU VISQUEUX**

Malgré de nombreuses études relatives à l'efficacité du micromélange utilisant des méthodes chimiques dans des cuves agitées et divers mélangeurs, peu de travaux se sont intéressés aux systèmes visqueux. Les études expérimentales qui se sont focalisées sur l'influence de la viscosité sur le micromélange ont été essentiellement réalisées en utilisant la seconde réaction de Bourne et la troisième réaction de Bourne. Les deux agents viscosifiants utilisés étaient la CarboxyMéthylCellulose (CMC) et l'HydroxyEthylCellulose (HEC). La CMC (Blanose type 7MF Hercules®) a été employée à des concentrations massiques comprises entre 0,2 et 0,6 %, ce qui a permis d'augmenter la viscosité de près d'un ordre de grandeur (7,9 mPa.s à 0,6 %) et de conserver le comportement newtonien de la solution (Bourne et Maire, 1991). Par contre, la viscosité des solutions CMC-eau dépendait du pH et les réactions test utilisées impliquaient des variations de pH assez grandes au cours de la réaction donc la viscosité de la solution était susceptible de varier. Ainsi, la CMC ne s'est pas avérée être l'additif idéal, et un autre viscosifiant a également été testé par la suite. Il s'agit de l'HEC (Natrosol® Grade GR) qui présentait un comportement newtonien jusqu'à 1 % en masse dans la solution avec une viscosité de l'ordre de 6,2 mPa.s pour 0,5 % (Bourne et al., 1995). De plus, la viscosité des solutions restait quasiment indépendante du pH dans la gamme 1-11. Enfin, le polyéthylène polypropylène glycol (PEPPG Breox 75 W 1800) a également été testé dans le cas de la troisième réaction de Bourne (Baldyga et al., 1998). Son utilisation a permis d'augmenter de manière plus significative la viscosité de la solution tout en préservant le caractère newtonien de la solution résultante. Par exemple, à 25° C, une solution aqueuse de PEPPG à 30 % en masse présente une viscosité de l'ordre de 100 mPa.s (Baldyga et Bourne, 1999). Par contre, l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique (réactif A) conduit à une chute de la viscosité de la solution tandis que des concentrations trop élevées en hydroxyde de sodium (réactif B) entraînent la formation d'une solution colloïdale.

Concernant le système de réaction test iodure-iodate, celui-ci a été étendu à l'étude du micromélange en milieu visqueux et le choix du viscosifiant ne s'est pas tourné vers un additif polymérique comme précédemment mais vers la glycérine (Guichardon et al., 1997), qui a été

ajoutée en large quantité dans la solution (environ 90 % en masse) pour atteindre des viscosités de l'ordre de 200 mPa.s (cf. paragraphe I.4.2).

D'après le Tableau I.4, on peut constater que les études qui ont été réalisées à plus hautes viscosités sont généralement basées sur des systèmes de réactions testés avec succès à faible viscosité sauf pour le système de réactions proposé par Frey et Denson (1988). Il s'agit d'un système de deux réactions consécutives concurrentes impliquant la paraphénylène diamine (A) et l'anhydride phtalique (B). Ces réactions ont lieu dans du polyéthylène fondu à des concentrations diluées et à des températures élevées entre 100° C et 150° C. Tous les autres systèmes sont des solutions aqueuses auxquelles un composé visqueux a été ajouté pour augmenter la viscosité. Comme on peut le remarquer dans le Tableau I.4, le niveau de viscosité du liquide utilisé n'excède pas 300 mPa.s pour les trois systèmes de réactions test couramment utilisés (seconde réaction de Bourne, troisième réaction de Bourne et réaction test iodure-iodate). Ainsi, à partir de ce constat, on peut déduire l'intérêt de mettre en place une méthode de caractérisation du micromélange en milieu beaucoup plus visqueux. Ce milieu se rapprocherait de fait d'un milieu de réaction de polymérisation et dans ce domaine, la demande de méthodes de caractérisation est très importante.

| Réaction test                       | Viscosifiant  | Références   |
|-------------------------------------|---|--|
| Iodation sélective de la l-tyrosine | Additif à base de polymère<br>(1,08-3,7-6,4 m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> à 25° C)  | Bourne et Rohani, 1983   |
| Réaction d'imidisation              | Polyéthylène fondu<br>(10 <sup>5</sup> mPa.s à 150° C)  | Frey et Denson, 1988   |
| Seconde réaction de Bourne          | CMC (Blanose type 7MF Hercules®)<br>(0,9-7,9 mPa.s à 25° C)<br><br>HEC (Natrosol® Grade GR)<br>(0,89-3,6-6,2-8,9 mPa.s à 25° C) | Bourne et al., 1989<br>Bourne et Maire, 1991<br><br>Baldyga et al., 1995<br>Baldyga et al., 1997                     |
| Troisième réaction de Bourne        | HEC (Natrosol® Grade 250 GR)<br>(1-6,2 mPa.s à 20° C)<br><br>PEPPG (Breox 75 W 1800)<br>(de 1 à 270-300 mPa.s à 25° C)          | Bourne et al., 1995<br>Kunowa et al., 2007<br><br>Baldyga et al., 1998<br>Baldyga et al., 2000<br>Rozeń et al., 2001 |

|                             |   |  |
|-----------------------------|---|--|
| Réaction test iodure-iodate | Glycérine (de 1 à 170 mPa.s à 20° C)<br>HEC (0 % - 0,125 % - 0,375 %) | Guichardon et al., 1997<br>Kunowa et al., 2007 |
|-----------------------------|---|--|

Tableau I.4 : Récapitulatif des systèmes réactionnels utilisés pour caractériser le micromélange en milieu visqueux.

#### I.4.2 CAS DE LA REACTION TEST IODURE-IODATE EN MILIEU VISQUEUX

Pour pouvoir mener à bien la réaction test iodure-iodate en milieu visqueux, le viscosifiant choisi doit respecter au mieux les conditions suivantes (Baldyga et Bourne, 1999) :

- 1°) avoir de préférence un comportement rhéologique newtonien;
- 2°) former avec l'eau des solutions de viscosité significative;
- 3°) être chimiquement inerte vis-à-vis des réactifs utilisés;
- 4°) ne pas perturber l'analyse des produits réactionnels;
- 5°) être stable dans le temps.

Plusieurs agents viscosifiants ont été testés en vue d'être utilisés dans le cadre de la réaction test iodure-iodate (cf. Tableaux I.5 et I.6). Cependant, selon leurs caractéristiques, certains se sont avérés incompatibles avec la réaction test comme le saccharose, le PEG et l'Emkarox® parce qu'ils réagissent, directement ou indirectement, avec l'iode formé (produit de la réaction). D'autres, comme la CMC ou l'HEC (Natrosol® Grade 250 GR) ont un comportement newtonien jusqu'à 1 % en masse dans l'eau sans impact significatif du pH sur la viscosité du fluide dans la gamme pH=7-10. Cependant, dans le cas de la CMC, le système réactionnel a donné des résultats peu reproductibles : une modification du comportement rhéologique au niveau de l'agitateur pourrait expliquer ce phénomène (Fournier, 1994).

La glycérine a été efficacement employée pour caractériser le micromélange en milieu visqueux par la réaction test iodure-iodate (Guichardon et al., 1997). En effet, la glycérine s'est avérée compatible avec la réaction test. Il a été démontré qu'elle présentait l'avantage d'être inerte chimiquement par rapport au système réactionnel, de ne pas perturber le dosage des produits de la réaction par spectrophotométrie et d'avoir un comportement newtonien. Cependant, son faible pouvoir viscosifiant (viscosité égale à 170 mPa.s à 20° C et pour 89,6% massique en glycérine dans l'eau) nécessite de l'ajouter dans des proportions importantes pour atteindre des viscosités appréciables. Par conséquent, cela modifie notablement les propriétés physico-chimiques du milieu et oblige à déterminer, de nouveau, les constantes

d'équilibre ainsi que les cinétiques des réactions. Les expériences réalisées avec la glycérine ont montré l'importance de la viscosité sur le micromélange. Quand la viscosité augmente, les résultats montrent une augmentation de la quantité d'iode formé, qui rend compte de l'augmentation de la ségrégation et donc du mauvais micromélange (Guichardon et al., 1997).

| Viscosifiants                         | Avantages  | Inconvénients  | Références                                  |
|---------------------------------------|--|--|---|
| CMC                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- comportement newtonien jusqu'à 1% en masse,</li> <li>- allure du spectre de l'iode peu modifiée par la présence de CMC.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- non newtonien à partir de 1% en masse,</li> <li>- résultats peu reproductibles,</li> <li>- viscosité dépend du pH de la solution.</li> </ul>                            | Bourne et al., 1989<br>Fournier, 1994       |
| Saccharose                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- permet d'obtenir des viscosités de l'ordre de <math>10^{-3}</math> <math>m^2.s^{-1}</math> soit environ 1,6 Pa.s,</li> <li>- spectre de l'iode dans une solution de saccharose fraîchement préparée non modifié.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- réaction parasite : hydrolyse du saccharose en milieu acide, glucose formé peut réagir avec l'iode.</li> </ul>  | Fournier, 1994                              |
| PEG<br>(Polyéthylène glycol)          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- viscosité de l'ordre de 200-500 mPa.s à 20° C pour une solution PEG 8000-eau à 50% en masse.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- décoloration d'une solution d'iode après son addition à une solution aqueuse de PEG : formation de complexes.</li> </ul>  | Fournier, 1994                              |
| HEC<br>(Natrosol®<br>Grade 250<br>GR) | <ul style="list-style-type: none"> <li>- comportement newtonien jusqu'à 0,5 % en masse,</li> <li>- viscosité moins sensible au pH que la CMC : pas de variation de viscosité pour pH allant de 1 à 11.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- solutions concentrées non newtoniennes,</li> <li>- pour 0,5 % en masse, viscosité de l'ordre de 6,2 mPa.s : faible viscosité atteinte.</li> </ul>                       | Bourne et al., 1995<br>Baldyga et al., 1995 |
| Glycérine                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- comportement newtonien,</li> <li>- inerte chimiquement par rapport au système réactionnel.</li> <li>- ne perturbe pas le dosage</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- ajout en grande quantité car faible pouvoir viscosifiant : viscosité atteinte 170 mPa.s.</li> <li>- difficulté à solubiliser les réactifs dans des solutions</li> </ul> | Guichardon et al., 1997                     |

|          |  |   |               |
|----------|--|---|---------------|
|          | des produits de la réaction par spectrophotométrie.  | concentrées en glycérine jusqu'à 90 % en masse.   |               |
| Emkarox® | - beaucoup plus visqueux que la glycérine.<br>- paraît compatible avec les réactifs de la réaction test. | - réagit avec l'iode en présence des ions iodure. | Cochard, 2000 |

Tableau I.5 : Récapitulatif des différents agents viscosifiants testés dans le cadre de la réaction test iodure-iodate.

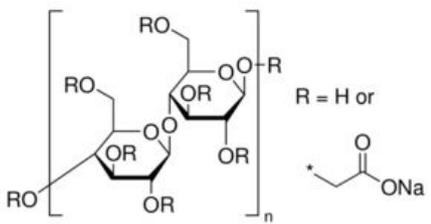
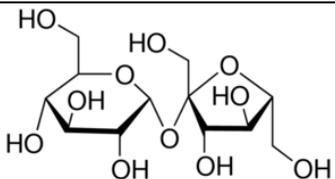
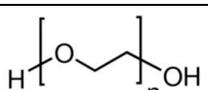
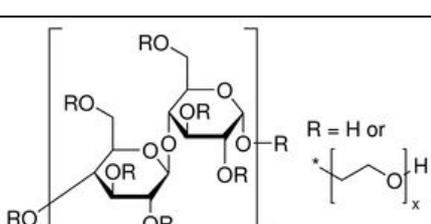
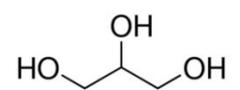
| Viscosifiants | Formules   |
|---------------|--|
| CMC           |    |
| Saccharose    |   |
| PEG           |  |
| HEC           |  |
| Glycérine     |  |
| Emkarox®      | Polyalkylène glycol (PAG)<br>de formule secrète                                      |

Tableau I.6 : Formules des différents agents viscosifiants testés dans le cadre de la réaction test iodure-iodate.

## **I.5 CONCLUSION**

À partir des éléments présentés dans cette revue bibliographique, l'importance du micromélange lors de la mise en contact de réactifs a été mise en évidence ainsi que l'influence de son efficacité sur les réactions rapides en particulier. C'est pourquoi il est nécessaire de disposer de méthodes de caractérisation de la qualité du micromélange. Parmi les différentes méthodes présentées, le système de réaction test iodure-iodate a ainsi été retenu pour la suite de l'étude du fait notamment de la facilité d'analyse des produits obtenus comparé aux autres systèmes test rencontrés. Pour étendre cette méthode aux milieux visqueux, le choix de l'agent viscosifiant s'est orienté vers l'HEC dont les caractéristiques seront présentées au chapitre II. En effet, il possède un plus fort pouvoir viscosifiant que la glycérine, déjà utilisée auparavant par Guichardon (2000), permettant ainsi d'augmenter significativement la viscosité sans en ajouter plus de 1 % voire 2 % en masse dans le milieu comme nous le vérifierons par la suite. Comparé à celui déjà employé dans le cas de l'extension des autres réactions test en milieu visqueux (Natrosol 250 GR cf. paragraphe I.4.1), l'HEC choisi possédera une masse molaire plus grande, donc sera plus visqueux à même fraction massique dans l'eau. Ce choix permettra donc d'atteindre des viscosités de l'ordre de 200 mPa.s dans la solution sans en ajouter plus de 1 %, comme nous le verrons dans la suite de l'étude. Ainsi, dans le chapitre II, il s'agira d'étudier les caractéristiques des solutions HEC-eau, de tester la compatibilité de HEC avec le milieu réactionnel et d'adapter le système de réaction test iodure-iodate à l'étude de l'efficacité du micromélange dans des solutions visqueuses HEC-eau.

## **I.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Baldyga, J., Bourne, J.R., 1984. A Fluid Mechanical Approach to Turbulent Mixing and Chemical Reaction. *Chem. Eng. Commun.* 28, 231–281.
- Baldyga, J., Bourne, J.R., 1999. *Turbulent mixing and chemical reactions*. Wiley, New York.
- Baldyga, J., Bourne, J.R., Gholap, R.V., 1995. The influence of viscosity on mixing in jet reactors. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1877–1880.
- Baldyga, J., Bourne, J.R., Hearn, S.J., 1997. Interaction between chemical reactions and mixing on various scales. *Chem. Eng. Sci.* 52, 457–466.
- Baldyga, J., Bourne, J.R., Walker, B., 1998. Non-isothermal micromixing in turbulent liquids: Theory and experiment. *Can. J. Chem. Eng.* 76, 641–649.
- Baldyga, J., Henczka, M., Makowski, L., 2000. Influence of viscosity on turbulent mixing and product distribution of parallel chemical reactions. 10th European Conference on Mixing, Elsevier Science, Amsterdam, 101–108.

- Baldyga, J., Rozeń, A., Mostert, F., 1998. A model of laminar micromixing with application to parallel chemical reactions. *Chem. Eng. J.* 69, 7–20.
- Barthole J. P., David R., Villiermaux J., 1982. A New Chemical Method for the Study of Local Micromixing Conditions in Industrial Stirred Tanks. *ACS Symp. Series* 196, 545–554.
- Bourne, J., Gholap, R., Rewatkar, V., 1995. The influence of viscosity on the product distribution of fast parallel reactions. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 58, 15–20.
- Bourne J.R., Kozicki F., 1977. Mixing effects during the bromination of 1,3,5-trimethoxybenzene. *Chem. Eng. Sci.* 32, 1538–1539.
- Bourne, J., Hilber, C., Petrozzi, S., 1989. The influence of viscosity on micromixing in turbulent flows. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 25, 133–139.
- Bourne, J., Maire, H., 1991. Micromixing and fast chemical reactions in static mixers. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 30, 23–30.
- Bourne, J.R., Kut, O.M., Lenzner, J., Maire, H., 1990. Kinetics of the diazo coupling between 1-naphthol and diazotized sulfanilic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1761–1765.
- Bourne, J.R., Rohani, S., 1983. Micro-mixing and the selective iodination of l-tyrosine. *Chem. Eng. Res. Des.* 61, 297–302.
- Bourne, J.R., Yu, S., 1992. An Experimental Study of Micromixing Using Two Parallel Reactions. *Fluid Mechanics and Its Applications* 10, 207–215.
- Cabaret, F., Bonnot, S., Fradette, L., Tanguy, P.A., 2007. Mixing Time Analysis Using Colorimetric Methods and Image Processing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5032–5042.
- Cochard, I., 2000. Etude de l'influence du mélange dans les procédés d'homo-et de copolymérisation du méthacrylate de méthyle par voie anionique. Application aux réacteurs à jets. (Thèse de doctorat). Nancy.
- Danckwerts, P.V., 1958. The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions. *Chem. Eng. Sci.* 8, 93–102.
- Fontaine, A., Guntzburger, Y., Bertrand, F., Fradette, L., Heuzey, M.-C., 2013. Experimental investigation of the flow dynamics of rheologically complex fluids in a Maxblend impeller system using PIV. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 7–17.
- Fournier, M.-C., 1994. Caractérisation de l'efficacité de micromélange par une nouvelle réaction chimique test (Thèse de doctorat). Nancy.
- Fournier, M.-C., Falk, L., Villiermaux, J., 1996. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—Experimental approach. *Chem. Eng. Sci.* 51, 5053–5064.
- Frey, J.H., Denson, C.D., 1988. Imidization reaction parameters in inert molten polymers for micromixing tracer studies. *Chem. Eng. Sci.* 43, 1967–1973.
- Godleski, E.S., Smith, J.C., 1962. Power requirements and blend times in the agitation of pseudoplastic fluids. *AIChE J.* 8, 617–620.
- Guichardon, P., 1996. Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate : application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide (Thèse de doctorat). INPL, Nancy.
- Guichardon, P., Falk, L., 2000. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure. *Chem. Eng. Sci.* 55, 4233–4243.
- Guichardon, P., Falk, L., Villiermaux, J., 1997. Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media. *Chem. Eng. Sci.* 52, 4649–4658.
- Hanna, S.B., Hunziker, E., Saito, T., Zollinger, H., 1969. Das Problem der Mononitrierung von Durol. *Helv. Chim. Acta* 52, 1537–1548.

- Houcine, I., Vivier, H., Plasari, E., David, R., Villermaux, J., 1996. Planar laser induced fluorescence technique for measurements of concentration fields in continuous stirred tank reactors. *Exp. Fluids* 22, 95–102.
- Johnson, B.K., Prud'homme, R.K., 2003. Chemical processing and micromixing in confined impinging jets. *AIChE J.* 49, 2264–2282.
- Kunowa, K., Schmidt-Lehr, S., Pauer, W., Moritz, H., Schwede, C., 2007. Characterization of Mixing Efficiency in Polymerization Reactors Using Competitive-Parallel Reactions. *Macromol. Symp.* 259, 32–41.
- Middleman, S., 1977. *Fundamentals of polymer processing*. McGraw-Hill, New York.
- Nabholz, F., Rys, P., 1977. Chemical selectivities disguised by mass diffusion. IV. Mixing-disguised nitrations of aromatic compounds with nitronium salts. 4th communication on the selectivity of chemical processes. *Helv. Chim. Acta* 60, 2937–2943.
- Nagata, S., 1975. *Mixing: principles and applications*. Kodansha, Tokyo.
- Paul, E.L., Mahadevan, H., Foster, J., Kennedy, M., Midler, M., 1992. The effect of mixing on scaleup of a parallel reaction system. *Chem. Eng. Sci.* 47, 2837–2840.
- Paul, E.L., Treybal, R.E., 1971. Mixing and product distribution for a liquid-phase, second-order, competitive-consecutive reaction. *AIChE J.* 17, 718–724.
- Raynal, F., Gence, J.N., 1997. Energy saving in chaotic laminar mixing. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 40, 3267–3273.
- Rozeń, A., Bakker, R.A., Bałdyga, J., 2001. Application of an integral method to modelling of laminar micromixing. *Chem. Eng. J.* 84, 413–428.
- Schmidt, V., 2014. Quantification d'un mélange (Sujet de Projet Recherche et Développement PRD). ENSIC, Nancy
- Tadmor, Z., Gogos, C.G., 2006. *Principles of Polymer Processing*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Tolgyesi, W.S., 1965. Relative Reactivity of Toluene-Benzene in Nitronium Tetrafluoroborate Nitration: Limitation of the Competitive Method of Rate Determination in Fast Reactions. *Can. J. Chem.* 43, 343–355.
- Trambouze, P., Euzen, J.-P., 2002. *Réacteurs chimiques (Les)*. Editions OPHRYS, Paris.
- Villermaux, J., 1993. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. Tec & Doc Lavoisier, 2e édition, Paris.
- Winkler, M.A., 1990. *Chemical Engineering Problems in Biotechnology*. Springer, Londres.
- Xuereb, C., Poux, M., Bertrand, J., 2006. *Agitation et mélange en industrie des procédés*, Dunod. ed., Paris.
- Zauner, R., Jones, A.G., 2000. Scale-up of Continuous and Semibatch Precipitation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2392–2403.

## **CHAPITRE II NOUVEAU PROTOCOLE DE CARACTERISATION DU MICROMELANGE EN MILIEU VISQUEUX**



## II.1 INTRODUCTION

A partir des conclusions tirées du chapitre I, nous avons décidé d'utiliser le système de réaction iodure-iodate pour caractériser le micromélange et de choisir l'hydroxyéthylcellulose (HEC) comme agent viscosifiant pour étendre l'étude du micromélange au milieu visqueux. Dans ce chapitre, nous allons, tout d'abord, présenter plus en détails le principe de la méthode chimique iodure-iodate que nous utiliserons dans la suite de l'étude. Puis, comme le but de ce travail consiste à étendre ce système de réaction à l'étude du micromélange au milieu visqueux, nous montrerons que l'hydroxyéthylcellulose (HEC) peut être utilisé comme agent viscosifiant et qu'en particulier, il est compatible avec le milieu réactionnel. Enfin, nous proposerons un nouveau protocole s'inspirant du système de réaction iodure-iodate avec le choix d'un nouveau tampon pour améliorer sa compatibilité avec l'agent viscosifiant utilisé, l'HEC.

## II.2 SYSTEME DE REACTION IODURE-IODATE

### II.2.1 PRINCIPE

La réaction test iodure-iodate (Guichardon, 1996) permet de suivre par spectrophotométrie la qualité du micromélange dans un mélangeur. Cette méthode chimique de caractérisation du micromélange repose sur l'utilisation d'un système de deux réactions concurrentes parallèles :



La réaction d'oxydo-réduction (II.2) entre les couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ , aussi appelée réaction de *Dushman*, est très rapide mais toutefois beaucoup plus lente que la réaction acido-basique (II.1) entre les couples  $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

L'iode formé par la réaction (II.2) peut réagir avec les ions iodure  $\text{I}^-$  suivant la réaction d'équilibre (II.3) pour former les ions triiodure  $\text{I}_3^-$ .



La concentration en ion triiodure est mesurée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 353 nm. Par application de la loi de Beer-Lambert, la concentration est évaluée par :

$$[I_3^-] = \frac{DO_{353 \text{ nm}}}{\epsilon_{353 \text{ nm}} \times l} \quad (\text{II.4})$$

où  $l$  désigne la longueur du trajet optique (1 cm dans la suite de l'étude) et  $\epsilon_{353 \text{ nm}}$  le coefficient d'extinction molaire des ions triiodure à 353 nm ( $\epsilon_{353 \text{ nm}} \approx 26000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour l'eau (Guichardon, 1996)).

La mise en œuvre de cette réaction consiste à ajouter en défaut stœchiométrique une quantité d'acide sulfurique à un mélange contenant des ions iodure, iodate et borate. Dans les conditions de mélange parfait, l'acide injecté est disséminé au sein du mélange réactionnel et est entièrement consommé par la réaction (II.1) qui est considérée infiniment plus rapide que la réaction (II.2). Dans ce cas, la quantité d'iode formée est nulle. Par contre, si les conditions de mélange sont telles que le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'acide (temps de micromélange  $t_m$ ) est du même ordre de grandeur ou plus grand que le temps caractéristique de la réaction (II.2)  $t_{R2}$ , une surconcentration locale d'acide apparaît, et réagit, après consommation totale des ions borate environnants, avec les ions iodure et iodate pour former de l'iode selon la réaction (II.2). Par conséquent, la sélectivité de l'iode peut être considérée comme une mesure de l'état de ségrégation du fluide.

On introduit également la notion d'iode potentiel pour définir l'iode sous forme  $I_2$  et  $I_3^-$  qu'il est stœchiométriquement possible de former pour une consommation totale des ions iodure ou iodate. Pour un mélange stœchiométrique en ions iodure et iodate et d'après la réaction (II.2), la concentration en iode potentiel s'écrit comme suit :

$$[I_2]_{\text{potentiel}} = 3[IO_3^-]_0 = \frac{3}{5}[I^-]_0 \quad (\text{II.5})$$

Il est également important de souligner le double rôle des ions borate : ils participent à la fois à la réaction (II.1) et fixent en même temps le pH du milieu réactionnel. En effet, le pH doit être judicieusement choisi en fonction du pH de dismutation de l'iode noté  $\text{pH}^*$  qui dépend uniquement de la concentration totale en élément iode  $I$ . En état de ségrégation, il existe localement au voisinage des agrégats d'acide, des zones telles que le pH soit inférieur au  $\text{pH}^*$ .

Dans ces zones, la formation de l'iode est thermodynamiquement possible. Puis, au fur et à mesure de la dissipation turbulente des agrégats et de la consommation d'acide, le pH augmente jusqu'à sa valeur finale, égale à la valeur moyenne de l'ensemble de la solution. Si cette valeur est encore inférieure à  $\text{pH}^*$  alors l'iode continue à se former sans que cette formation soit inhérente à la présence des agrégats d'acide. En effet, les ions iodure et iodate réagissent avec les ions  $\text{H}^+$  libérés par le tampon  $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$  dont l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Il est donc nécessaire pour la validité de la méthode de travailler à un pH moyen macroscopique supérieur à  $\text{pH}^*$ . Cependant, au-delà de  $\text{pH}^*$ , l'iode est thermodynamiquement instable et tend à se dismuter plus ou moins rapidement. Il faut donc veiller à assurer une bonne stabilité de l'iode formé en choisissant un pH proche de  $\text{pH}^*$ .

Ainsi, concernant le choix du pH, les contraintes sont les suivantes : le pH initial de la solution  $\text{pH}_{\text{initial}}$  doit être supérieur au pH de dismutation de l'iode  $\text{pH}^*$  pour éviter la formation de l'iode avant ajout d'acide et le pH final de la solution  $\text{pH}_{\text{final}}$  doit rester proche du pH de dismutation  $\text{pH}^*$  pour assurer la stabilité de l'iode formé.

## II.2.2 CALCUL DE L'INDICE DE SEGREGATION $X_s$

Pour quantifier explicitement la qualité du mélange, les notions d'indice de ségrégation  $X_s$  et de rapport de micromélange  $\alpha$  sont introduites (Guichardon, 1996). L'indice de ségrégation  $X_s$  est défini comme le rapport entre  $Y$  et  $Y_{\text{ST}}$  :

$$X_s = \frac{Y}{Y_{\text{ST}}} \quad (\text{II.6})$$

avec  $X_s$  égal à 0 en micromélange parfait et égal à 1 en ségrégation totale et où  $Y$  est défini comme le rapport entre le nombre de moles d'acide consommé par la réaction (II.2) et le nombre total d'acide injecté.

$$Y = \frac{2(n_{\text{I}_2} + n_{\text{I}_3^-})}{n_{\text{H}^+,0}} = \frac{2V_{\text{réacteur}}([I_2]_f + [I_3^-]_f)}{V_{\text{injection}}[\text{H}^+]_0} \quad (\text{II.7})$$

avec  $Y_{\text{ST}}$  correspondant à  $Y$  en ségrégation totale.

$$Y_{ST} = \frac{6[IO_3^-]_0}{6[IO_3^-]_0 + [H_2BO_3^-]_0} \quad (II.8)$$

Dans le cas de la ségrégation totale, le mélange est considéré comme infiniment ségrégué ; ainsi les réactions (II.1) et (II.2) apparaissent comme instantanées au regard de la vitesse de mélange et la consommation d'acide se fait au prorata des concentrations locales de borate et iodure-iodate.

Pour calculer la valeur de  $X_s$ , la concentration en iode formé  $[I_2]_f$  doit être connue, la concentration en ion triiodure  $[I_3^-]_f$  étant déduite de la mesure de densité optique DO à 353 nm par spectrophotométrie et par application de la loi de Beer-Lambert. Comme les ions iodure  $I^-$  sont introduits en large excès, leur concentration peut être considérée quasiment constante pendant la réaction. Ainsi, par l'écriture de la constante d'équilibre de la réaction (II.3), la concentration en iode formé  $[I_2]_f$  peut être déduite :

$$[I_2]_f \approx \frac{[I_3^-]_f}{K_3[I^-]_0} \quad (II.9)$$

avec  $K_3$  constante d'équilibre de la réaction (II.3) égale à  $786 \text{ M}^{-1}$  dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$  (Palmer et al., 1984).

Le rapport de micromélange  $\alpha$  est défini comme le rapport entre le volume parfaitement mélangé  $V_{PM}$  et le volume totalement ségrégué  $V_{ST}$  :

$$\alpha = \frac{V_{PM}}{V_{ST}} = \frac{1 - X_s}{X_s} \quad (II.10)$$

avec  $\alpha$  qui tend vers l'infini en micromélange parfait et vers 0 en ségrégation totale.

### II.3 ETUDE DE L'HEC

Dans cette étude, il s'agit de vérifier si l'agent viscosifiant choisi respecte au mieux les conditions requises (Baldyga et Bourne, 1999) présentées dans le chapitre I au paragraphe I.4.2. Pour ce faire, certaines propriétés physiques des solutions HEC-eau comme la viscosité et la constante diélectrique sont étudiées. En effet, le comportement rhéologique de ces solutions doit être connu pour savoir si les solutions sont newtoniennes ou non et ainsi le prendre en compte dans l'analyse des résultats. De plus, comme les réactions ont lieu entre des ions, la constante diélectrique du milieu joue un rôle dans la cinétique des réactions en phase liquide, il est donc important de connaître sa valeur dans le cas des solutions HEC-eau pour la comparer à celle de l'eau et prédire ainsi son influence sur la cinétique des réactions comme

on le verra au chapitre III. En parallèle, il faut également vérifier la compatibilité chimique du HEC avec le milieu réactionnel et s'assurer notamment que l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible n'est pas perturbée par la présence d'HEC en déterminant entre autres le coefficient d'extinction molaire des ions triiodure à 353 nm  $\epsilon_{353 \text{ nm}}$  dans les solutions HEC-eau et en le comparant à celui obtenu dans l'eau.

## II.3.1 PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HEC

### II.3.1.1 Généralités sur l'HEC

Le polymère hydroxyéthylcellulose (HEC) est un hydroxyéthyl éther de cellulose. Les groupes d'hydroxyéthyles peuvent être introduits dans la molécule de cellulose de deux façons. Tout d'abord, l'oxyde d'éthylène réagit avec les groupes hydroxyles de la chaîne cellulosique. Deuxièmement, l'oxyde d'éthylène, réagissant avec les groupes hydroxyles précédemment substitués, peut polymériser pour former une chaîne latérale.

Le nombre moyen de moles d'oxyde d'éthylène qui est attaché à chaque unité d'anhydroglucose de la cellulose est appelé nombre de moles de substituant combiné (MS).

La formule générale de l'hydroxyéthylcellulose est présentée sur la Figure II.1 :

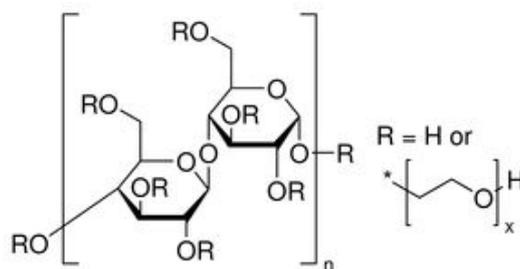


Figure II.1 : Formule générale de l'hydroxyéthylcellulose.

L'hydroxyéthylcellulose est un polymère non-ionique soluble dans l'eau ; il se disperse facilement sans grumeau dans l'eau. Il est employé pour fabriquer des solutions dans une large gamme de viscosité et est utilisé en tant qu'épaississant, stabilisateur, lubrifiant ou agent de suspension dans différents types d'applications industrielles (industrie pharmaceutique, textile, papetière, émulsions). Plusieurs types d'HEC sont commercialisés : ils possèdent des masses molaires différentes typiquement comprises entre  $9,0 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $1,3 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et présentent des variations au niveau de la gamme de viscosité comme l'illustre la Figure II.2. On remarque notamment que la viscosité des solutions aqueuses d'HEC augmente rapidement avec la concentration en HEC.

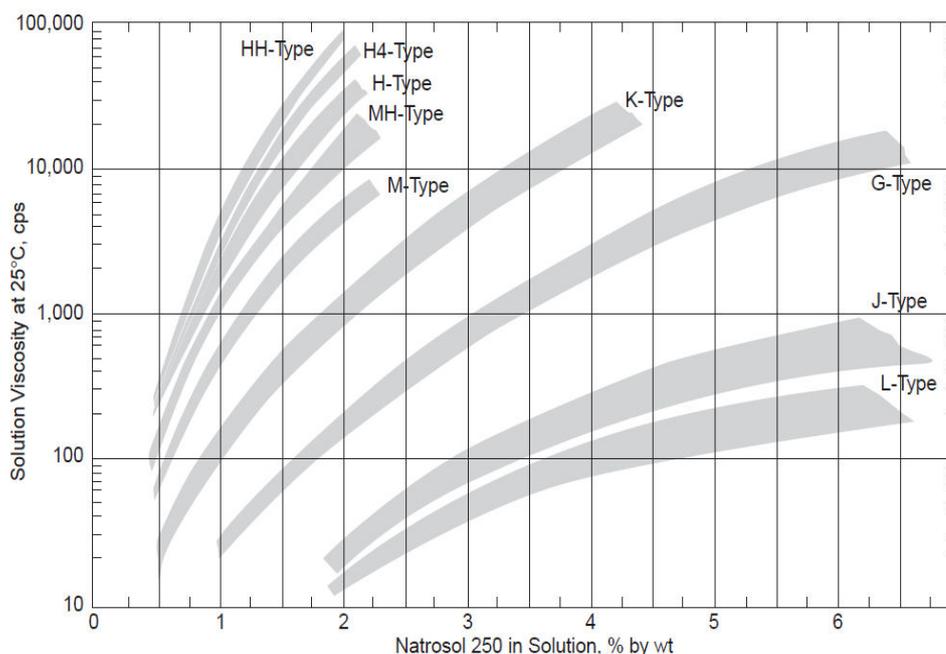


Figure II.2 : Effet du pourcentage massique en HEC sur la viscosité des solutions aqueuses d'HEC exprimée en centipoise (cps) à 25° C (Natrosol®, site : <http://www.ashland.com>).

L'hydroxyéthylcellulose choisi dans notre étude correspond au Natrosol® 250 de type M, ayant une viscosité de l'ordre de 5 Pa.s pour 2 % dans l'eau à 25° C, mesurée avec un viscosimètre de Brookfield (spindle #4 et 60 rpm) sur la Figure II.2. Il a été choisi pour son fort pouvoir viscosifiant comparé au Natrosol® 250 de type G, ayant une viscosité de l'ordre de 200 mPa.s pour 2 % dans l'eau à 25° C, mesurée avec un viscosimètre de Brookfield (spindle #2 et 30 rpm) déjà utilisé dans la littérature (cf. chapitre I, paragraphe I.4). Ses propriétés sont répertoriées dans le Tableau II.1 (Fournisseur Sigma-Aldrich®).

|  |   |
|--|---|
| Masse molaire moyenne viscosimétrique $M_v$<br>( $\text{g.mol}^{-1}$ ) | $7,2.10^5$  |
| Nombre de moles de substituant combiné MS                              | 2,5   |
| Viscosité $\eta$ (mPa.s)   | 4500-6500 pour 2 % d'HEC en masse dans l'eau<br>(viscosimètre Brookfield®, spindle #4) (60 rpm) |
| Masse volumique ( $\text{g.mL}^{-1}$ )                                 | 0,6 pour la poudre d'HEC<br>1,0033 pour 2 % d'HEC en masse dans l'eau                           |
| pH   | 6,8-7 pour 2 % d'HEC en masse dans l'eau  |

Tableau II.1 : Propriétés de l'hydroxyéthylcellulose employé à 25° C.

### II.3.1.2 Rhéologie des solutions HEC-eau

Dans ce paragraphe, il s'agit plus particulièrement de s'intéresser au comportement rhéologique des solutions HEC-eau et à leur viscosité. En effet, d'après les conditions requises (Baldyga et Bourne, 1999) présentées dans le chapitre I au paragraphe I.4.2, l'agent viscosifiant choisi doit avoir de préférence un comportement rhéologique newtonien et former avec l'eau des solutions de viscosité appréciable. Dans notre cas, nous souhaiterions notamment que ces solutions aient des viscosités meilleures qu'avec la glycérine sans devoir ajouter de grande quantité d'HEC dans l'eau, ce qui laisserait à penser que les propriétés physico-chimiques du milieu devraient être moins perturbées par la présence d'agent viscosifiant en plus faible quantité que dans le cas de la glycérine.

#### II.3.1.2.1 Méthode de mesure

Toutes les mesures de viscosité et de force normale des solutions HEC-eau avec des pourcentages en HEC compris entre 0,12 % et 1 % ont été réalisées à 20° C à l'aide soit d'un rhéomètre rotatif ARES-G2 de la marque TA Instruments® soit d'un rhéomètre rotatif Rheometrics Fluids Spectrometer RFS II. Le système plan-plan a généralement été utilisé et sa description est la suivante (Dupuis, 2008) : un plateau de rayon  $R_P$  est mis en rotation à vitesse angulaire  $\omega$  parallèlement à un plateau fixe de même rayon. La largeur de l'entrefer est  $h$  (Figure II.3). Le gradient de vitesse dépend de la distance  $r$  du point considéré à l'axe de rotation. Le gradient en  $r = R_P$  est donné par :

$$\dot{\gamma}_{R_P} = \frac{R_P \omega}{h} \quad (\text{II.11})$$

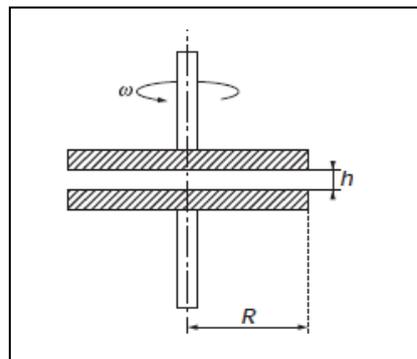


Figure II.3 : Principe du système plan-plan.

Les avantages de ce système sont les suivants : large domaine de mesure, faible volume de fluide nécessaire, possibilité d'augmenter la largeur de l'entrefer en fonction du type de fluide et possibilité de faire varier le gradient de vitesse apparent en jouant indépendamment sur la vitesse de rotation et sur la hauteur de l'entrefer. Parmi les inconvénients, figurent le fait que le gradient de vitesse n'est pas constant dans l'entrefer et que le système n'est pas adapté aux liquides peu visqueux.

### II.3.1.2.2 Viscosité des solutions HEC-eau

Le comportement rhéologique des solutions HEC-eau est reporté sur la Figure II.4 avec la représentation de la viscosité  $\eta$  en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Pour des pourcentages massiques en HEC inférieurs à 0,5 %, la solution présente un comportement quasiment newtonien et un comportement rhéofluidifiant ou pseudo-plastique à partir de 0,5%. En effet, on observe une plage initiale dans la courbe  $\eta = f(\dot{\gamma})$  en coordonnées logarithmiques où la viscosité apparaît comme constante : c'est le premier plateau newtonien (Figure II.4) et ensuite, la viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente. La viscosité est mesurée avec une erreur relative maximale de 5 %.

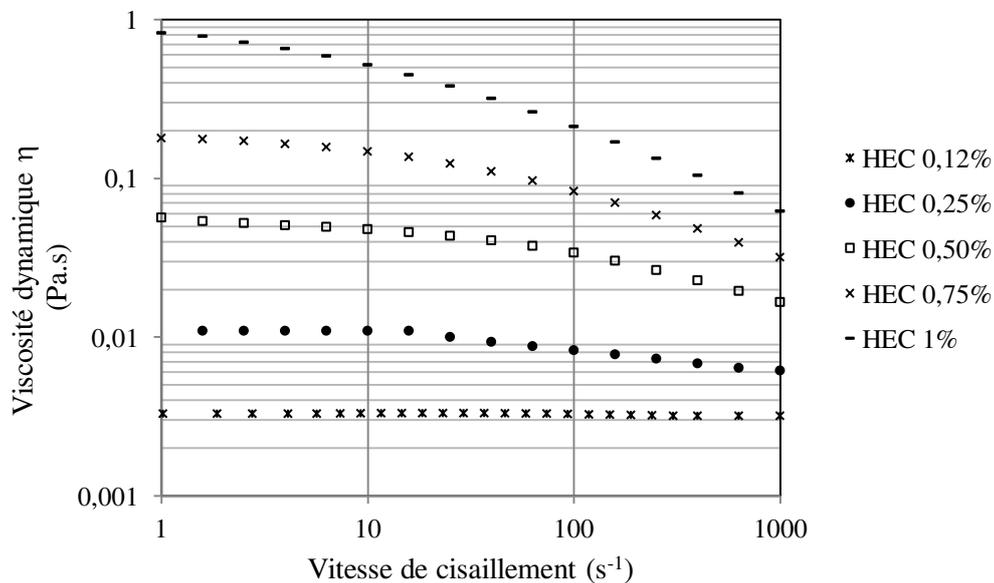


Figure II.4 : Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions HEC-eau avec différents pourcentages massiques en HEC.

Plusieurs équations empiriques (Dupuis, 2008) ont été proposées pour décrire le comportement rhéologique des fluides rhéofluidifiants, notamment dans le domaine intermédiaire. La plus utilisée est la loi puissance ou aussi appelée modèle d'Ostwald :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \text{ ou } \eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{II.12})$$

avec  $\tau$ , la contrainte de cisaillement (Pa),  $\eta$ , la viscosité dynamique (Pa.s),  $K$ , l'indice de consistance ( $\text{Pa.s}^{-n}$ ) et  $n$ , l'indice d'écoulement ( $n < 1$  pour les fluides rhéofluidifiants).

Les valeurs obtenues pour  $K$  et  $n$  sont données dans le Tableau II.2 ainsi que le domaine de validité de la loi puissance. On remarque qu'on obtient, comme attendu, des valeurs de  $n$  inférieures à 1.

| % HEC | K ( $\text{Pa.s}^{-n}$ ) | n (-) | Gamme de $\dot{\gamma}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | Gamme de $\eta$ (mPa.s) |
|-------|--------------------------|-------|---|-------------------------|
| 0,50  | 0,122                    | 0,72  | 40-1000                                     | 40-17                   |
| 0,75  | 0,402                    | 0,65  | 16-1000                                     | 140-32                  |
| 1     | 1,695                    | 0,54  | 10-1000                                     | 520-62                  |

Tableau II.2 : Valeurs de  $K$  et  $n$  obtenues pour différentes solutions HEC-eau.

Pour représenter la viscosité dans tout le domaine de vitesse de cisaillement, le modèle de Cross peut être utilisé :

$$\eta = \frac{C_1}{1 + (C_2\dot{\gamma})^{1-C_3}} \quad (\text{II.13})$$

où  $C_1$  est une constante homogène à une viscosité,  $C_2$ , une constante homogène à un temps avec  $1/C_2$  correspondant au gradient de vitesse à partir duquel apparaît le comportement rhéofluidifiant. L'exposant  $1-C_3$  traduit la rapidité de la décroissance de la viscosité. Les valeurs trouvées pour  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont données dans le Tableau II.3.

| % HEC | $C_1$ (Pa.s) | $C_2$ (s) | $C_3$ (-) |
|-------|--------------|-----------|-----------|
| 0,50  | 0,059        | 0,0057    | 0,465     |
| 0,75  | 0,19         | 0,015     | 0,40      |
| 1     | 1,21         | 0,15      | 0,44      |

Tableau II.3 : Valeurs de  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  obtenues pour différentes solutions HEC-eau.

### II.3.1.2.3 Viscosité des solutions HEC-eau dans les différents régimes de concentration

Sur la Figure II.5, est représentée, en coordonnées logarithmiques, la viscosité sur le plateau newtonien  $\eta_{\text{plateau}}$  des solutions HEC-eau avec des pourcentages massiques compris entre 0,12% et 2 % en fonction du pourcentage massique en HEC. On peut remarquer que la viscosité sur le plateau newtonien varie linéairement en échelles logarithmiques en fonction du pourcentage massique en HEC avec un changement de pente à partir de 0,5 %.

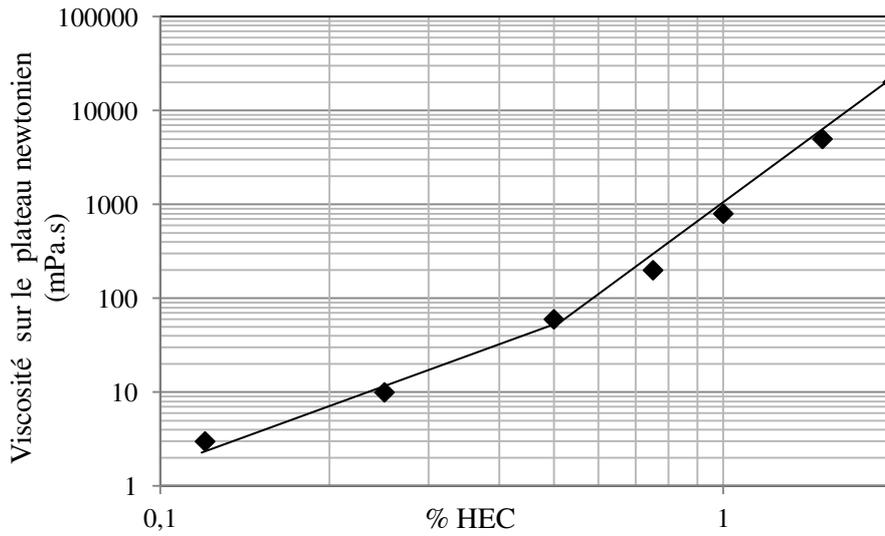


Figure II.5 : Viscosité sur le plateau newtonien des solutions HEC-eau en fonction du pourcentage massique en HEC de 0,12 % à 2 % et à 20°C.

Pour un pourcentage massique en HEC compris entre 0,12 % et 0,5 %, on obtient donc la loi puissance suivante :

$$\eta_{\text{plateau}} = 228,34(\% \text{HEC})^{2,09} \quad (\text{II.14})$$

Alors que pour un pourcentage massique en HEC compris entre 0,5 % et 2 %, on obtient la relation suivante :

$$\eta_{\text{plateau}} = 897,01(\% \text{HEC})^{4,27} \quad (\text{II.15})$$

Quand on passe de l'équation (II.14) à l'équation (II.15), on constate que l'exposant est plus que doublé. Ce changement de pente reflète le franchissement d'un régime de concentration à un autre pour le polymère en solution considéré. Il s'agit du passage du régime semi-dilué non

enchevêtré au régime semi-dilué enchevêtré. En effet, l'existence d'enchevêtrements confère en particulier à la solution de polymère un caractère rhéofluidifiant marqué comme c'est le cas à partir de 0,5 % en HEC (cf. Figure II.4) et un comportement légèrement viscoélastique comme on le verra par la suite. Cette transition apparaît donc à partir d'une concentration critique notée  $C^{**}$  (Perrin et Hourdet, 1997) et pour les solutions HEC-eau,  $C^{**}$  correspond approximativement à un pourcentage massique en HEC de l'ordre de 0,5 % d'après la Figure II.5.

On aurait pu penser, au premier abord, qu'il s'agissait du passage du régime dilué au régime semi-dilué classique chez les polymères en solution. En effet, lorsqu'on part d'une solution diluée et qu'on augmente progressivement la concentration en polymère, il existe une concentration critique  $C^*$  à partir de laquelle intervient le recouvrement des chaînes macromoléculaires. Cependant, ce changement de régime apparaît beaucoup plus tôt vers 0,12%, d'après la Figure II.6. Pour le tracé, la viscosité de solutions HEC-eau avec des pourcentages massiques compris entre 0 % et 0,12 % a été mesurée et cela a permis ainsi de mettre en évidence un premier changement de pente correspondant au passage du régime dilué au régime semi-dilué.

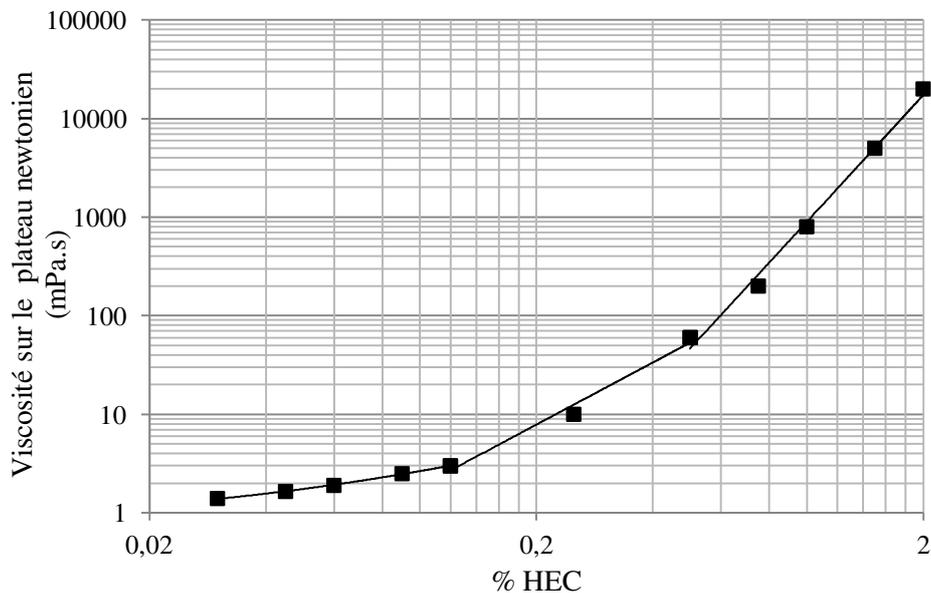


Figure II.6 : Viscosité sur le plateau newtonien des solutions HEC-eau en fonction du pourcentage massique en HEC de 0,03 % à 2 % et à 20°C.

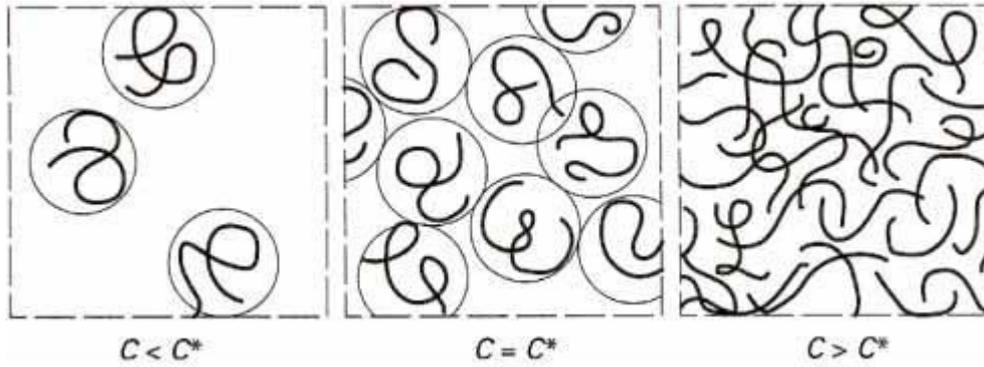


Figure II.7 : Représentation schématique des régimes de concentration d'une solution de polymère (De Gennes, 1979).

Sur la Figure II.7, est schématisé le changement de régime. En effet, en régime dilué, c'est à dire, à de très faibles concentrations, les chaînes macromoléculaires peuvent être considérées comme isolées. En augmentant la concentration, les chaînes commencent à s'interpénétrer et forment un réseau d'enchevêtrements, dont la densité croît avec la concentration en polymère.

La concentration critique de recouvrement  $C^*$  séparant le régime dilué du régime semi-dilué peut également être estimée expérimentalement à partir de l'application de la relation de Huggins (1942) suivant l'équation (II.16). En effet, elle correspond à la concentration à partir de laquelle la relation de Huggins n'est plus valable du fait de l'apparition d'interactions multiples entre chaînes.

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_H[\eta]^2 C_{\text{polymère}} \quad (\text{II.16})$$

avec  $\eta_{\text{red}}$ , la viscosité spécifique réduite,  $C_{\text{polymère}}$ , la concentration en polymère,  $[\eta]$ , la viscosité intrinsèque et  $k_H$ , la constante de Huggins.

La viscosité spécifique intrinsèque  $\eta_{\text{red}}$  est quant à elle définie à partir de l'équation (II.17) :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s C_{\text{polymère}}} \quad (\text{II.17})$$

avec  $\eta$ , la viscosité de la solution de polymère et  $\eta_s$ , la viscosité du solvant.

La mesure des viscosités a été réalisée à 20° C à l'aide d'un viscosimètre à capillaire type Ubbelohde Schott Instruments® puisqu'il s'agit de solutions diluées de polymères newtoniennes dans cette gamme de pourcentages massiques en HEC. La loi de Poiseuille appliquée à la définition de la viscosité spécifique réduite de la solution de polymère (cf. équation (II.17)) permet d'exprimer cette viscosité en fonction des temps d'écoulement  $t_0$  du solvant et  $t$  de la solution de polymère mesurés :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{t - t_0}{t_0 C_{\text{polymère}}} \quad (\text{II.18})$$

En pratique, on effectue la mesure de viscosité sur un volume calibré de solvant pur (l'eau dans notre cas) puis celles de solutions à différentes concentrations en polymère  $C_{\text{polymère}}$  ( $\text{g.mL}^{-1}$ ).

L'ordonnée à l'origine ainsi que la pente de la droite représentant la viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration en polymère donnent accès à la fois à la viscosité intrinsèque et à la constante de Huggins.

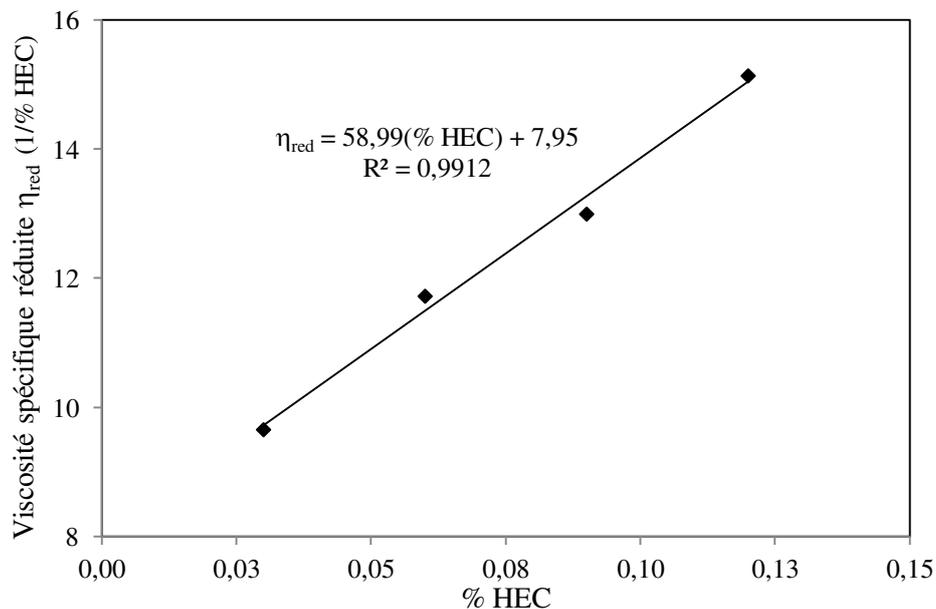


Figure II.8 : Représentation de la viscosité spécifique réduite en fonction du pourcentage massique en HEC dans l'eau à 20° C.

Les valeurs obtenues pour la viscosité intrinsèque et la constante de Huggins sont récapitulées dans le Tableau II.4. La relation de Huggins ne s'applique que jusqu'à 0,12 % donc la concentration critique de recouvrement  $C^*$  peut être estimée à environ cette valeur.

déterminé la viscosité intrinsèque, la valeur de la concentration critique  $C^*$  peut également être déduite autrement par le calcul en utilisant la relation type suivante (Perrin et Hourdet, 1997) :

$$C^* \approx \frac{1}{[\eta]} \quad (\text{II.19})$$

Ainsi, on obtient pour  $C^*$  une valeur de l'ordre de 0,12 %, ce qui est cohérent avec celle déduite précédemment à partir d'une simple lecture sur la Figure II.6.

| Polymère | $M_v$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $C^*$ (% HEC) | $[\eta]$ (% HEC) <sup>-1</sup> | $k_H$ (-)   |
|----------|------------------------------|---------------|--------------------------------|-------------|
| HEC      | 720 000                      | ≈ 0,12%       | 7,95 ± 0,05                    | 0,93 ± 0,02 |

Tableau II.4 : Valeurs de viscosité intrinsèque et coefficient de Huggins obtenus pour les solutions HEC-eau étudiées.

On peut comparer la valeur de viscosité intrinsèque obtenue expérimentalement avec celle déduite de la loi de Mark-Houwink (Zeng et al., 2006) selon l'équation (II.20), connaissant les valeurs de  $K_\eta$  et  $a$  relatives au couple eau/HEC.

$$[\eta] = K_\eta M_v^a \quad (\text{II.20})$$

avec  $M_v$ , la masse molaire moyenne viscosimétrique de l'HEC choisi ( $M_v = 7,2 \cdot 10^5$  g.mol<sup>-1</sup>).

En prenant,  $K_\eta = 9,53 \cdot 10^{-3}$  mL.g<sup>-1</sup> et  $a = 0,87$ , valeurs relatives au couple eau/HEC à 25° C inscrites dans le Handbook (Brandrup et Immergut, 1975), la valeur obtenue pour la viscosité intrinsèque est égale à 1188 mL.g<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une valeur de 11,88 exprimée en (% HEC)<sup>-1</sup>; la masse volumique des solutions aqueuses d'HEC étant prise égale à celle de l'eau pure (cf. Tableau II.1). Pour en déduire la valeur de la concentration critique  $C^*$ , on peut utiliser la relation type selon l'équation (II.18) et on obtient ainsi une valeur de  $C^*$  de l'ordre de  $8,4 \cdot 10^{-4}$  g.mL<sup>-1</sup> soit un pourcentage massique en HEC dans l'eau d'environ 0,08 %. La valeur obtenue d'environ 0,12 % est supérieure à celle issue de la littérature. Cependant, il faut noter d'une part que la température n'est pas la même (20° C pour les expériences et 25° C pour les tables) et d'autre part qu'il existe dans la littérature un grand nombre de valeurs pour

$K_\eta$  et  $a$  très disparates (Clasen et al., 2001). De plus, les valeurs expérimentales et celles déduites de la relation de Mark-Houwink précédente (cf. équation (II.20)) pour  $[\eta]$  ne sont pas toujours en accord comme l'illustrent les résultats pour l'HEC à différentes masses molaires issus de la thèse de Walker (1994) sur la Figure II.9. Il faut noter néanmoins que les paramètres de Mark-Houwink  $K_\eta$  et  $a$  ( $K_\eta = 9,53 \cdot 10^{-3} \text{ mL.g}^{-1}$  et  $a = 0,87$ ) ont été établis à partir des masses molaires moyennes en masse de l'HEC  $M_w$  et non des masses molaires moyennes viscosimétriques  $M_v$  utilisées dans l'étude (Brown et al., 1963). La valeur d'environ  $780 \text{ mL.g}^{-1}$  a également été trouvée pour la viscosité intrinsèque dans le cas de l'HEC nommé Natrosol 250 H ( $M_v = 1,0 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans la littérature (Blazkova et al., 1989). Malheureusement, il est difficile de comparer cette valeur avec celle obtenue expérimentalement puisque les deux polymères HEC n'ont pas exactement la même masse molaire mais cela donne tout de même une indication sur l'ordre de grandeur de la valeur à obtenir pour la viscosité intrinsèque.

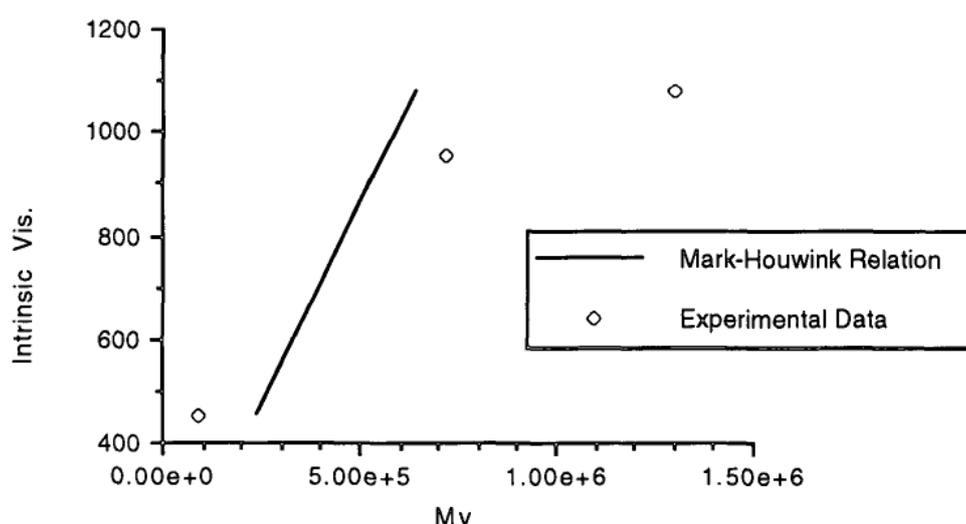


Figure II.9 : Comparaison entre la viscosité intrinsèque ( $\text{mL.g}^{-1}$ ) déduite de la relation de Mark-Houwink et celle obtenue expérimentalement en fonction de la masse molaire moyenne viscosimétrique  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) de trois échantillons d'HEC à  $25^\circ \text{C}$  (Walker, 1994).

Ainsi, lors de l'interprétation des résultats de caractérisation du micromélange avec des pourcentages en HEC compris entre 0,12 % et 1 %, il faudra tenir compte du fait que la solution de polymère est en régime semi-dilué dès 0,12 % (cf. Figure II.7) et passe du régime semi-dilué non enchevêtré à enchevêtré à partir de 0,5 %.

#### II.3.1.2.4 Viscoélasticité des solutions HEC-eau

Comme, en pratique, la plupart des polymères en solution de forte viscosité ont à la fois des propriétés rhéofluidifiantes et élastiques, il s'agit dans ce paragraphe de mettre en évidence ou non le caractère viscoélastique des solutions HEC-eau pour en tenir compte dans la suite de l'étude.

La Figure II.10 représente le tracé de la force normale  $F_Z$  en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Concernant le comportement des solutions HEC-eau à 0,25 % et 0,5 %, l'apparition d'effets capillaires pourrait expliquer la diminution de la force normale jusqu'à des valeurs négatives. La Figure II.10 rend compte de l'apparition de forces normales pour 0,75 % et 1 % en HEC à partir d'un certain gradient de vitesse correspondant à peu près à  $1/C_2$  (cf. Tableau II.3), c'est-à-dire au gradient de vitesse d'apparition du comportement rhéofluidifiant (cf. Tableau II.5). La force normale est mesurée avec une erreur relative maximale de 10 %. Ceci met en évidence le comportement viscoélastique non linéaire des solutions HEC-eau, c'est-à-dire l'existence simultanément de propriétés élastiques et d'un caractère visqueux pour un pourcentage en HEC supérieur à 0,5 %. En effet, à bas gradient de vitesse, le polymère est sous forme de pelote et les effets visqueux dominent. Au contraire, à haut gradient, le polymère est étiré sous l'effet du cisaillement et tend à revenir dans sa configuration initiale. Dans ce dernier cas, les effets élastiques dominent. Ces effets d'élasticité (Desplanches et Chevalier, 1999) devront être pris en compte dans la suite de l'étude car ils peuvent induire des modifications dans les patrons d'écoulement. En fait, les propriétés élastiques et rhéofluidifiantes des polymères en solution agissent en synergie avec des effets antagonistes sur l'écoulement mais d'une manière générale, il est très difficile d'isoler les contributions respectives de ces deux effets.

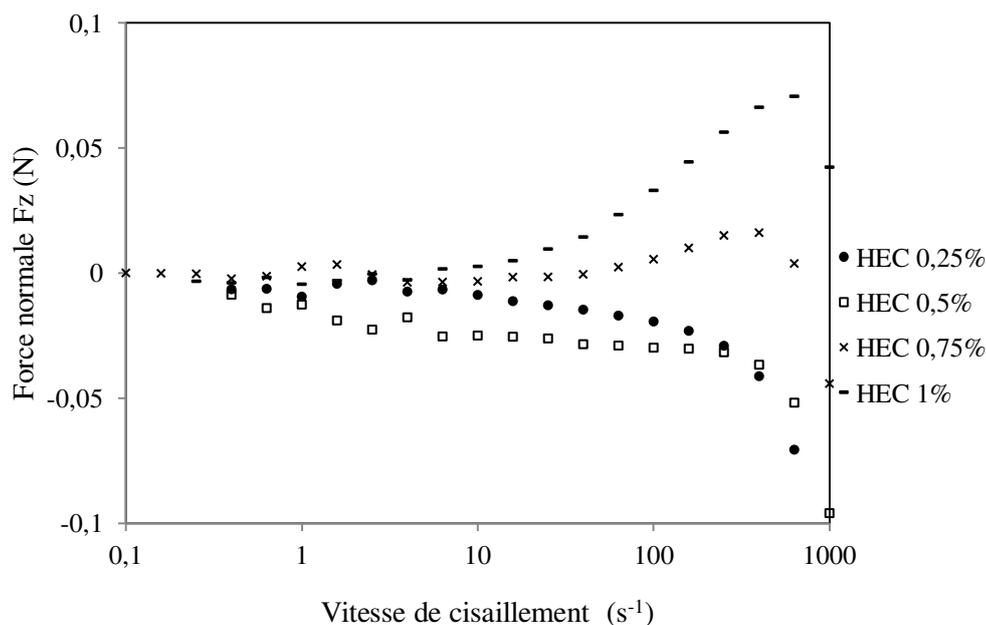


Figure II.10 : Evolution de la force normale en fonction de la vitesse de cisaillement pour des solutions HEC-eau avec différents pourcentages massiques en HEC.

| % HEC | $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )<br>apparition des forces normales | $\dot{\gamma} = 1/C_2$ (s <sup>-1</sup> )<br>apparition du comportement rhéofluidifiant |
|-------|---|---|
| 0,75  | 100   | 67  |
| 1     | 10  | 6,7   |

Tableau II.5 : Comparaison entre le gradient de vitesse d'apparition des forces normales et celui d'apparition du comportement rhéofluidifiant obtenus pour HEC 0,75 % et HEC 1 %.

### II.3.1.2.5 Conclusion sur la rhéologie des solutions HEC-eau

Une analyse rhéologique des solutions HEC-eau à différents pourcentages massiques en HEC compris entre 0,12 % et 1 % nous montre que les solutions HEC-eau ont un comportement rhéologique quasiment newtonien jusqu'à 0,5 % puis rhéofluidifiant et légèrement viscoélastique. La première condition requise selon Baldyga et Bourne (1999) d'avoir de préférence un comportement rhéologique newtonien n'est donc pas complètement satisfaite. Cependant, les solutions HEC-eau possèdent des viscosités élevées, ce qui nous permettra d'atteindre des valeurs supérieures à 200 mPa.s sans ajouter plus de 1 % en HEC dans l'eau. Ainsi, la deuxième condition requise est quant à elle vérifiée. Comme nous voulions atteindre des viscosités significatives sans ajouter beaucoup d'agent viscosifiant, notre choix s'est

turné vers un polymère et dans ce cas, les solutions de polymère sont généralement non newtoniennes.

### II.3.1.3 Constante diélectrique des solutions HEC-eau

Il est utile, pour la suite de l'étude, de connaître l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon_R$  dans les solutions HEC-eau. En effet, c'est un paramètre souvent important pour prédire, en phase liquide, l'influence d'un solvant sur la cinétique d'une réaction ionique en l'occurrence dans notre cas, la réaction d'équation (II.2). En fait, il permet d'indiquer la capacité d'un solvant à séparer les charges. On nomme ce paramètre : constante diélectrique ou permittivité relative. C'est un nombre sans dimension qui se définit comme le rapport de la capacité d'un condensateur comportant le solvant comme diélectrique sur la capacité qu'aurait le même condensateur s'il utilisait le vide (ou l'air) comme diélectrique. La terminologie « constante diélectrique » est à déconseiller car ce n'est pas vraiment une constante. En effet, elle dépend de la fréquence de la tension appliquée aux bornes du condensateur et de la température. Dans notre cas, on s'intéresse ici à la permittivité relative statique (Girault, 2007).

La mesure de cette grandeur a été réalisée en collaboration avec le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (I.M.P.) situé à Lyon. Pour mesurer cette grandeur, une cellule liquide a été testée dans un spectromètre diélectrique Novocontrol®. Les valeurs obtenues pour l'eau, l'éthanol ainsi que pour deux échantillons de solutions HEC-eau respectivement à 1 % et 2 % en masse sont présentées dans le Tableau II.6.

| Solution                   | Eau* | Ethanol | HEC 1 % | HEC 2 % |
|----------------------------|------|---------|---------|---------|
| $\epsilon_R$ (mesure)      | 80±1 | 28,5±1  | 70±1    | 70±1    |
| $\epsilon_R$ (littérature) | 78,5 | 24,3    | -       | -       |

\*conductivité  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>

Tableau II.6 : Valeurs de la constante diélectrique dans différents milieux testés.

D'après le Tableau II.6, on remarque, premièrement, que les résultats obtenus pour l'eau et l'éthanol semblent assez proches de ceux fournis par la littérature (Garrett et Grisham, 2000). Deuxièmement, les valeurs de la permittivité relative obtenues pour l'eau et pour les deux solutions HEC-eau de pourcentages différents sont quasiment identiques, aux erreurs

expérimentales près. On peut en conclure, d'une part que la constante diélectrique n'évolue pas quand on passe d'un pourcentage en HEC à un autre et, on peut prédire, d'autre part que l'influence des solutions HEC-eau sur la cinétique des réactions ioniques mises en jeu sera quasiment la même que celle dans l'eau en termes d'interaction électrostatique.

### II.3.2 COMPATIBILITE DE HEC AVEC LE MILIEU REACTIONNEL

Pour qu'on puisse utiliser cet agent viscosifiant, il faut qu'il soit compatible avec le milieu réactionnel de la réaction test iodure-iodate. Il doit notamment remplir certaines conditions présentées au paragraphe I.4.2 du chapitre I selon Baldyga et Bourne (1999) c'est-à-dire être chimiquement inerte vis-à-vis des réactifs utilisés et ne pas perturber l'analyse des produits réactionnels par spectrophotométrie UV-Visible. La vérification de ces conditions fait donc l'objet de cette partie.

#### II.3.2.1 Compatibilité avec les réactifs du mélange test

Il s'agit d'étudier l'éventuel jaunissement dans le temps d'une solution iodure, iodate, borate, HEC à 1 % (par exemple) qui serait dû à la formation d'iode I<sub>2</sub> avant l'ajout d'acide dans les conditions test du micromélange décrites dans la thèse de P. Guichardon (Guichardon et Falk, 2000) figurant dans le Tableau II.7.

| Réactifs                       | Concentration C (M)  |
|--------------------------------|----------------------|
| KI                             | $1,16 \cdot 10^{-2}$ |
| KIO <sub>3</sub>               | $2,33 \cdot 10^{-3}$ |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 0,1818               |
| NaOH                           | 0,0909               |

Tableau II.7 : Concentrations des réactifs utilisées pour le test.

On prélève 10 mL de KI/ KIO<sub>3</sub> ( $[KI]_{\text{fiolle}} = 8,47 \cdot 10^{-2}$  M et  $[KIO_3]_{\text{fiolle}} = 1,70 \cdot 10^{-2}$  M), 20 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ( $[H_3BO_3]_{\text{fiolle}} = 0,664$  M), 5 mL de NaOH ( $[OH^-]_{\text{fiolle}} = 1,33$  M) que l'on ajoute à 36,5 g d'une solution d'HEC à 2 % et on complète à 73 mL (ajout de 1,5 mL d'eau distillée). Ensuite, pour observer le jaunissement ou non de la solution, on mesure l'évolution de la densité optique de la solution au cours du temps avec comme solution de référence une solution HEC-eau dans les mêmes proportions que le mélange test.

| Temps                    | Densité optique ( $\lambda=353$ nm) |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Au 2 <sup>ème</sup> jour | -0,007                              |
| Au 7 <sup>ème</sup> jour | 0,012                               |

Tableau II.8 : Evolution de la densité optique du mélange test avec le temps.

Aucun jaunissement de la solution d'HEC à 1% en masse dans le mélange test n'est observé au cours du temps d'après les valeurs de densité optique obtenues dans le Tableau II.8. Ainsi, on peut en conclure qu'il ne se forme pas d'iode avant ajout d'acide. L'obtention d'une densité optique négative (Tableau II.8) résulte de l'incertitude de mesure due à la variabilité de la lampe.

### II.3.2.2 Réaction d'oxydation

Bien que n'ayant pas observé de réactions parasites dues au HEC dans le mélange test, un test d'oxydation avec une solution d'HEC à 1 % a été réalisé. La solution contient : 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10 N ( $[H^+]_{\text{solution}} = 1N$ ), 20 mL de KIO<sub>3</sub> à 0,195 M ( $[KIO_3]_{\text{solution}} = 0,078$  M) et 25 g d'une solution d'HEC à 2 % en masse. On a alors une solution très acide avec une forte concentration en ion iodate de manière à accélérer la réaction d'oxydation.

Au bout de quatre jours, aucun changement de coloration (de l'incolore au jaune) n'a été observé donc aucune formation d'iode ne s'est produite. Ainsi les ions iodate n'oxydent pas l'HEC en milieu acide. On peut donc en conclure que l'agent viscosifiant ne gênera pas la réaction d'oxydation entre les ions iodure et iodate en milieu acide lors de la réaction test.

### II.3.2.3 Hydrolyse en milieu acide

En dessous d'un pH égal à 3, les solutions HEC-eau peuvent présenter une diminution de leur viscosité résultant d'une hydrolyse acide. Celle-ci est commune à tous les polymères polysaccharides solubles dans l'eau et se trouve accélérée avec la température et dans des conditions d'acidité élevée (site : <http://www.ashland.com>). La Figure II.11 illustre que la viscosité des solutions HEC-eau à 0,5 % et 1 % en masse diminue dans une solution d'acide sulfurique ( $[H^+] = 1N$  après mélange) par rapport à celle mesurée pour des solutions HEC-eau sans acide : cette diminution de la viscosité est de l'ordre de 35 % et 40 % sur le plateau newtonien pour respectivement HEC 1 % et HEC 0,5 %. Par contre, cette diminution est beaucoup moins importante à plus grande vitesse de cisaillement : elle est de l'ordre de 13 % pour HEC 1 % et 25 % pour HEC 0,5 % . Il faut néanmoins tenir compte, d'une part, du temps

de mélange des solutions avant le démarrage de l'analyse, qui est l'ordre de 15 minutes, et d'autre part, de la durée d'enregistrement du rhéogramme, qui est de l'ordre de 60 minutes. On peut donc en conclure que cette diminution de la viscosité, observée pour des temps longs, n'est probablement pas significative pour des temps beaucoup plus courts, de l'ordre de quelques minutes, correspondant classiquement aux temps d'injection de la solution d'acide pour l'étude du micromélange, comme nous le verrons par la suite.

De plus, si l'HEC est effectivement hydrolysé en milieu acide ( $[H^+] = 1N$  dans la solution après mélange), cela doit conduire non seulement à une diminution de la viscosité mais aussi à une réduction de la quantité d'ions  $H^+$  dans la solution. Pour quantifier la quantité d'acide consommée, un dosage acido-basique avec indicateur coloré a été réalisé après mélange des solutions d'acide et d'HEC pendant 15 minutes. La concentration en acide obtenue est égale à 0,96 M dans la solution HEC-eau à 1 % alors qu'on obtient 1,01 M comme concentration en acide dans l'eau. L'écart relatif est de l'ordre de 5 %, donc cela ne permet pas de conclure à une diminution significative de la concentration en ions  $H^+$  au bout de 15 minutes.

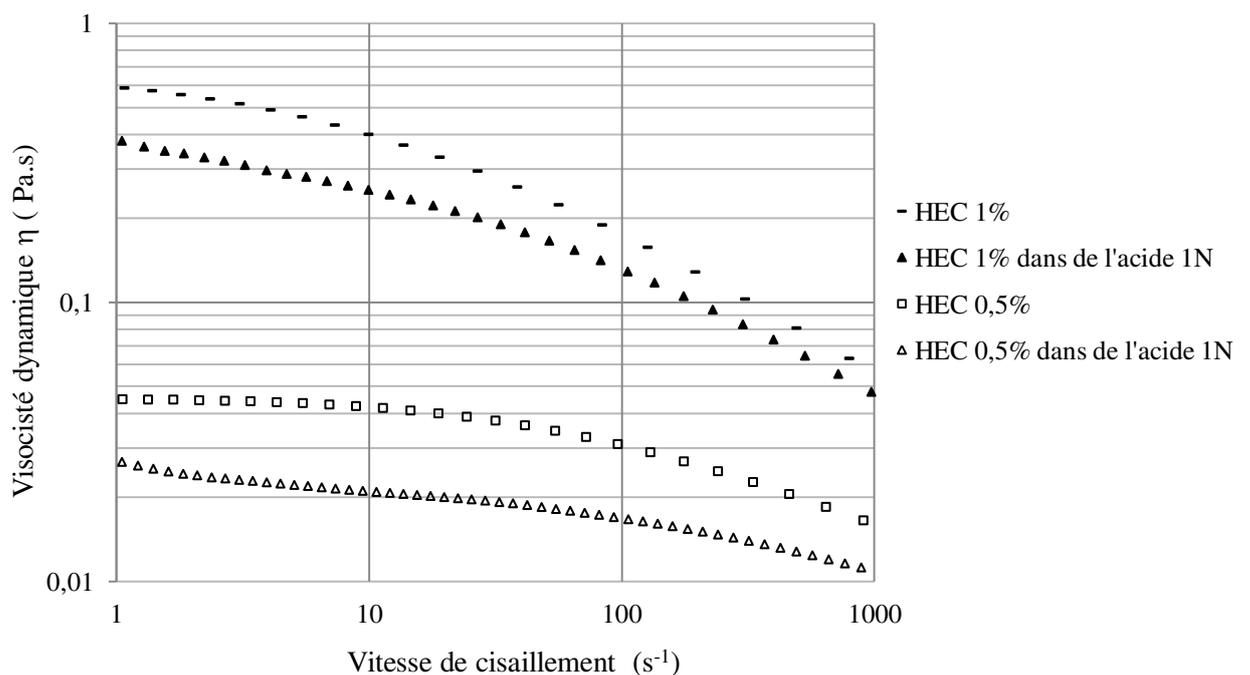


Figure II.11 : Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement pour HEC 0,5 % et 1 % dans une solution d'acide sulfurique 1N.

Par contre, il a été vérifié que la viscosité est quasiment indépendante du pH dans la gamme 7-10 en ajoutant un tampon à la solution (tampon borate cf. équation (II.1)). En effet, on

constate d'après la Figure II.12 que la viscosité ne varie quasiment pas en fonction du pH pour des solutions à 0,5 % et 1 % en HEC en milieu basique.

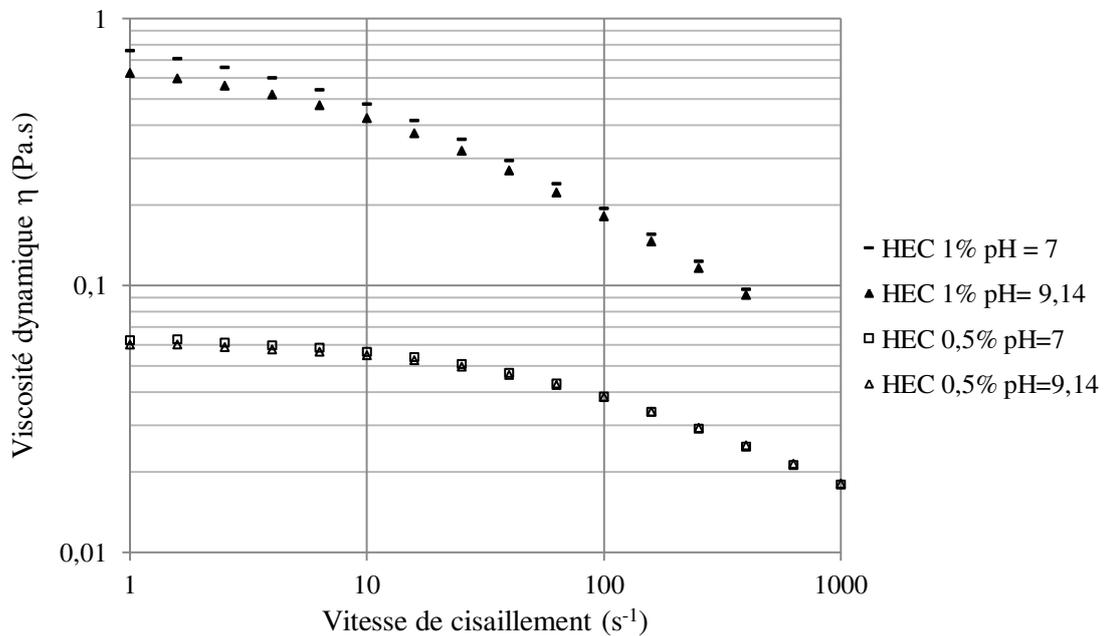


Figure II.12 : Influence du pH dans la gamme 7 - 9,14 sur la viscosité dynamique des solutions HEC-eau à 0,5 % et 1 %.

#### II.3.2.4 Etude de l'absorption de HEC

Pour que le HEC puisse être utilisé, il ne faut pas qu'il absorbe dans les mêmes longueurs d'onde que les ions triiodure  $I_3^-$  (longueur d'onde choisie  $\lambda$  égale à 353 nm). La couleur légèrement jaunâtre du HEC à la lumière visible pourrait peut-être perturber les interprétations des résultats. C'est pour cela que l'on a effectué le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de HEC et du mélange test avec le HEC.

Après analyse des spectres, une solution d'HEC à 1% en masse absorbe à environ 220 nm (Figure II.13). Lorsque le HEC est en solution dans le mélange test (iodure, iodate et borate), la solution absorbe à environ 240 nm (Figure II.14).

Si on fait l'étude des ions triiodure à 353 nm, la présence d'HEC dans la solution ne générera pas d'interférence avec l'absorption de la solution à analyser. Ainsi, on pourra mesurer la concentration des ions triiodure en milieu visqueux en présence d'HEC par spectrophotométrie UV-Visible.

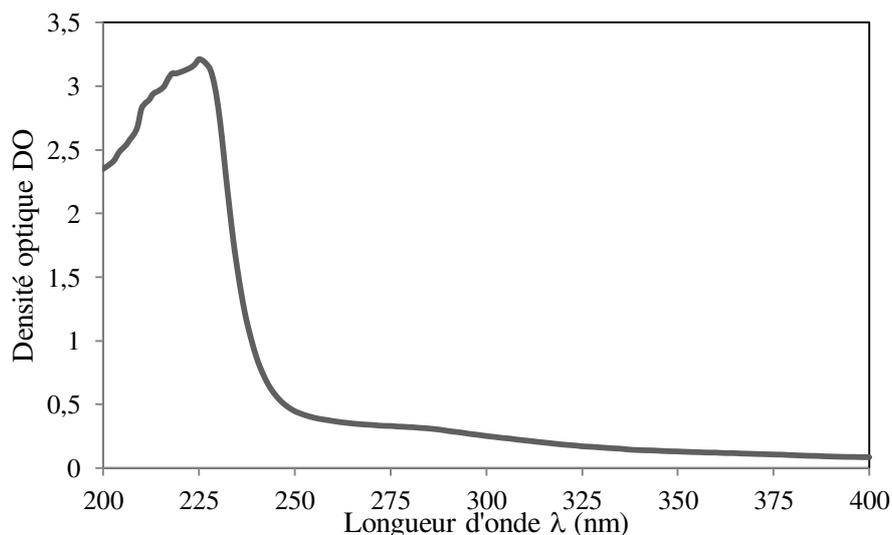


Figure II.13 : Spectre d'absorption d'une solution de HEC à 1 % en masse avec de l'eau comme référence (Spectrophotomètre Anthélie Light).

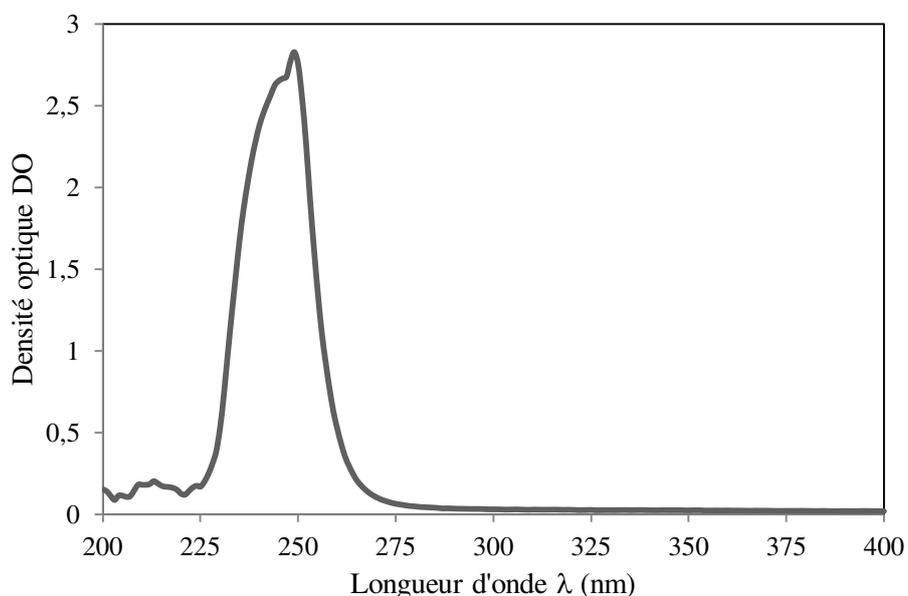


Figure II.14 : Spectre d'absorption de la solution test (HEC 1 %,  $[KI] = 1,16 \cdot 10^{-2}$  M,  $[KIO_3] = 2,33 \cdot 10^{-3}$  M et  $[H_2BO_3^-] = 0,0909$  M ) avec une solution d'HEC 1 % comme référence (Spectrophotomètre Anthélie Light).

### II.3.2.5 Etude de l'absorption des ions triiodure en présence de HEC

#### II.3.2.5.1 Spectre d'absorption des ions triiodure

Il est facile de doser l'ion triiodure à partir de l'acquisition du spectre d'une solution d'iode  $I_2$  et d'iodure de potassium KI donnant la densité optique en fonction de la longueur d'onde entre 250 et 400 nm. En effet, l'ion triiodure possède un fort coefficient d'extinction à la

longueur d'onde de 353 nm. Dans l'eau, le spectre d'absorption de l'ion triiodure présente deux pics aux longueurs d'onde égales à 288 nm et 353 nm comme on peut le visualiser sur la Figure II.15.

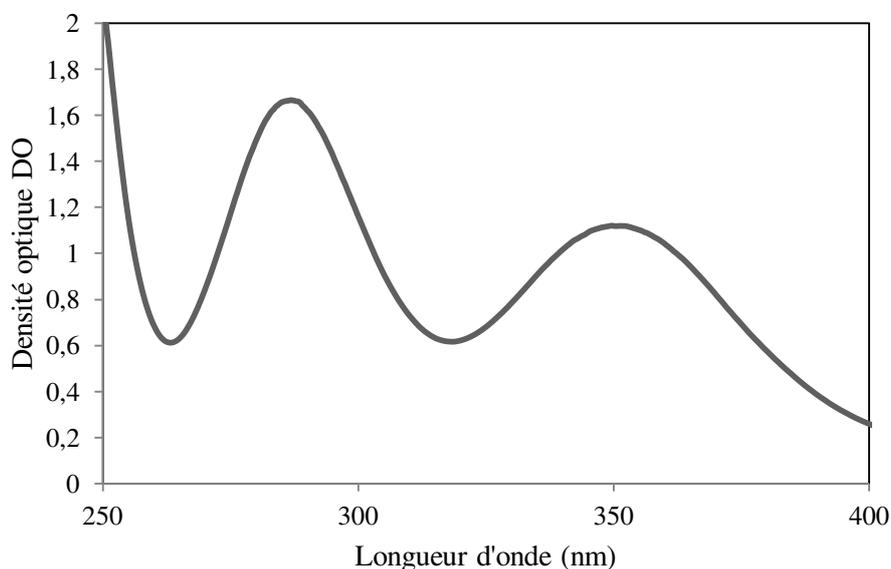


Figure II.15 : Spectre d'absorption de l'ion triiodure dans l'UV-Visible pour  $[I^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  M et  $[I_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$  M. (Spectrophotomètre AvaSpec-3648)

En ce qui concerne l'analyse de l'ion triiodure, il est préférable de faire les mesures à 353 nm car ce pic est moins sensible aux interférences liées à l'absorption des ions iodure et de l'iode, comme le confirment les valeurs des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces iodées à plusieurs longueurs d'onde présentées sur le Tableau II.9.

| Espèce        | Coefficient d'extinction molaire $\epsilon_\lambda$ dans l'eau ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) | Longueur d'onde $\lambda$ (nm) | Référence                 |
|---------------|---|--------------------------------|---------------------------|
| Ion triiodure | 26400   | 353                            | Awtrey et Connick, (1951) |
| Diiodure      | 18  |                                |                           |
| Ion triiodure | 25750   | 350                            | Palmer et al. (1984)      |
| Diiodure      | 16,1  |                                |                           |
| Ion iodure    | 0,011   |                                |                           |
| Ion triiodure | 40000   | 287,5                          | Awtrey et Connick, (1951) |
| Diiodure      | 95  |                                |                           |
| Ion triiodure | 38790   |                                |                           |

|            |       |     |                         |
|------------|-------|-----|-------------------------|
| Diode      | 83,5  | 288 | Palmer et al.<br>(1984) |
| Ion iodure | 0,057 |     |                         |

Tableau II.9 : Coefficients d'extinction molaires des différentes espèces en solution à différentes longueurs d'onde et 25° C.

### II.3.2.5.2 Détermination du coefficient d'extinction molaire des ions triiodure

Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{353 \text{ nm}}$  des ions triiodure  $I_3^-$  à 353 nm a été évalué dans les solutions HEC-eau et il s'est avéré être quasiment indépendant du pourcentage en HEC dans la solution aux incertitudes expérimentales près (Tableau II.10). Cette évaluation a été réalisée en mesurant la densité optique DO d'une solution contenant initialement des ions iodure et de l'iode à 353 nm avec un spectrophotomètre AvaSpec-3648. La concentration en ion triiodure à l'équilibre a été déterminée en utilisant la constante d'équilibre de la réaction (3) prise égale à  $786 \text{ M}^{-1}$  à 20° C dans de l'eau pure, ce qui permet de tracer la courbe représentant la densité optique en fonction de la concentration en ion triiodure (Figure II.16).

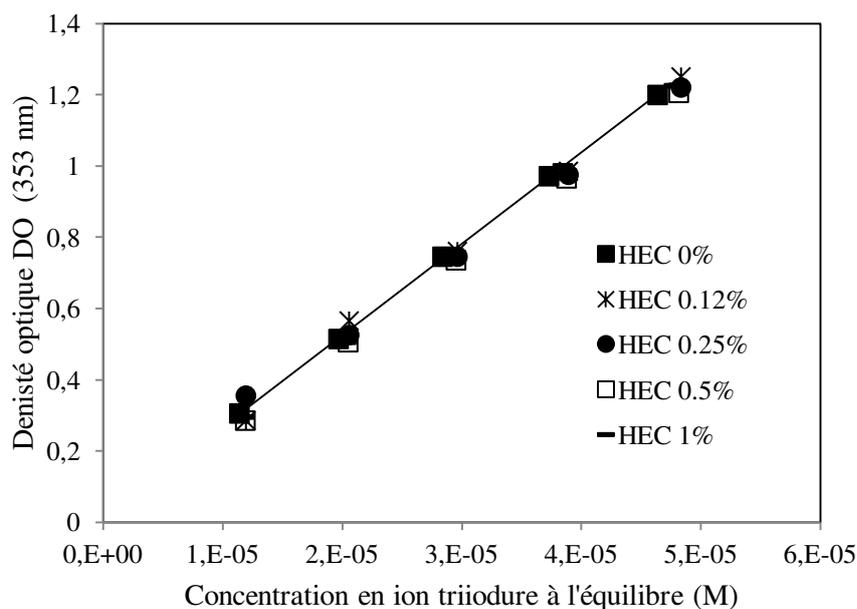


Figure II.16 : Evolution de la densité optique en fonction de la concentration en ion triiodure à l'équilibre pour les solutions HEC-eau avec différents pourcentages massiques en HEC.

| % HEC   | 0         | 0,12       | 0,25      | 0,50      | 1         |
|---|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Coefficient d'extinction molaire des ions triiodure à 353 nm ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) | 26200±400 | 25700±1000 | 25200±200 | 24900±400 | 25700±500 |

Tableau II.10 : Coefficient d'extinction molaire des ions triiodure à 353 nm dans les solutions HEC-eau à 20° C.

Le spectre d'absorption du système  $I_2/I_3^-$  n'est par conséquent pas perturbé par la présence de HEC (Tableau II.10). La valeur obtenue dans l'eau pure est en accord avec les résultats issus de la littérature ( $\epsilon_{353\text{ nm}} = 24500 \pm 2000 M^{-1}.cm^{-1}$  à 353 nm et 25° C cf. Tableau II.11). Le détail de la détermination du coefficient d'extinction molaire des ions triiodure (cf. Tableau II.10) est présenté en Annexe 2.

| Coefficient d'extinction à 353 nm ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) | Références               |
|--|--------------------------|
| 26400  | Awtrey et Connick (1951) |
| 22100  | Morrison et al. (1971)   |
| 22240 / 25900  | Fournier (1994)          |
| 23959 / 26060  | Guichardon (1996)        |

Tableau II.11 : Coefficient d'extinction molaire des ions triiodure.

## II.4 MISE EN OEUVRE DU SYSTEME DE REACTION IODURE- IODATE

### II.4.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en verre de diamètre interne T égal à 0,098 m et correspondant à la hauteur de liquide dans la cuve, équipé avec un mobile d'agitation de diamètre D égal à 0,087 m fabriqué spécifiquement pour l'application considérée. Le choix s'est tourné vers une ancre hélicoïdale (Figure II.18) parce que, d'une part, il était important de prendre un mobile adapté au mélange de fluides visqueux et l'agitateur paravisc Ekato® (Figure II.17) a été utilisé comme modèle de référence. D'autre part, la forme de l'agitateur paravisc ne pouvait pas être réellement respectée parce qu'une sonde UV-Visible à transmission plongeante Avantès® connectée à un spectrophotomètre AvaSpec-3648 pour

mesurer la densité optique à 353 nm en continu ainsi qu'un tube d'injection devaient être placés au sein de la cuve. Par conséquent, un agitateur a été conçu sur mesure pour satisfaire à ces contraintes. La température a été maintenue constante à 20° C grâce à une double enveloppe où circule de l'eau. Le tube d'injection de diamètre interne 1 mm a été placé verticalement et le point d'injection a été choisi de telle manière à ce que la sonde et le tube soient à la même hauteur (Figure II.18). Le point d'injection était le même pour toutes les expériences.



Figure II.17 : Mobile d'agitation paravisc Ekato®.

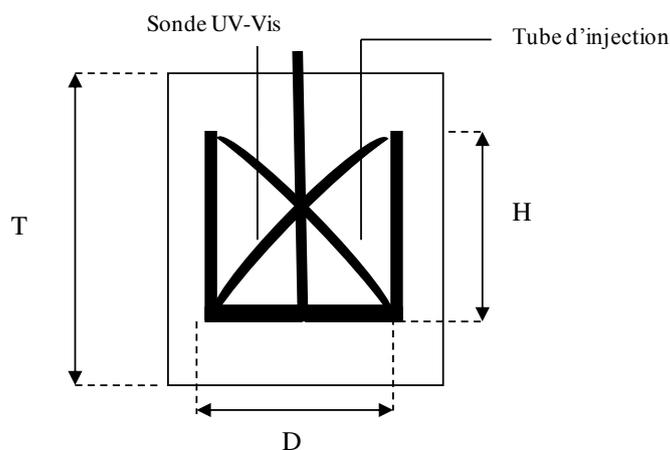
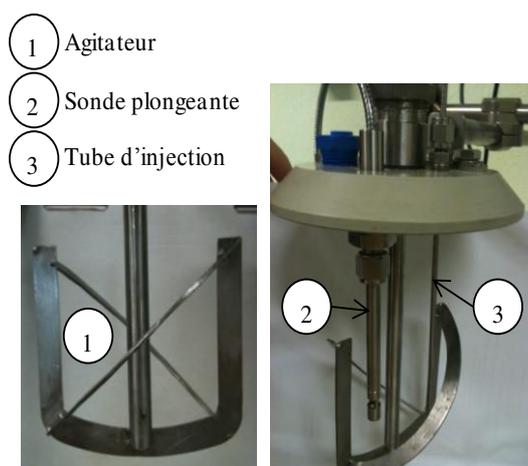


Figure II.18 : Montage expérimental : réacteur de 0,730 L – ( $T = 0,098$  m;  $D = 0,087$  m;  $H = 0,094$  m).

## II.4.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le protocole expérimental correspond au protocole classique basé sur le tampon acide borique/ion borate (Guichardon et Falk, 2000). Pour caractériser le micromélange dans une cuve de 730 mL, 1,5 mL d'acide sulfurique ( $[H^+] = 1N$ ) sont injectés à 730 mL de solution contenant les ions iodure, iodate (mélange stœchiométrique) et le tampon borate avec les concentrations suivantes :

$$[I^-]_0 = 1,16 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[IO_3^-]_0 = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[H_3BO_3]_0 = 0,1818 \text{ M}$$

$$[NaOH]_0 = 0,0909 \text{ M}$$

} Solution tampon :  $pH = pK_a (H_3BO_3 / H_2BO_3^-) = 9,14$

La solution d'acide sulfurique est préparée à partir d'une solution commerciale concentrée ( $[H^+] = 36 \text{ N}$ ). La solution tamponnée contenant les ions iodure et iodate est préparée en dissolvant d'un côté, les quantités nécessaires de poudres d'iodure de potassium KI et d'iodate de potassium  $KIO_3$  dans de l'eau. D'un autre côté, les pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH et la poudre d'acide borique  $H_3BO_3$  sont dissoutes dans de l'eau pour obtenir la solution tampon à laquelle est ajoutée la solution KI/ $KIO_3$ . Cet ordre permet d'éviter le contact des ions iodure et iodate en milieu acide. Pour la préparation des solutions HEC-eau, la poudre de HEC ( $720\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  de chez Sigma Aldrich®) est dissoute dans une solution aqueuse et agitée pendant au moins une nuit. Pour les expériences de micromélange, une solution de HEC à 2 % ou 1 % en masse dans l'eau est préparée, qui est ensuite ajoutée en quantité nécessaire pour obtenir une solution avec la fraction massique en HEC désirée. La solution d'acide injectée contient également du HEC à même fraction massique que dans la cuve. Pour ce protocole, un débit d'injection de l'ordre de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  est utilisé pour injecter 1,5 mL d'acide sulfurique pendant 180 secondes dans la cuve contenant 730 mL de solution en réactifs. Ce temps d'injection a été choisi tel que le macromélange ne joue pas de rôle durant l'injection (macromélange supposé parfait pour un temps supérieur à 180 s).

## II.4.3 ESSAIS REALISES

L'application du protocole classique (Guichardon, 1996) a conduit à la formation d'iode durant toute la phase d'injection d'acide et de manière linéaire puis à la disparition de l'iode

formé dans la cuve selon l'essai réalisé à 1 % en HEC qui est présenté sur la Figure II.19. En effet, la Figure II.19 représente, dans un premier temps, l'augmentation de la densité optique mesurée à 353 nm, caractéristique de l'iode formé pendant l'injection d'acide et, dans un deuxième temps, la diminution de la densité optique mesurée à 353 nm au cours du temps une fois l'injection d'acide terminée. La diminution du signal de la densité optique pendant les 200 premières secondes est due principalement au macromélange dans la cuve agitée. Par contre, on peut remarquer qu'après la phase de macromélange, c'est-à-dire pour un temps supérieur à environ 300 secondes, le signal n'est pas stable et continue à diminuer. Pour chercher à expliquer le phénomène observé, une étude de la stabilité de l'iode dans une solution contenant du HEC à 1 %, des ions iodure et le tampon borate est présentée dans le paragraphe suivant. Les résultats obtenus en présence de HEC sont alors comparés à ceux dans l'eau. Dans ce cas, le protocole classique n'est donc pas applicable car aucune valeur de densité optique finale ne peut être déduite des mesures réalisées. En outre, il s'agit de prêter attention à l'existence possible d'une réaction secondaire entre l'iode et l'HEC en milieu basique, responsable de ce phénomène.

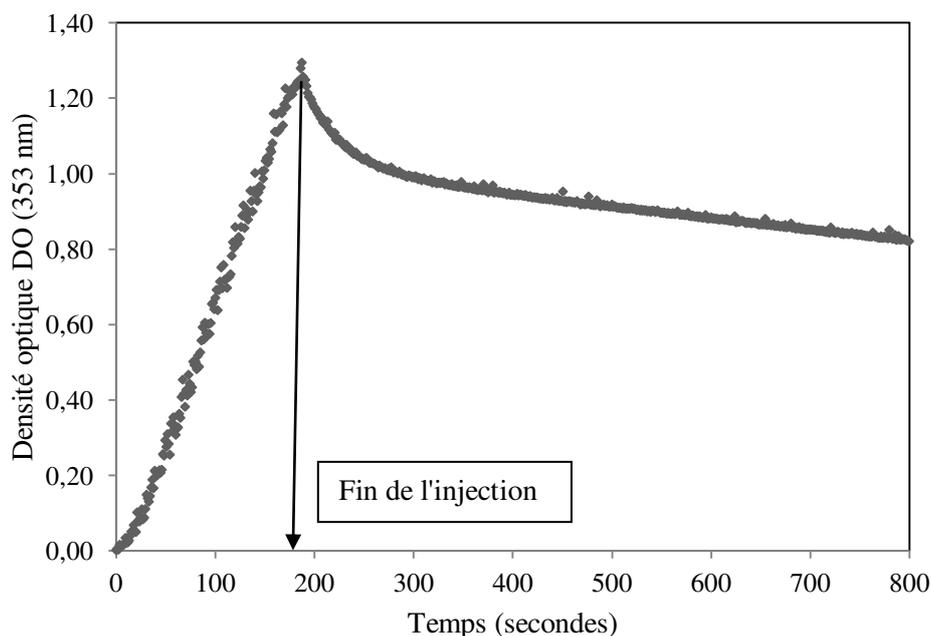


Figure II.19 : Suivi de la densité optique DO à 353 nm en fonction du temps dans la cuve contenant 1% de HEC en masse après injection d'acide à 1 % de HEC en masse.

(N = 100 tr/min)

## II.4.4 NOUVEAU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### II.4.4.1 Choix du nouveau tampon

Dans cette étude, la réaction de neutralisation (équation (II.1)) a été changée pour fournir une meilleure stabilité de l'iode formé ce qui permet de disposer de plus de temps pour réaliser le dosage de l'iode formé par spectrophotométrie. Le tampon borate a été remplacé par le tampon phosphate et la première réaction devient :



Les valeurs typiques de pH pour le nouveau tampon sont  $7,4 < \text{pH} < 7,8$  comparées au tampon borate  $8,5 < \text{pH} < 9,5$ . De plus, comme le pH de dismutation de l'iode noté  $\text{pH}^*$  est proche de 7 pour les concentrations utilisées (cf. Figure II.20 et Annexe 1 pour le détail du tracé), le choix du nouveau tampon permet de limiter la dismutation de l'iode formé ( $3\text{I}_2 + 3\text{OH}^- \rightarrow 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$ ) par rapport au tampon borate sans pour autant en former avant l'ajout d'acide. Ceci sera vérifié dans le paragraphe II.4.4.3.

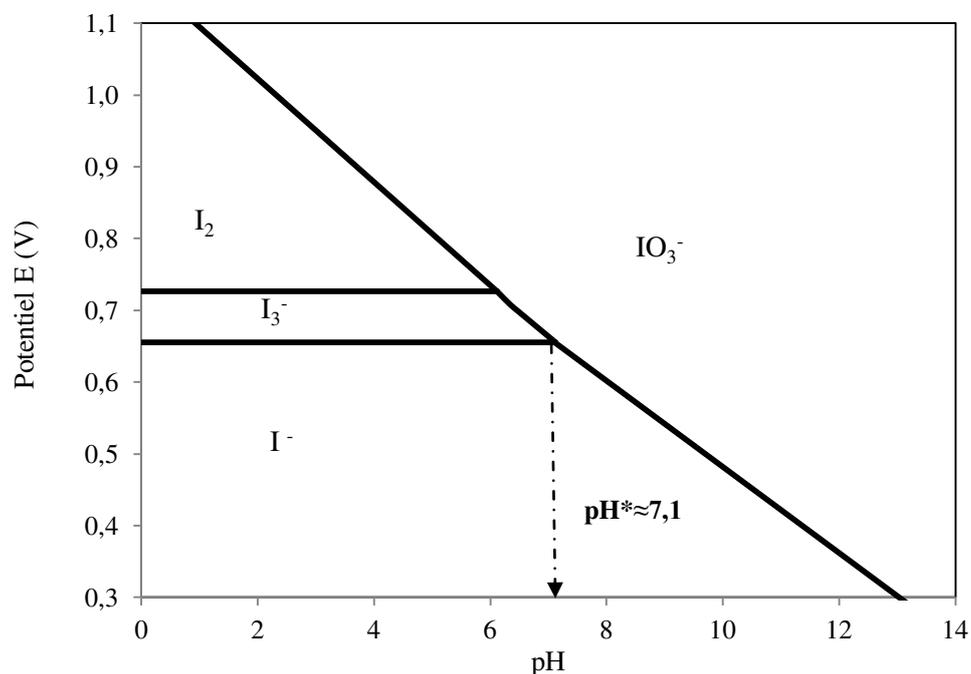


Figure II.20 : Diagramme potentiel-pH du système eau/iode. Concentration totale en élément I: 0,014 M ou concentration en iode potentiel : 0,007 M (Pourbaix, 1963).

Pour rendre compte de l'amélioration de la stabilité de l'iode formé dans le cas des solutions HEC-eau utilisant le tampon phosphate, l'expérience a consisté à injecter une solution d'iodure de potassium KI et d'iode  $I_2$  dans la cuve contenant une solution HEC-eau à 1 % en masse avec du tampon phosphate et à suivre l'évolution de la densité optique à 353 nm, qui correspond à la formation des ions triiodure d'après la réaction d'équilibre ( $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ ) en comparant avec le cas dans l'eau (Figures II.21 et II.22).

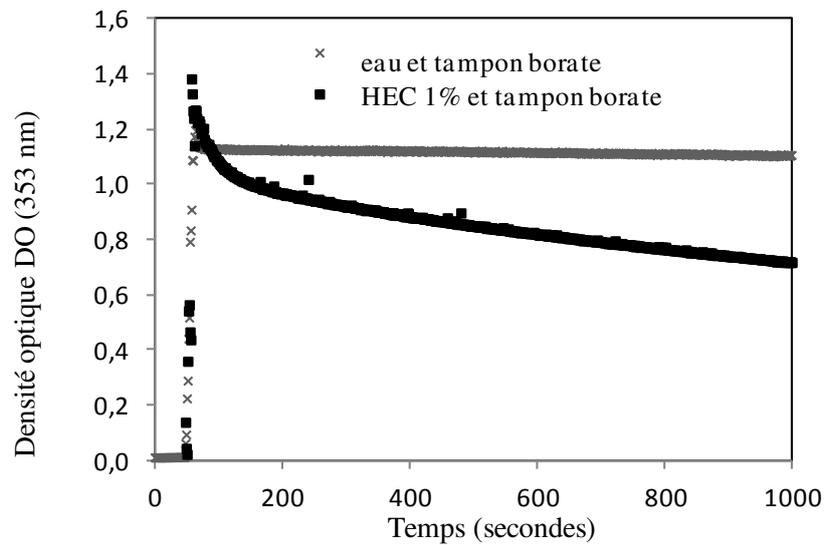


Figure II.21 : Densité optique DO à 353 nm en fonction du temps dans l'eau et dans des solutions HEC-eau avec du tampon borate.

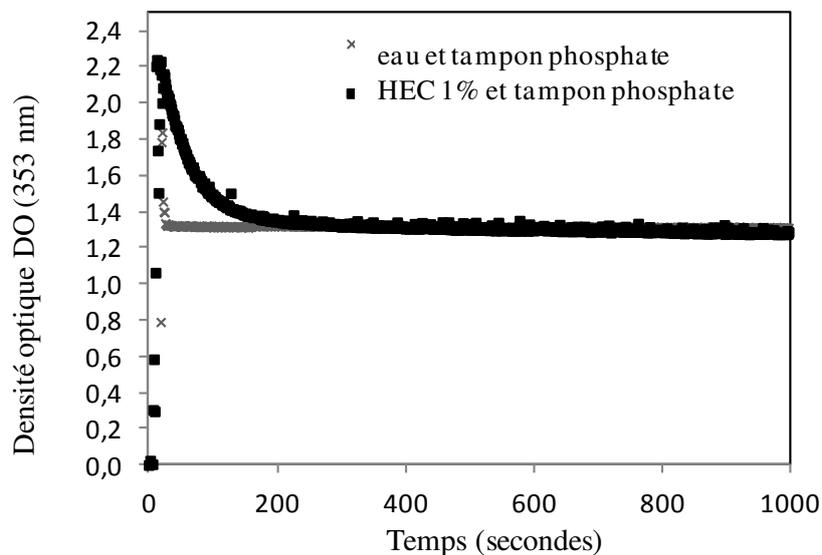


Figure II.22 : Densité optique DO à 353 nm en fonction du temps dans l'eau et dans des solutions HEC-eau avec du tampon phosphate.

D'après les Figures II.21 et II.22 ainsi que le Tableau II.12, on observe une diminution moins importante de l'iode formé dans le tampon phosphate que dans le tampon borate, ce qui conduit à une meilleure stabilité du signal avec le nouveau tampon. Dans le cas de l'eau sur la Figure II.21, on observe tout de même une légère diminution de la densité optique au cours du temps à cause de la dismutation de l'iode en milieu basique, le pH de la solution étant supérieur au  $\text{pH}^*$ . D'après le Tableau II.12, la pente de la courbe est ainsi divisée par 8 dans le cas de l'eau et par 1,6 - 1,7 dans le cas de HEC 0,5 % et 1 %.

| $\Delta\text{DO}/\Delta t \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | Eau   | HEC 0,5 %   | HEC 1 %  |
|--|---|---|--|
| Tampon phosphate                                   | - $5 \cdot 10^{-6}$<br>(0,3% de différence en 10 min) | - $1,17 \cdot 10^{-4}$<br>(7% de différence en 10 min)  | - $1,23 \cdot 10^{-4}$<br>(7,4% de différence en 10 min) |
| Tampon borate                                      | - $4 \cdot 10^{-5}$<br>(2,4% de différence en 10 min) | - $1,86 \cdot 10^{-4}$<br>(11% de différence en 10 min) | - $2,12 \cdot 10^{-4}$<br>(13% de différence en 10 min)  |

Tableau II.12 : Comparaison de la stabilité de l'iode formé entre les deux tampons pour l'eau, HEC 0,5 % et 1 %.

De plus, une autre raison pour remplacer le tampon acide borique/ion borate par le tampon phosphate réside dans le fait que l'acide borique conventionnellement utilisé dans la réaction de neutralisation a été identifié comme une substance CMR (Cancérogène Mutagène Reprotoxique) et classé comme repro-toxique de catégorie 2 en 2008 par la commission européenne (site : <http://echa.europa.eu>).

#### II.4.4.2 Choix des nouvelles concentrations en réactifs

Le protocole expérimental reste inchangé sauf qu'on remplace le couple  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$  par le couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  et par conséquent de nouvelles concentrations pour ce couple sont choisies :

$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = 0,02 \text{ M} \\ [\text{HPO}_4^{2-}]_0 = 0,09 \text{ M} \end{array} \right\} \text{Solution tampon : pH} = 7,4-7,8$$

La nouvelle solution tampon est préparée à partir de la dissolution des poudres de dihydrogénophosphate  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et d'hydrogénophosphate  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dans de l'eau.

Plusieurs pourcentages massiques de HEC (0-0,12-0,25-0,50-0,75 et 1 %) sont utilisés pour augmenter la viscosité de la solution contenue dans la cuve. Dorénavant, sans ajout de HEC, la solution d'acide injectée reste aqueuse.

#### II.4.4.3 Détermination du temps d'injection

Pour ce nouveau protocole, le débit d'injection reste le même que dans le cas du protocole précédemment décrit de l'ordre de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . En effet, il a été vérifié que le temps d'injection de 180 s choisi précédemment convenait toujours. La Figure II.23 montre les résultats obtenus dans des conditions de mauvais micromélange en choisissant HEC 0,5 % et  $50 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , la vitesse d'agitation la plus faible. On observe que l'indice de ségrégation  $X_s$  diminue avec le temps d'injection et atteint un plateau pour un temps d'injection critique de l'ordre de 180 s, correspondant à la seule influence des effets de micromélange. Avant ce plateau, les effets de micromélange et macromélange sont couplés.

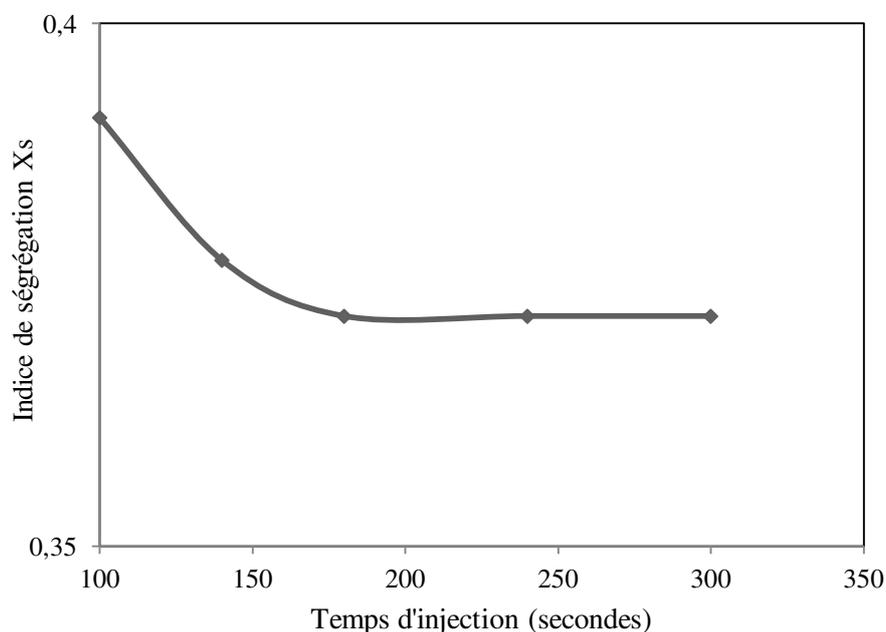


Figure II.23 : Evolution de l'indice de ségrégation en fonction du temps d'injection.  
Conditions expérimentales : HEC 0,5 % ( $N = 50 \text{ tr}/\text{min}$ ).

#### II.4.4.4 Compatibilité avec les réactifs du nouveau mélange test

Il s'agit d'étudier comme dans le cas du tampon borate l'éventuel jaunissement dans le temps d'une solution iodure, iodate, phosphate, HEC à 1 % par exemple avant l'ajout d'acide dans les conditions test du micromélange décrites dans le Tableau II.13.

| Réactifs                                    | Concentration C (M) |
|---|---------------------|
| KI  | $1,16.10^{-2}$      |
| KIO <sub>3</sub>                            | $2,33.10^{-3}$      |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0,02                |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | 0,09                |

Tableau II.13 : Concentrations des réactifs utilisées pour le test.

On prélève 10 mL de KI/ KIO<sub>3</sub> ( $[KI]_{\text{fiolle}} = 8,47.10^{-2}$  M et  $[KIO_3]_{\text{fiolle}} = 1,70.10^{-2}$  M), 25 mL de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $[HPO_4^{2-}]_{\text{fiolle}} = 0,263$  M et  $[H_2PO_4^-]_{\text{fiolle}} = 5,84.10^{-2}$  M), que l'on rajoute à 36,5 g d'une solution d'HEC à 2 % et on complète à 73 mL (ajout de 1,5 mL d'eau distillée).

Aucun jaunissement de la solution d'HEC à 1 % en masse dans le mélange test n'est observé au cours du temps (Tableau II.14) donc aucune formation d'iode I<sub>2</sub> ne s'est produite. Le choix des concentrations du tampon et, par conséquent, du pH de la solution permet donc de ne pas former d'iode avant ajout d'acide. Le pH de la solution a été mesuré à 20° C et la valeur obtenue est égale à 7,4 donc il est bien au-dessus du pH\* théorique (de l'ordre de 7,1 cf. Figure II.20).

| Temps                    | Densité optique ( $\lambda=353$ nm) |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Au 1 <sup>er</sup> jour  | 0,01                                |
| Au 3 <sup>ème</sup> jour | 0,02                                |
| Au 8 <sup>ème</sup> jour | 0,023                               |

Tableau II.14 : Valeurs de densité optique du mélange test mesurées à plusieurs jours d'intervalle.

On peut également montrer que la viscosité des solutions HEC-eau à 20° C n'est quasiment pas impactée par la présence du mélange test contenant une solution de KI/KIO<sub>3</sub> et le tampon phosphate à pH = 7,4 d'après la Figure II.24. Ainsi, ce n'est pas nécessaire par la suite de

mesurer à nouveau les viscosités des solutions du mélange test, il suffit de prendre celles obtenues pour des solutions HEC-eau sans réactifs.

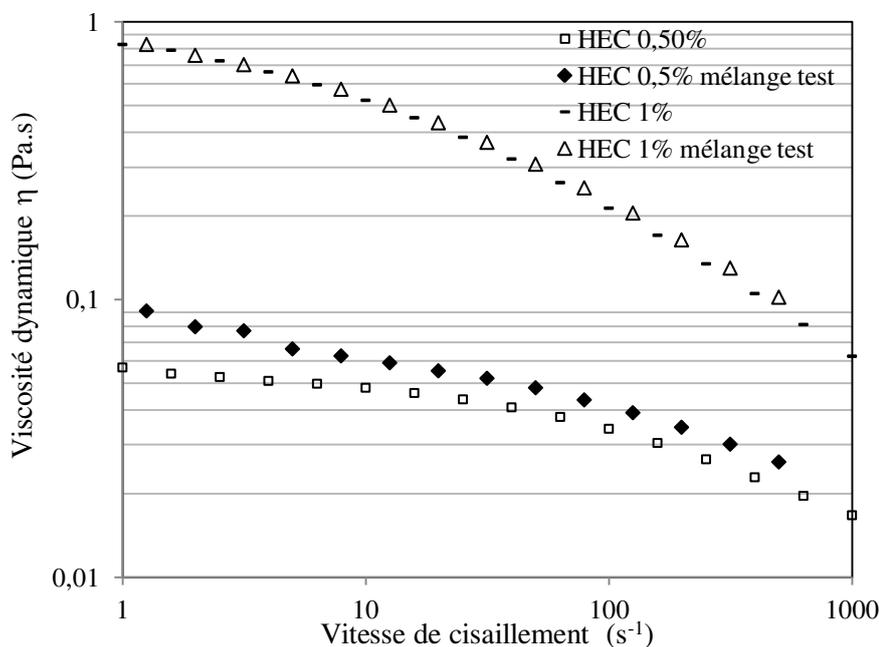


Figure II.24 : Influence du mélange test sur la viscosité dynamique des solutions HEC-eau à 0,5 % et 1 %.

Pour les autres tests de compatibilité réalisés dans la partie II.3.2, ils sont toujours valables puisqu'ils ne dépendaient pas du choix du tampon.

## II.5 CONCLUSION

Cette étude nous a permis, dans un premier temps, de vérifier la compatibilité de l'agent viscosifiant choisi, l'HEC avec le milieu réactionnel du système de réaction iodure-iodate et d'étudier les caractéristiques des solutions HEC-eau dont nous allons avoir besoin dans la suite de l'étude. D'après les différents tests réalisés, l'HEC présente les avantages d'être chimiquement inerte par rapport au milieu réactionnel, de ne pas perturber l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible des produits de la réaction et d'avoir un fort pouvoir viscosifiant comparé à celui de la glycérine, déjà utilisée dans des études précédentes, ce qui permet de l'ajouter dans de faibles proportions pour atteindre des viscosités appréciables. Ce dernier avantage, nous laisse penser qu'intuitivement les propriétés physico-chimiques du milieu et par conséquent, les constantes d'équilibre et les cinétiques de réaction ne seront

guère modifiées par la présence d'1% en masse d'HEC au plus dans le milieu comme cela a été montré pour la constante diélectrique au paragraphe II.3.1.3. Cependant, les solutions HEC-eau présentent l'inconvénient d'avoir un comportement rhéologique non newtonien, et en l'occurrence, rhéofluidifiant qu'il s'agira de prendre en compte dans l'analyse des résultats de caractérisation du micromélange car la viscosité du milieu n'est pas constante en fonction de la vitesse de cisaillement.

Dans un second temps, un nouveau protocole adapté du système de réaction iodure-iodate test existant a été mis en place pour l'étude du micromélange en milieu visqueux dans une cuve agitée. En effet, le tampon borate utilisé dans le protocole classique a été remplacé par le tampon phosphate pour améliorer la stabilité des produits de la réaction formés dans les solutions HEC-eau. L'ajout d'HEC entre 0,12 % et 1 % en masse dans l'eau, nous permet de couvrir une large gamme de viscosité allant de 3 mPa.s à 800 mPa.s en majorant la viscosité par sa valeur sur le plateau newtonien.

Avant de présenter, dans le chapitre IV, les essais en cuve agitée de caractérisation du micromélange en milieu visqueux réalisés en adoptant le nouveau protocole mis en place dans ce chapitre, il est important, pour l'interprétation des résultats, de savoir si la présence d'HEC a une influence sur la cinétique des réactions mises en jeu. C'est pourquoi, l'objet du chapitre III suivant est l'étude cinétique de la réaction de *Dushman* par spectrophotométrie en présence d'HEC.

## II.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Awtrey, A., Connick, R., 1951. Absorption spectra of  $I_2$ ,  $I_3^-$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $S_4O_6^{2-}$ , and  $S_2O_3^{2-}$ . Heat of the reaction  $I_3^- = I_2 + I^-$ . J. Am. Chem. Soc. 73, 1842–3.
- Baldyga, J., Bourne, J.R., 1999. Turbulent mixing and chemical reactions. Wiley, New York.
- Blazkova, A., Hrivikova, J., Lapcik, L., 1989. Viscosity properties of aqueous solutions of hydroxyethylcellulose. Chem. Papers 44, 289–301.
- Brandrup, J., Immergut, E.H., 1975. Polymer handbook. Wiley, New York.
- Brown, W., Henley, D., Öhman, J., 1963. Studies on cellulose derivatives. Part II. The influence of solvent and temperature on the configuration and hydrodynamic behaviour of hydroxyethyl cellulose in dilute solution. Makromol. Chem. 64, 49–67.
- Clasen, C., Kulicke, W.-M., 2001. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. Prog. Polym. Sci. 26, 1839–1919.
- Commége, J.-M., Falk, L., 2011. Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 50, 979–990.
- De Gennes, P.-G., 1979. Scaling concept in Polymer Physics. Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Desplanches H., Chevalier J.-L., 1999. Mélange des milieux pâteux de rhéologie complexe. Théorie. Techniques de l'ingénieur J 3860, 3.

- Dupuis, D., 2008. Mesure de la viscosité-Principes généraux. Techniques de l'ingénieur R 2350, 4.
- Dupuis, D., 2008. Mesure de la viscosité-Viscosimètres et rhéomètres. Techniques de l'ingénieur R 2351, 6.
- Fournier, M.-C., 1994. Caractérisation de l'efficacité de micromélange par une nouvelle réaction chimique test (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy.
- Garrett, R.H., Grisham, C.M., 2000. Biochimie. De Boeck Supérieur, Bruxelles.
- Girault, H.H., 2007. Électrochimie physique et analytique. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Guichardon, P., 1996. Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate : application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy.
- Guichardon, P., Falk, L., 2000. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure. Chem. Eng. Sci. 55, 4233–4243.
- Huggins, M.L., 1942. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. J. Am. Chem. Soc. 64, 2716–2718.
- Morrison, M., Bayse, G.S., Michaels, A.W., 1971. Determination of spectral properties of aqueous I<sub>2</sub> and I<sub>3</sub><sup>-</sup> and the equilibrium constant. Anal. Biochem. 42, 195–201.
- Palmer, D.A., Ramette, R.W., Mesmer, R.E., 1984. Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution. J. Solut. Chem. 13, 673–683.
- Perrin, P., Hourdet, D., 1997. Polymères en solution. Techniques de l'ingénieur A 3050, 17.
- Pourbaix, M., 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques. Ed. Gauthier-Villars, Paris.
- Walker, C.C., 1994. Selectivity of iron-based catalysts in a polymeric model system for biomimetic bleaching (Doctor's dissertation). Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia.
- Zeng, W., Du, Y., Xue, Y., Frisch, H.L., 2007. Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada Constants, in: Mark, J.E. (Ed.), Physical Properties of Polymers Handbook. Springer, 305–318, New York.

[http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc\\_supdoc\\_boric\\_acid\\_publication\\_en.pdf](http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_supdoc_boric_acid_publication_en.pdf),  
date de consultation: 05/12/2011

[http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AAFI/PRO-250-11G\\_Natrosol11G.pdf](http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AAFI/PRO-250-11G_Natrosol11G.pdf),  
date de consultation: 28/10/2011



**CHAPITRE III ETUDE CINETIQUE  
DE LA REACTION DE *DUSHMAN*  
PAR SPECTROPHOTOMETRIE  
EN MILIEU VISQUEUX**



### **III.1 INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats issus de la détermination de la cinétique de la réaction de *Dushman* en présence d'HEC. En effet, il s'agit de rendre compte de l'influence ou non du HEC sur la cinétique des réactions mises en jeu pour caractériser la qualité du micromélange. Dans notre cas, le solvant de la réaction ainsi considéré n'est autre que les solutions HEC-eau à différents pourcentages massiques en HEC compris entre 0 % et 1 %. Le solvant, bien que ne réagissant pas chimiquement, peut agir sur la valeur de la vitesse de la réaction qui s'y produit. Dans le cas de la non-idéalité, le solvant en agissant sur les activités des solutés, agit aussi sur la composition du système à l'équilibre et par le fait même sur son évolution vers cet équilibre, donc sur la cinétique. De plus les solutions HEC-eau étant visqueuses, cela se traduit donc par une augmentation de la viscosité quand le pourcentage massique en HEC augmente, qui peut conduire à un ralentissement des mécanismes diffusionnels. Dans ce cas, si la vitesse de réaction est limitée par la diffusion, son expression est directement reliée aux coefficients de diffusion des réactifs, fonctions eux-mêmes de la viscosité de la solution comme on verra par la suite. Pour ce faire, une mesure de coefficient de diffusion d'une espèce réactive par RMN a été réalisée dans l'eau et dans des solutions HEC-eau pour les comparer entre elles et savoir si la diffusion des espèces est ralentie dans une solution HEC-eau visqueuse. Ainsi, les paramètres du solvant à prendre en compte pour l'étude cinétique sont : la viscosité, la force ionique et la constante diélectrique. Concernant ce dernier paramètre, nous avons montré dans le chapitre II que sa valeur était quasiment la même que celle de l'eau aux erreurs expérimentales près pour les différents pourcentages en HEC. Son influence sur la cinétique n'est donc pas à considérer ici. Comme les solutions HEC-eau sont visqueuses, il faut également prêter attention à ce que les expériences réalisées pour déterminer la cinétique aient lieu dans des conditions où le macromélange n'est pas limitant et pour ce faire, nous allons jouer sur la force ionique pour ralentir la réaction.

### **III.2 GENERALITES SUR LA CINETIQUE DE LA REACTION DE *DUSHMAN***

La réaction d'oxydation des ions iodure par les ions iodate, aussi appelée réaction de *Dushman*, peut être décrite par l'équation stœchiométrique globale :



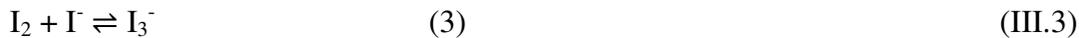
La loi de vitesse la plus fréquemment rencontrée en phase aqueuse s'écrit sous la forme :

$$r_2 = k [\text{IO}_3^-]^{n_1} [\text{I}^-]^{n_2} [\text{H}^+]^{n_3} \quad (\text{III.2})$$

où les coefficients  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont les ordres de la réaction respectivement par rapport à  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{H}^+$  et où  $k$  représente la constante cinétique.

La très grande valeur de la constante d'équilibre  $K_2$  de la réaction (2) ( $K_2 = 10^{45} \text{ M}^{-6}$  à  $25^\circ \text{C}$ ) (Palmer, 1984) permet de considérer que la réaction est quasiment totale et qu'écrire la loi de vitesse sous la forme (III.2) en ne faisant apparaître qu'un seul terme lié au processus direct constitue une bonne approximation.

La vitesse de réaction est déterminée par des mesures expérimentales, en réacteur fermé et en fonction du temps, de la densité optique à 353 nm des ions triiodure  $\text{I}_3^-$  formés suivant l'équilibre (3) couplé à la réaction (2) :



Pour cette réaction, la constante d'équilibre  $K_3$  exprimée en  $\text{M}^{-1}$  varie en fonction de la température  $T_K$  (Palmer, 1984) selon :

$$\log_{10}(K_3) = \frac{555}{T_K} + 7,355 - 2,575 \log_{10}(T_K) \quad T_K \text{ en K} \quad (\text{III.4})$$

Si la réaction (3) est supposée beaucoup plus rapide que la réaction (2), la mesure de la densité optique du milieu correspondant rend alors bien compte de la cinétique de la réaction (2) si toutefois, l'ion iodure  $\text{I}^-$  est en fort excès et si sa consommation par la réaction (3) est négligeable devant la quantité totale d'ion iodure  $\text{I}^-$  en solution.

### III.3 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### III.3.1 LES PRINCIPALES LOIS CINÉTIQUES OBTENUES POUR LA RÉACTION DE *DUSHMAN*

Les principales lois cinétiques rencontrées dans la littérature sont recensées de manière non exhaustive dans le Tableau III.1. La cinétique de la réaction (2) a fait l'objet de nombreuses études et sa détermination reste cependant complexe. Après le travail de Dushman (1904), qui fut le premier à proposer une loi de vitesse, plusieurs études mécanistiques et cinétiques ont vu le jour mais elles ne sont pas parvenues à un accord total. Les divergences entre les lois cinétiques proposées dans la littérature (Tableau III.1) peuvent être attribuées à des conditions expérimentales différentes (concentrations en réactifs, force ionique I, cf. Tableau III.2) utilisées dans les études cinétiques. De plus, les tampons et anions varient aussi beaucoup entre les investigations, il est donc difficile de comparer des constantes cinétiques obtenues dans différents tampons (Barton et Wright, 1968). Une variété de lois cinétiques a été proposée mais aucune ne s'accorde sur l'ordre global de la réaction et plus particulièrement sur l'ordre par rapport à l'ion iodure  $I^-$  à concentrations élevées en ion iodure. En effet, d'après la littérature (Schmitz, 1999), l'ordre par rapport à  $I^-$  est égal à 1 à très faibles concentrations en  $I^-$ , égal à 2 à concentrations modérées et le désaccord réside dans le fait qu'à concentrations élevées, l'ordre deviendrait plus petit que 2, ce qui est une variation inhabituelle pour un ordre de réaction. Cependant, cette variation est une observation expérimentale clé pour discuter du mécanisme réactionnel de la réaction de *Dushman*. Il semble que cette diminution de l'ordre soit due à un effet catalytique des tampons utilisés (Schmitz, 1999).

En outre, seule l'étude réalisée par Guichardon (2000) a rapporté la constante cinétique comme une fonction de la force ionique I, particulièrement dans des milieux concentrés jusqu'à 2 M (Tableau III.2).

| Loi cinétique  | Observations  | Références              |
|--|---|-------------------------|
| $r_2 = 1,3 \cdot 10^9 [H^+] [I^-]^2 [IO_3^-] + 9 \cdot 10^8 [H^+]^2 [I^-] [IO_3^-] [I_3^-]$<br>Loi à deux termes | -Concentration en acétate égale à 0,192 M.<br>-Force ionique I égale à 0,2 M. | Dushman (1904)          |
| $r_2 = 1,3 \cdot 10^9 [IO_3^-] [I^-]^2 [H^+]^2$<br>Loi du 5 <sup>ème</sup> ordre                                 | -   | Abel et Staedler (1926) |
|  | - Ajout d'iodure d'argent AgI pour  | Abel et Hilberding      |

|  |  |   |
|--|--|---|
| $r_2=405[\text{IO}_3^-][\text{I}^-][\text{H}^+]^2$<br>Loi du 4 <sup>ème</sup> ordre  | maintenir $[\text{I}^-] < 10^{-8}$ M.<br>- Vitesse dépendait de la quantité de AgI ajoutée et correspondait à celle de la dissolution.   | (1928)  |
| $r_2=k[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^3$<br>Loi du 6 <sup>ème</sup> ordre  | -Utilisation de tampons phosphate et acétate (pH = 4,1 et 6,1).<br>-Utilisation de HCl pour acidifier le milieu.<br>-Ajout de KCl pour contrôler I.<br>-Augmentation de la vitesse quand I varie de 0,3 à 0,7 M.<br>-Possible réaction parasite de formation de $\text{I}_2\text{Cl}^-$ entre les ions $\text{Cl}^-$ et l'iode non prise en compte (Plasari,1976). | Wronska et Banas (1964)                       |
| $r_2=3.10^8[\text{H}^+]^2[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2$<br>Loi du 5 <sup>ème</sup> ordre   | -Loi obtenue en l'absence de catalyse nucléophile et pour $\text{I} = 1$ M.<br>-Effet catalytique des ions phosphate et carboxylate.   | Barton et Wright (1968)                       |
| $r_2= [\text{H}^+]^2[\text{I}^-][\text{IO}_3^-](2,62.10^6 + 4,23.10^8[\text{I}^-])$<br>Loi à deux termes   | -Quand $[\text{I}^-]$ augmente, l'ordre par rapport à $\text{I}^-$ passe de 1 à 2.<br>-Ordre par rapport à $\text{I}^-$ varie de 1,51 ( $T_K=293$ K) à 1,85 ( $T_K=308$ K).  | Schildcrout et Fortuno (1975)                 |
| $r_2=3.10^8[\text{H}^+]^2[\text{I}^-]^2[\text{IO}_3^-] + 8.10^{10}[\text{H}^+]^{1,5}[\text{I}^-]^4[\text{IO}_3^-]^2$<br>Loi à deux termes  | - Loi du 5 <sup>ème</sup> ordre validée à pH acide de 3 ou 4.<br>-Ordre 2 par rapport à $\text{I}^-$ confirmé pour $[\text{I}^-]$ proche de $10^{-3}$ M.   | Barton et al. (1976)                          |
| $r_2= 4,27.10^8[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2$<br>pour $\text{I}=0,1$ M<br>$r_2=2,62.10^8[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2$<br>pour $\text{I}=1$ M<br>Loi du 5 <sup>ème</sup> ordre | - Addition de perchlorate de sodium pour augmenter I.<br>-Effet de sel observé (diminution de la constante cinétique k quand I augmente).  | Palmer et Lyons (1988)                        |
| $r_2=k(\text{I})[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2$<br>Loi du 5 <sup>ème</sup> ordre  | -Ajout de $\text{K}_2\text{SO}_4$ pour fixer I.<br>-Utilisation de $\text{H}_2\text{SO}_4$ comme acide.<br>-k fonction de I et indépendant de la température dans la gamme 283-308 K.  | Guichardon (1996)<br>Guichardon et al. (2000) |

|  |   |                      |
|--|---|----------------------|
| $r_2=10^9[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{I}^-]^2(0,32 + 0,39/(0,28+10^2[\text{I}^-]))$                   | -Concentration en acétate égale à 0,192 M.<br>- Ordre par rapport à I <sup>-</sup> égal à 1 pour les faibles concentrations, 2 pour les grandes et moins de 2 pour les concentrations encore plus grandes.  | Schmitz (1999)       |
| $r_2=2,8.10^8 [\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{I}^-]^2(1 +2,53[\text{H}^+]^{-1}(1+2,3[\text{I}^-])^{-1})$ | - I=0,5M.<br>- Utilisation de l'acide perchlorique.   | Xie et al. (1999)    |
| $r_2= [\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2(1200 [\text{I}^-]+4,2.10^8 [\text{I}^-]^2)$<br>Loi à deux termes         | -Utilisation de l'acide perchlorique.<br>- Ordre par rapport à I <sup>-</sup> égal à 1 pour [I <sup>-</sup> ] < 5.10 <sup>-7</sup> M, 2 pour 5.10 <sup>-6</sup> < [I <sup>-</sup> ] < 10 <sup>-3</sup> M et <2 pour [I <sup>-</sup> ] > 10 <sup>-3</sup> M dans des solutions non tamponnées. | Schmitz (2000)       |
| $r_2=1,6.10^8[\text{HIO}_3]_0[\text{HClO}_4]_0[\text{I}^-]^2(1+990[\text{HIO}_3]_0[\text{HClO}_4]_0)^{-2}$   | -Acide perchlorique HClO <sub>4</sub> utilisé en large excès.<br>-[KIO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> ~ 40 [KI] <sub>0</sub> /5.   | Agreda et al. (2000) |

Tableau III.1 : Récapitulatif des différentes lois cinétiques obtenues par ordre chronologique pour la réaction de *Dushman*.

| [H <sup>+</sup> ] (M)                     | [I <sup>-</sup> ] (M)                   | [IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)         | Force ionique I (M) | Références                    |
|---|---|---|---------------------|-------------------------------|
| 6.10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-4</sup>     | 3.10 <sup>-3</sup> - 3.10 <sup>-2</sup> | 2.10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup>       | 0,2                 | Schildcrout et Fortuno (1975) |
| 4.10 <sup>-8</sup> - 8.10 <sup>-7</sup>   | 10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-2</sup>     | 10 <sup>-2</sup>                            | -                   | Barton et al. (1976)          |
| 10 <sup>-2</sup> - 8.10 <sup>-2</sup>     | 8.10 <sup>-4</sup> - 2.10 <sup>-3</sup> | 10 <sup>-5</sup> - 7.10 <sup>-5</sup>       | 0,016 - 2           | Guichardon (1996)             |
| 1.10 <sup>-2</sup> - 2,1.10 <sup>-1</sup> | 3.10 <sup>-2</sup> - 5.10 <sup>-1</sup> | 5,3.10 <sup>-5</sup>                        | 0,5                 | Xie et al. (1999)             |
| 10 <sup>-2</sup> - 9.10 <sup>-2</sup>     | 5.10 <sup>-8</sup> - 5.10 <sup>-6</sup> | 5.10 <sup>-3</sup> - 2,9.10 <sup>-2</sup>   | 0,2                 | Schmitz (2000)                |
| 10 <sup>-1</sup> - 4,9.10 <sup>-1</sup>   | 6.10 <sup>-5</sup> - 6.10 <sup>-4</sup> | 4,5.10 <sup>-4</sup> - 4,5.10 <sup>-3</sup> | -                   | Agreda et al. (2000)          |

Tableau III.2 : Concentrations des réactifs employées pour la détermination de la cinétique de la réaction de *Dushman*.

Dans le cadre de la thèse de P. Guichardon, une loi cinétique du 5<sup>ème</sup> ordre a été établie avec la constante cinétique  $k$  fonction de la force ionique  $I$  (Tableau III.1) dans l'eau :

$$r_2 = k(I) [\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2 \quad (\text{III.5})$$

avec,

$$I < 0,166 \text{ M} \quad \log_{10}(k) = 9,281 - 3,664\sqrt{I} \quad (\text{III.6})$$

$$I > 0,166 \text{ M} \quad \log_{10}(k) = 8,383 - 1,511\sqrt{I} + 0,237I \quad (\text{III.7})$$

où la force ionique  $I$  est définie de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (\text{III.8})$$

avec  $C_i$  la concentration molaire en ion  $i$  (M) et  $z_i$  son nombre de charge.

L'étude cinétique de la réaction de *Dushman* a été réalisée à des concentrations de réactifs relativement faibles (Tableau III.2) comparées à celles usuellement utilisées pour la caractérisation du micromélange ( $[\text{H}^+]_0 = 1 \text{ N}$ ;  $[\text{I}^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{IO}_3^-]_0 = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , cf. chapitre II, paragraphe II.4.2). Cette gamme de concentrations a été choisie, au cours de ces travaux, de sorte à ralentir suffisamment la réaction et à pouvoir suivre son avancement par spectrophotométrie.

D'après les résultats obtenus (Guichardon et al., 2000), il apparaît qu'une augmentation de la force ionique ralentit la cinétique de la réaction, il s'agit de l'effet de sel sur la vitesse de réaction. Une fois la loi cinétique établie dans l'eau, son étude a été étendue au milieu visqueux et la glycérine a été choisie comme agent viscosifiant (Guichardon et al. 1997). La loi cinétique de la réaction iodure-iodate a donc été déterminée en fonction de la force ionique et du pourcentage en glycérine. Il s'est avéré que la glycérine, ayant un faible pouvoir viscosifiant, a été ajoutée dans des proportions importantes pour atteindre des viscosités appréciables et, par conséquent, cela a entraîné une modification des propriétés physico-chimiques du milieu et donc de la constante d'équilibre et de la cinétique de la réaction. En l'occurrence, la constante d'équilibre augmente en fonction du pourcentage en glycérine et la cinétique est ralentie par la présence de glycérine.

Dans des solutions glycérine-eau, la vitesse de la réaction (2) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$r_2 = k(\epsilon_R, I) [\text{IO}_3^-][\Gamma^-]^2[\text{H}^+]^2 \quad (\text{III.9})$$

avec  $\epsilon_R$  (sans unité), la constante diélectrique des solutions glycérine-eau.

Pour  $I < 0,166 \text{ M}$ , on a :

$$\log_{10}(k) = 9,281 \left( \frac{78,54}{\epsilon_R} \right) - 3,664 \left( \frac{78,54}{\epsilon_R} \right)^{3/2} \sqrt{I} \quad (\text{III.10})$$

Pour  $I > 0,166 \text{ M}$ , on a :

$$\log_{10}(k) = E - C \sqrt{I} \quad (\text{III.11})$$

avec  $E$  qui est tel que la continuité entre les équations (III.10) et (III.11) est assurée pour  $I$  égale à  $0,166 \text{ M}$ .  $C$  est fonction du pourcentage en glycérine et est donné dans le Tableau III.3.

| Pourcentage massique en glycérine | $C \text{ (M}^{-1/2}\text{)}$           |
|-----------------------------------|---|
| 45,3                              | 2,472                                   |
| 61,1                              | 3,004                                   |
| 75,9                              | $\text{K}_2\text{SO}_4$ sel non soluble |
| 82,8                              | $\text{K}_2\text{SO}_4$ sel non soluble |

Tableau III.3 : Paramètre cinétique  $C$  fonction du pourcentage massique en glycérine.

### III.3.2 EFFET DE LA VISCOSITE SUR LES CINETIQUES DE REACTION

En phase liquide, les phénomènes de diffusion étant généralement moins rapides que dans les gaz, il arrive assez fréquemment que ce soient eux, et non les phénomènes chimiques eux-mêmes, qui conditionnent la valeur de la vitesse (Destriau et al., 1981). Ainsi, la vitesse de réaction apparente peut être influencée par la vitesse avec laquelle les molécules de réactifs diffusent l'une vers l'autre et cet effet est connu sous le nom de contrôle par la diffusion microscopique. Si la vitesse mesurée est quasiment égale à la vitesse de diffusion, on parle de contrôle total par la diffusion microscopique. Par contre, dans le cas de réactions pour lesquelles les vitesses vraies de la réaction chimique et de diffusion sont similaires, on parle de contrôle partiel par la diffusion microscopique (Laidler, 1987).

### III.3.2.1 Cas des réactions totalement contrôlées par la diffusion

On prend le cas particulier d'un processus bimoléculaire avec A et B deux molécules sphériques non ioniques en solution de rayons hydrodynamiques  $r_A$  et  $r_B$ . On considère donc que les forces électrostatiques sont sans importance dans ce cas.

D'après la théorie formulée par M. V. Smoluchowski en 1917 (Smoluchowski, 1917), la constante de vitesse contrôlée par diffusion  $k_D$  est donnée par l'équation suivante :

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB} \quad (\text{III.13})$$

avec  $D_A$  et  $D_B$ , les coefficients de diffusion des molécules A et B dans le solvant exprimés en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $d_{AB}$ , la distance minimale entre centres ou distance à laquelle se produit la réaction. D'après l'équation III.13, la constante  $k_D$  s'exprime en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ . Normalement en cinétique chimique, des quantités molaires et des litres sont utilisés donc cela nécessite de multiplier  $k_D$  par le nombre d'Avogadro  $N_A$  ( $e=6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et par  $10^3 \text{ L}$  pour obtenir une constante de vitesse exprimée en  $\text{L}.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . L'équation III.13 devient alors :

$$k_D = 4\pi 10^3 N_A (D_A + D_B) d_{AB} \quad (\text{III.14})$$

Cette équation est généralement connue sous le nom d'équation de Smoluchowski.

Selon l'équation de Stokes-Einstein, qui est valable quand les molécules de solutés supposées sphériques sont beaucoup plus grandes que celles du solvant, le coefficient de diffusion d'une molécule j de rayon hydrodynamique  $r_j$ , s'exprime par :

$$D_j = \frac{k_B T_K}{6\pi\eta_s r_j} \quad (\text{III.15})$$

avec  $\eta_s$ , la viscosité du solvant et  $k_B$ , la constante de Boltzmann.

En tenant compte de cette loi, et en prenant la distance  $d_{AB}$  égale à la somme des deux rayons  $r_A$  et  $r_B$ , correspondant au rayon de collision, l'équation III.13 se réduit à la relation suivante :

$$k_D = \frac{2k_B T_K (r_A + r_B)^2}{3\eta_s r_A r_B} \quad (\text{III.16})$$

Et si les molécules A et B sont de même taille, c'est à dire que les deux rayons  $r_A$  et  $r_B$  sont égaux, on obtient :

$$k_D = \frac{8k_B T_K}{3\eta_s} \quad (\text{III.17})$$

ou

$$k_D = \frac{8RT_K}{3\eta_s} 10^3 \quad (\text{III.18})$$

avec R, la constante des gaz parfaits.

En fait, l'équation III.18 correspond à l'équation III.17 mais elle exprime  $k_D$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et non en  $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ . Ainsi, d'après l'équation III.17, une augmentation de la viscosité du milieu entraîne un ralentissement des mécanismes diffusionnels en diminuant la valeur de la constante de vitesse  $k_D$ . En effet, celle-ci est directement liée aux coefficients de diffusion des molécules de réactifs, qui sont fonctions de la viscosité d'après l'équation III.15. A titre indicatif, pour des réactions entre molécules neutres de taille similaire dans l'eau à  $25^\circ \text{C}$ , l'équation (III.17) conduit à une constante de vitesse  $k_D$  égale à  $7\cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Par contre, si le solvant est assez visqueux, la question se pose de savoir si l'équation de Stokes-Einstein (équation III.15) est toujours applicable. En effet, des études réalisées dans différents solvants (Himmelblau, 1964 ; Davies et al., 1967) ont montré que sur une large gamme de viscosité ou de température, le coefficient de diffusion d'une molécule j ne diminue pas en proportion à une augmentation de la viscosité mais suit plutôt la relation suivante (Reid et al., 1987).

$$D_j \propto \eta_s^n \quad (\text{III.19})$$

avec n, négatif qui varie typiquement entre -0,50 et -1.

### III.3.2.2 Cas des réactions partiellement contrôlées par la diffusion

La constante de vitesse expérimentale  $k_{\text{exp}}$  d'une réaction chimique de constante de vitesse vraie  $k_r$ , partiellement contrôlée par la diffusion, obéit à la loi suivante (Côme, 1995) :

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_D} \quad (\text{III.20})$$

Deux cas limites se présentent :

- quand  $k_r$  est très grand devant  $k_D$ , c'est-à-dire quand la réaction est complètement contrôlée par la diffusion (cf. paragraphe III.3.2.1), l'équation générale III.20 se réduit à :

$$k_{\text{exp}} = k_D \quad (\text{III.21})$$

- quand  $k_D$  est très grand devant  $k_r$ , c'est à dire quand la réaction n'est pas contrôlée par la diffusion, l'équation générale III.20 se réduit à :

$$k_{\text{exp}} = k_r \quad (\text{III.22})$$

De plus, comme la constante  $k_D$  décroît lorsque la viscosité du milieu augmente (cf. équation III.17), il en est de même pour la constante de vitesse  $k_{\text{exp}}$  d'après l'équation III.20.

### III.3.2.3 Cas des réactions ioniques

Comme la réaction de *Dushman* est une réaction impliquant plusieurs ions, il est important d'avoir une idée de ce qui se passe dans le cas des réactions ioniques. En effet, contrairement au cas des réactions impliquant des molécules neutre, il s'agit de prendre en compte les interactions électrostatiques entre les ions. En guise d'illustration, on prend le cas particulier d'un processus bimoléculaire comme précédemment et on considère que les deux ions A et B sont des sphères conductrices uniformément chargées, portant respectivement les charges  $z_A e$  et  $z_B e$  avec  $e$ , la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ) et  $z_j$ , le nombre de charges de l'ion  $j$ . De plus, la solution forme un milieu continu de constante diélectrique ou permittivité relative  $\epsilon_R$ . Si le potentiel électrique est noté  $U_{\text{es}}$  alors, la force électrostatique  $F_{\text{es}}$  est donnée par :

$$F_{\text{es}} = -\frac{dU_{\text{es}}}{dr} = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_R r^2} \quad (\text{III.23})$$

en remplaçant  $U_{\text{es}}$  par son expression dérivant de la loi de Coulomb comme suit :

$$U_{\text{es}}(r) = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_R r} \quad (\text{III.24})$$

avec  $\epsilon_0$ , la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ),  $r$ , la distance entre les deux centres des ions A et B et  $z_j$  la charge de l'ion j.

L'expression de la constante de vitesse  $k_D$  (cf. équation III.13), introduite dans le paragraphe précédent, devient (Arnaut et al., 2007) :

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB} \left( \frac{z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_R d_{AB} k_B T}{e^{z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_R d_{AB} k_B T} - 1} \right) \quad (\text{III.25})$$

L'équation III.25 peut également être simplifiée en prenant la distance  $d_{AB}$  égale à la somme des deux rayons  $r_A$  et  $r_B$  (distance de contact) et en supposant les ions A et B de même taille ( $r_A = r_B$ ) et on obtient :

$$k_D = \frac{8k_B T_K}{3\eta_s} \left( \frac{z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_R d_{AB} k_B T}{e^{z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_R d_{AB} k_B T} - 1} \right) \quad (\text{III.26})$$

D'après l'équation III.26, dans le cas des réactions ioniques, la constante de vitesse  $k_D$  est fonction de la viscosité du milieu  $\eta_s$ , comme dans le cas des réactions entre molécules neutres mais aussi de la constante diélectrique du milieu  $\epsilon_R$  et des charges des ions  $z_A$  et  $z_B$ . En effet, cette équation montre que des réactions entre des ions de charge opposée auront des constantes de vitesse  $k_D$  plus grandes que celles entre des molécules non chargées. Au contraire, avec des ions de même charge, les constantes de vitesse  $k_D$  seront plus faibles qu'avec des molécules neutres. On a donc un effet significatif de la charge sur les réactions ioniques contrôlées par la diffusion.

L'équation III.26 est obtenue en utilisant l'équation de Stokes-Einstein pour calculer le coefficient de diffusion d'un ion j. On peut aussi exprimer le coefficient de diffusion d'un ion j, en fonction de sa mobilité et de sa charge à partir de la relation d'Einstein (Atkins et de Paula, 2013), qui est valable pour des molécules chargées, par la relation suivante :

$$D_j = \frac{\mu_j k_B T_K}{|q_j|} \quad (\text{III.27})$$

avec  $\mu_j$ , la mobilité ionique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ ) et  $q_j$ , la charge de l'ion j égale à  $z_j e$ .

D'après l'équation III.27, le coefficient de diffusion d'un ion  $j$  peut facilement être estimé si on a accès à la valeur de la mobilité ionique à partir de la conductivité molaire ionique tabulée.

En combinant les équations III.15 et III.27 pour l'ion  $j$ , on en déduit que la mobilité ionique dépend de la taille de l'ion  $r_j$  et de sa charge  $q_j$  ainsi que du milieu de viscosité  $\eta_s$  dans lequel il évolue comme le montre l'expression qui suit.

$$\mu_j = \frac{|q_j|}{6\pi\eta_s r_j} \quad (\text{III.28})$$

avec  $r_j$ , le rayon hydrodynamique de l'ion  $j$  considéré sphérique.

## **III.4 MESURE DE COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS DES SOLUTIONS HEC-EAU**

### **III.4.1 INTRODUCTION SUR LA DIFFUSION DANS DES SOLUTIONS DE POLYMERES**

L'objectif est de comparer le coefficient de diffusion d'une espèce dans des solutions HEC-eau à 0,5 % et 1 % en masse d'HEC à celui de la même espèce dans de l'eau pure. Ainsi, il s'agit de mettre en évidence l'influence du pourcentage massique en HEC sur la diffusion de l'espèce choisie pour l'étude. En effet, les solutions HEC-eau à différents pourcentages massiques en HEC sont plus visqueuses que l'eau (de l'ordre de 50 mPa.s pour HEC 0,5 % et 300 mPa.s pour HEC 1 %) et d'après la relation de Stokes-Einstein (III.15), on pourrait penser qu'a priori, le coefficient de diffusion d'un soluté sera impacté par la viscosité de la solution et en l'occurrence, qu'il va diminuer en présence d'HEC puisque la viscosité augmente. Cependant, les solutions aqueuses de polymère HEC sont non-Newtoniennes et cette relation n'est plus valable (Ulbrecht et Patterson, 1985). En fait, ce n'est plus la viscosité macroscopique ou « macroviscosité » (Alvarez-Lorenzo et al., 1999) qui contrôle la diffusion mais la viscosité locale microscopique appelée « microviscosité » (Wang et Tsao, 2003) au voisinage du soluté diffusant (Mendolia et Farrington, 1993). Il existe beaucoup de confusions dans ce domaine, notamment concernant l'influence de la concentration en polymère sur le coefficient de diffusion de solutés dans des solutions de polymère. Il semble surtout que les résultats obtenus dépendent très largement des techniques employées pour mesurer le coefficient de diffusion. En effet, la diffusion dans des solutions de polymère a été étudiée pendant longtemps par différentes techniques comme la gravimétrie, la perméation

membranaire, la fluorescence et la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et grâce au développement de techniques modernes comme la RMN à champ de gradient pulsé (Lovell et al., 2010), son étude est devenue plus facile.

A titre d'exemple, Osmers et Metzner (1972) ont mesuré le coefficient de diffusion mutuelle de la glycérine et de l'éthanol dans des solutions de CMC aqueuses ( $\bar{M}_w = 2.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Ils ont trouvé que le coefficient de diffusion diminue quand la concentration en polymère augmente mais cette diminution est faible comparée à l'augmentation de la viscosité de la solution par rapport à celle de l'eau. Il a été effectivement montré que dans des solutions contenant 10 % en masse de ces polymères, une diminution de seulement 20 % est observée sur le coefficient de diffusion comparé à la valeur dans l'eau alors que la viscosité des solutions est au moins deux ordres de grandeur au dessus de celle de l'eau pure. En résumé, on peut conclure de cette étude que le coefficient de diffusion de solutés dans des solutions diluées de polymères ne diffère quasiment pas de celui dans l'eau. Par contre, à plus grandes concentrations en polymère, on peut s'attendre à une diminution. D'autres auteurs (Shimizu et Kenndler, 1999) ont déterminé le coefficient de diffusion d'un ion de masse molaire  $597 \text{ g.mol}^{-1}$  dans une solution aqueuse contenant entre 0,1 et 10 % en masse de PEG avec différentes masses molaires (entre 400 et  $2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Ils ont observé, en particulier, que pour les solutions aqueuses contenant le polymère PEG avec les plus longues chaînes ( $1.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ), la valeur du coefficient de diffusion obtenu est approximativement la même que celle obtenue dans le cas de l'eau et est donc quasiment indépendante de la viscosité macroscopique de la solution. Zhu et al. (2008) ont mesuré le coefficient de diffusion de la L-arginine dans des solutions non-Newtoniennes aqueuses de polyacrylamide (PAM) par interférométrie holographique. Il s'est avéré que le coefficient de diffusion de la L-arginine dans des solutions aqueuses de PAM (0-0,05-0,1-0,2 et 0,3% en masse) est plus faible que dans l'eau à même concentration en L-arginine. La diffusion de la L-arginine est donc fortement retardée par les longues chaînes de la molécule de PAM. De plus, dans ce cas, un effet d'interaction entre les deux molécules doit être pris en compte pour expliquer le phénomène observé. Enfin, d'autres résultats expérimentaux montrent même que dans certains systèmes de polymères, le coefficient de diffusion d'un soluté diffusant dans la solution peut augmenter quand la concentration en polymère augmente alors que dans d'autres systèmes, il est plus faible dans des solutions de polymères plus concentrées (Li et Gainer, 1968).

Pour rendre compte de tous ces phénomènes, différents modèles de diffusion existent à partir desquels dérivent des expressions qui prédisent les coefficients de diffusion dans des solutions de polymères comme le modèle d'obstruction (Wang, 1954) et le modèle de volume libre (Fujita et al., 1960). Ceux-ci, ainsi que d'autres modèles de diffusion, sont présentés en détail dans l'article de review de Masaro et Zhu (1999). Malheureusement, les conditions expérimentales utilisées sont souvent éloignées de la gamme dans laquelle ces modèles sont définis mais leur application fournit au moins une interprétation qualitative des résultats (Shimizu et Kenndler, 1999). Ainsi, des améliorations des modèles existants sont régulièrement proposées (Zhu et al., 2008) et de nouveaux modèles sont également développés pour obtenir un bon accord entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle (Petit et al., 1996).

### III.4.2 MESURE DE L'AUTODIFFUSION PAR LES TECHNIQUES DE RMN

#### III.4.2.1 L'autodiffusion

L'autodiffusion est définie comme le mouvement aléatoire translationnel des molécules ou des ions individuels, résultant du mouvement brownien, ce qui est illustré sur la Figure III.1. Ce mouvement est conduit par l'énergie cinétique interne du système et dépend notamment de la taille de l'espèce diffusante et de la température.

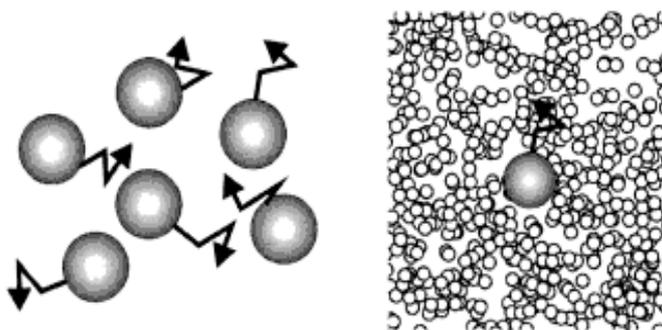


Figure III.1 : Diffusion translationnelle à gauche et mouvement brownien d'une particule dans un liquide à droite (Price, 2009).

L'autodiffusion est ainsi caractérisée par un coefficient d'autodiffusion  $D$ , décrit par l'équation de Stokes-Einstein générale (III.29) et qui représente donc la mobilité des molécules :

$$D = \frac{k_B T_K}{f} \quad (\text{III.29})$$

avec  $k_B$ , la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T_K$ , la température exprimée en K et  $f$ , le coefficient de friction.

On peut aussi écrire la relation de Stokes-Einstein suivant l'équation (III.15) présentée au paragraphe III.3.2.1 dans le cas d'une molécule sphérique  $j$  avec un rayon hydrodynamique  $r_j$  dans une solution de viscosité  $\eta_s$ . Cette relation est uniquement valable pour une molécule  $j$  de plus grande taille que les molécules de solvant.

Le coefficient d'autodiffusion est à distinguer du coefficient de diffusion mutuelle. En effet, en phase liquide, les concentrations des espèces chimiques présentes ne sont généralement pas uniformément réparties et il en résulte de multiples gradients de concentration qui entraînent la diffusion de ces espèces. Les interactions qui existent entre les molécules, surtout entre les ions, font que leurs transports ne sont pas indépendants les uns des autres et la diffusion d'une espèce va donc dépendre de celle des autres. Ainsi, le coefficient de diffusion d'une espèce chimique donnée est une fonction de celui des autres espèces chimiques. et dans ce cas, on parle de coefficient de diffusion mutuelle à la différence du coefficient d'autodiffusion, qui ne concerne qu'une seule espèce chimique. Par exemple, dans le cas des électrolytes, l'autodiffusion concerne un seul ion de l'électrolyte à la fois et lorsqu'un électrolyte diffuse à cause d'une différence de concentration, le mouvement des particules a une cause supplémentaire. En effet, si un ion subit un petit déplacement aléatoire, cela modifie les forces électrostatiques subies par tous les ions de son voisinage et par lui-même. Il aura par exemple tendance à entraîner avec lui les ions de charge opposée. A une échelle un peu plus grande, les cations et les anions diffusent forcément collectivement, même si leurs coefficients d'autodiffusion sont très différents. Les cations et les anions s'entraînent mutuellement, les plus rapides accélèrent le mouvement des plus lents et vice versa. On définit ainsi un coefficient de diffusion mutuelle pour l'électrolyte, différent des coefficients d'autodiffusion de chacun de ses ions.

#### **III.4.2.2 Utilisation des techniques de RMN à gradient de champ pulsé (PFG)**

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire à gradient de champ pulsé (RMN-PFG) est une méthode non-destructive et directe employée pour mesurer un coefficient

d'autodiffusion de façon rapide et précise. Par contre, elle n'est utilisable que si le milieu possède un noyau de spin non nul en abondance suffisante comme le proton  $^1\text{H}$  ayant un spin  $1/2$ . En effet, en RMN, on s'intéresse au spin des noyaux des atomes, à chacun desquels est associé un moment magnétique. Ces spins sont placés dans un champ magnétique statique intense  $B_0$ , permettant d'orienter une partie des spins selon la direction du champ et en RMN-PFG, un gradient de champ magnétique  $G$  est appliqué sous la forme d'une impulsion dans la direction transversale. Pour mesurer la diffusion, deux séquences d'impulsion peuvent être utilisées : la séquence d'écho de spin (SE, Spin Echo) qui est la séquence de base, décrite pour la première fois en 1965 par Stejskal et Tanner (Stejskal et Tanner, 1965) et la séquence d'écho stimulé (STE, Stimulated Echo) proposée par la suite par Tanner en 1970 (Tanner, 1970). On nomme donc respectivement les techniques RMN précédentes comme suit : PFGSE (Pulse Field Gradient Spin Echo) et PFGSTE (Pulse Field Gradient Stimulated Echo). Celles-ci rendent compte du mouvement moléculaire sur une échelle de temps allant de la milliseconde à la seconde. En fait, toutes les mesures de diffusion par RMN sont basées sur le fait que le coefficient d'autodiffusion peut être calculé à partir de l'atténuation de l'intensité de l'écho si l'amplitude et la durée du gradient de champ magnétique sont connues (Johnson, 1999) comme on va le décrire brièvement par la suite.

Dans le cas de la séquence d'écho de spin (Gostan, 2004) illustrée sur la Figure III.2, premièrement, une impulsion d'excitation à  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ) bascule les spins dans le plan  $xoy$ , plan de la mesure. Ensuite, un premier gradient de champ pulsé (PFG, Pulse Field Gradient) est appliqué pendant une durée  $\delta$  selon  $z$  et déphase les spins en fonction de leur cote (codage). Puis, une impulsion à  $180^\circ$  ( $\pi$ ) au milieu d'un délai de diffusion  $\Delta$  au temps  $\tau$ , inverse le déphasage et un second gradient, identique au premier, réaligne les spins pour former un écho (décodage) au temps  $2\tau$ . Si les spins ne diffusent pas durant le délai de diffusion  $\Delta$  qui sépare les deux PFG, alors le codage et décodage des phases se compensent et l'écho de spin  $S_0$  est maximum avec une amplitude gouvernée uniquement par le temps de relaxation transversale  $T_2$ . Toutefois, les molécules en solution subissent des mouvements browniens et la position des spins le long de l'axe du gradient change pendant le délai de diffusion  $\Delta$  c'est à dire que les spins diffusent, entraînant un décalage des phases codées et décodées par les deux PFG. Ce décalage de phase est détecté et mesuré par l'atténuation de l'intensité de l'écho de spin  $S$  résultant.

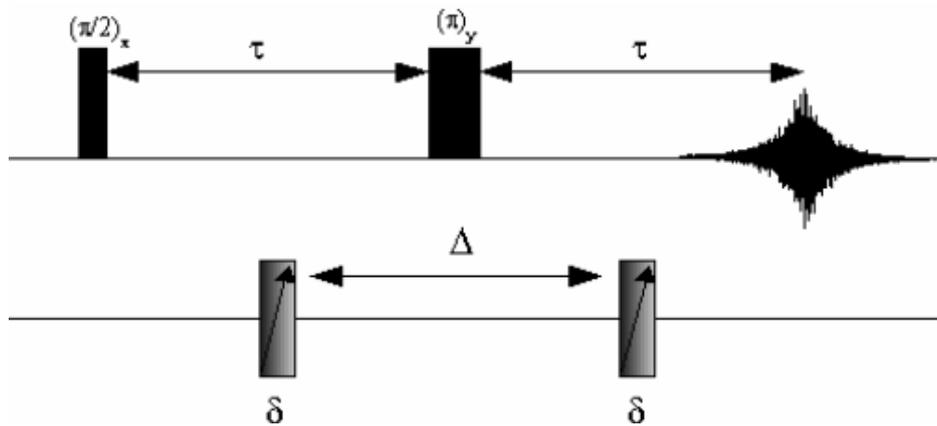


Figure III.2 : Schéma de la séquence d'écho de spin.

Quant à la séquence d'écho stimulé (Cohen et al., 2005), elle comprend trois impulsions à  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ) comme illustré sur la Figure III.3 qui conduisent à un écho après la troisième impulsion. En effet, l'impulsion à  $180^\circ$  entre les deux gradients a été remplacée par deux impulsions à  $90^\circ$ , l'une peu après le premier gradient et l'autre peu avant le second gradient. Dans cette séquence, l'atténuation dépend du temps de relaxation longitudinale  $T_1$  pendant l'intervalle de temps entre la deuxième et troisième impulsion à  $90^\circ$ . Par contre, dans une séquence SE, elle dépend du temps de relaxation transversale  $T_2$  car les spins relaxent transversalement. Ainsi, la séquence STE permet d'obtenir des spectres de diffusion pour des systèmes caractérisés par un temps  $T_2$  court à la différence de la séquence SE. Ceci est un avantage puisque dans beaucoup de systèmes, le temps  $T_1$  est plus grand que  $T_2$ . L'utilisation de la séquence STE offre donc la possibilité de modifier le délai de diffusion  $\Delta$  et notamment de l'allonger.

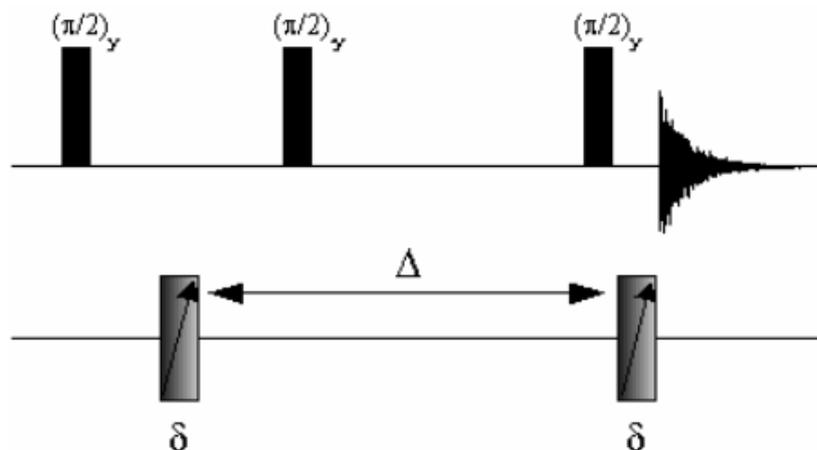


Figure III.3 : Schéma de la séquence d'écho stimulé.

Pour les deux séquences décrites précédemment et dans le cas d'une diffusion isotrope comme dans les liquides, l'atténuation de l'intensité du signal est une fonction exponentielle du coefficient de diffusion  $D$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) selon l'équation de Stejskal-Tanner (Stejskal et Tanner, 1965) :

$$S = S_0 e^{-bD} \quad (\text{III.30})$$

avec

$$b = \gamma^2 G^2 \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (\text{III.31})$$

où  $G$ , est la force du gradient de champ magnétique ( $\text{T.m}^{-1}$ ),  $\Delta$ , le délai de diffusion (s),  $\delta$ , la durée d'application du gradient (s),  $S$ , l'intensité du signal,  $S_0$  l'intensité du signal de l'expérience analogue exécutée sans gradient et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique ( $\text{rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) des noyaux dont la phase est codée et décodée par les gradients.

L'expression pour  $b$  peut se simplifier quand la condition  $\delta \ll \Delta$  est vérifiée et on obtient :

$$b = \gamma^2 G^2 \delta^2 \Delta \quad (\text{III.32})$$

Ainsi, une analyse de la décroissance exponentielle du signal  $S$  en fonction de  $G^2$  (Gostan et al., 2004) permet d'estimer le coefficient de diffusion des espèces moléculaires diffusantes puisque hormis le coefficient de diffusion  $D$ , tous les paramètres  $\gamma$ ,  $G$ ,  $\delta$  et  $\Delta$  sont connus. En effet, en traçant  $\ln(S)$  en fonction de  $b$ , on obtient une droite de pente  $-D$ .

### III.4.3 APPLICATION AU CAS DES SOLUTIONS HEC-EAU

#### III.4.3.1 Choix du soluté diffusant

Pour l'étude par RMN, le choix du soluté diffusant s'est tourné vers les ions phosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  présents dans le milieu réactionnel. En effet, les solutions utilisées pour la caractérisation du micromélange contiennent, avant injection d'acide sulfurique, un mélange de  $\text{KI}/\text{KIO}_3$  dans un tampon phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) avec un pourcentage massique d'HEC compris entre 0 et 1 %. Par contre, par RMN, il n'y a pas de différence entre les ions hydrogénophosphate et dihydrogénophosphate, donc sur le spectre, un seul pic est observé correspondant à l'élément phosphore. Ainsi, le noyau est celui de l'atome de phosphore

(Tableau III.4). Il est donc tout à fait possible de réaliser des expériences de diffusion avec un autre noyau que le proton  $^1\text{H}$ , qui possède le plus grand rapport gyromagnétique ( $\gamma = 2,675.10^8 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) mais elles seront facilitées si le temps de relaxation transversale  $T_2$  est long et le rapport gyromagnétique  $\gamma$  est grand du noyau considéré. On ne peut pas choisir les ions iodure ou iodate car le noyau de l'atome d'iode possède un spin 5/2 donc c'est un noyau avec un moment quadrupolaire et dans ce cas, les deux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  vont probablement être courts pour la mesure de coefficient de diffusion.

|   |                 |
|---|-----------------|
| Isotope   | $^{31}\text{P}$ |
| Abondance naturelle (%)   | 100             |
| Spin I  | 1/2             |
| Rapport gyromagnétique $\gamma$ ( $\text{rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) | $1,084.10^8$    |

Tableau III.4 : Propriétés du noyau de l'atome de phosphore actif en RMN.

### III.4.3.2 Préparation des solutions

Les solutions pour les mesures d'autodiffusion ont été préparées de la manière suivante. Une solution contenant un mélange de KI/KIO<sub>3</sub> ( $[\text{I}^-]_0 = 1,16.10^{-2} \text{ M}$  et  $[\text{IO}_3^-]_0 = 2,33.10^{-3} \text{ M}$ ) dans un tampon phosphate ( $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = 0,02 \text{ M}$  et  $[\text{HPO}_4^{2-}]_0 = 0,09 \text{ M}$ ) a été fabriquée avec différents pourcentages massiques en HEC : 0 % (eau), 0,5 % et 1 %. Les concentrations choisies pour cette solution sont celles utilisées pour la caractérisation du micromélange (cf. chapitre II, paragraphe II.4.4.2). A 8 g de la solution précédente, sont ajoutés 2 mL d'eau lourde D<sub>2</sub>O pour les besoins de l'analyse par RMN. En effet, cela permet de stabiliser le champ magnétique en appliquant le système de verrouillage champ-fréquence ou « lock ». Les solutions qui étaient au départ à 0,5% et 1% en HEC sont maintenant à environ 0,4 % et 0,8 % en HEC avec 20 % de D<sub>2</sub>O. Enfin, des tubes RMN NORELL® S400 de 5 mm sont remplis jusqu'à une hauteur d'environ 4 cm avec ces solutions.

### III.4.3.3 Mesures par RMN du coefficient d'autodiffusion

Les mesures ont été réalisées par la méthode PFGSTE en collaboration avec le laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (C.R.M<sup>2</sup>.) situé à Vandœuvre-lès-Nancy, à 20° C sur un spectrophotomètre RMN (Bruker® DSX300 wide bore), équipé d'un aimant permanent de 7 Tesla et opérant à une fréquence de résonance de 300 MHz pour les

protons  $^1\text{H}$ . La fréquence de résonance pour le phosphore  $^{31}\text{P}$  est quant à elle égale à 121,49 MHz. Afin de réaliser une mesure de coefficient de diffusion, certains paramètres comme le délai de diffusion  $\Delta$  et la durée d'application du gradient  $\delta$  ont été optimisés afin d'observer la meilleure atténuation du signal, c'est à dire ni trop faible (courbe à gauche sur la Figure III.4) ni trop forte (courbe au milieu sur la Figure III.4) comme on peut le voir sur la Figure III.5. (Vaysse-Dufaure, 2011). Pour toutes les expériences, le délai de diffusion  $\Delta$  a été fixée à 400 ms et la durée d'application du gradient à 3,2 ms. La condition  $\delta \ll \Delta$  est alors bien vérifiée et l'expression (III.32) pour  $b$  peut être appliquée. On a fait varier la valeur de  $G$  en 16 étapes dans la gamme  $6,81 \cdot 10^{-3}$  à  $3,24 \cdot 10^{-1} \text{ T} \cdot \text{m}^{-1}$ . Le coefficient d'autodiffusion a été obtenu à partir de l'équation (III.30) en traçant  $\ln(S)$  en fonction de  $b$  (Figures III.6-8) et en prenant la pente égale à  $-D$ . Le coefficient de détermination  $R^2$  obtenu est dans la gamme 0,994-0,999.

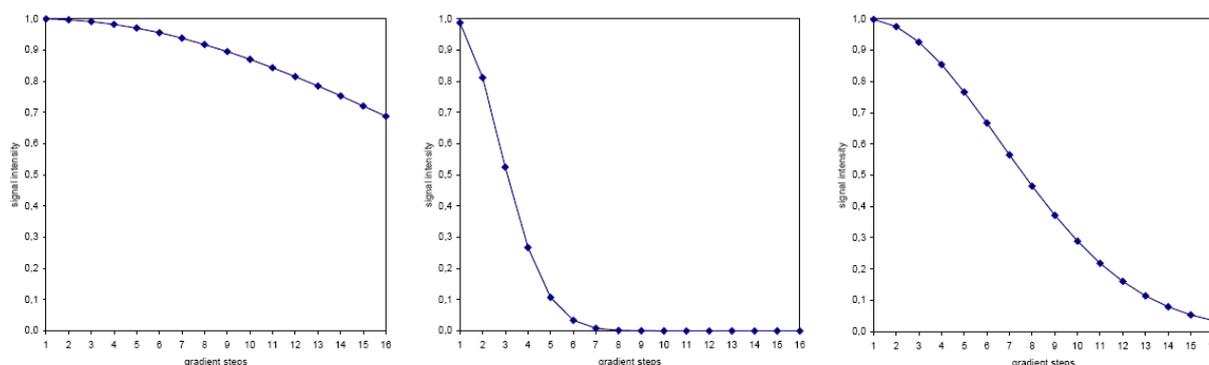


Figure III.4 : Simulation de l'atténuation du signal en 16 étapes avec différents paramètres  $\Delta$  et  $\delta$  (Vaysse-Dufaure, 2011).

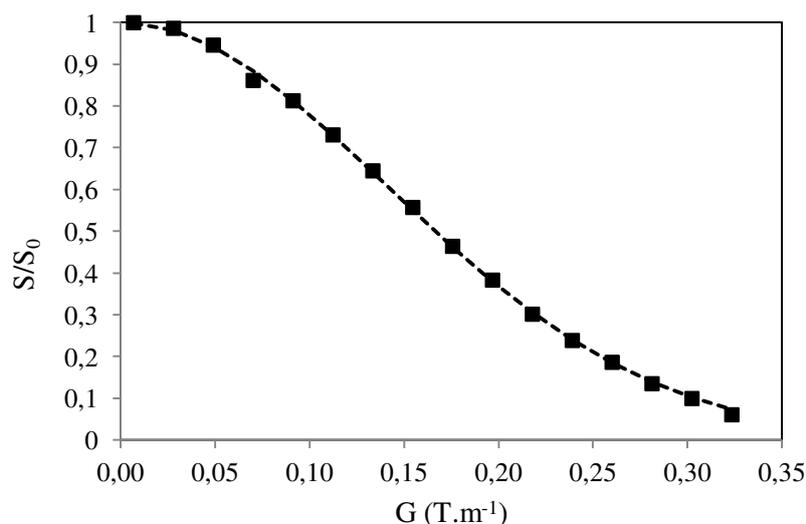


Figure III.5 : Représentation de l'atténuation du signal  $S$  en fonction de la force du gradient  $G$  appliquée pour les paramètres  $\Delta$  et  $\delta$  optimisés ( $\Delta = 400 \text{ ms}$  et  $\delta = 3,2 \text{ ms}$ ) dans le cas de l'eau.

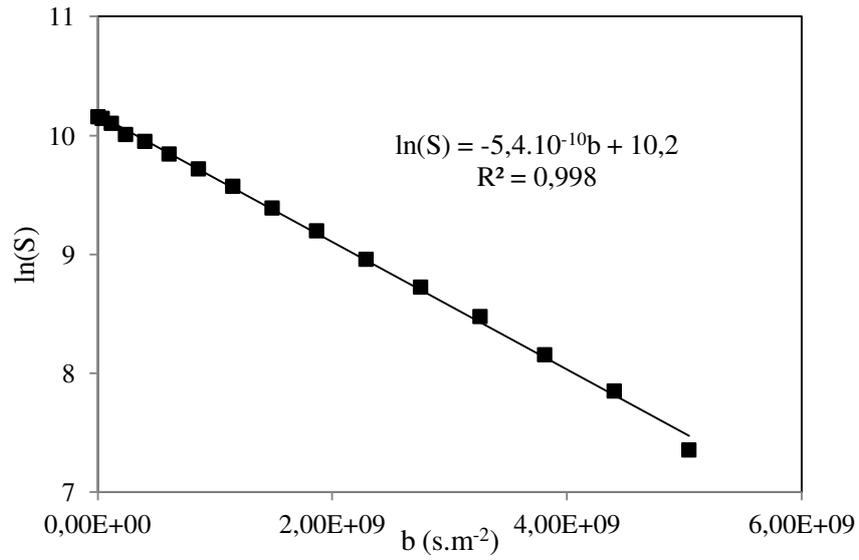


Figure III.6 : Tracé de ln(S) en fonction de b dans le cas de l'eau.

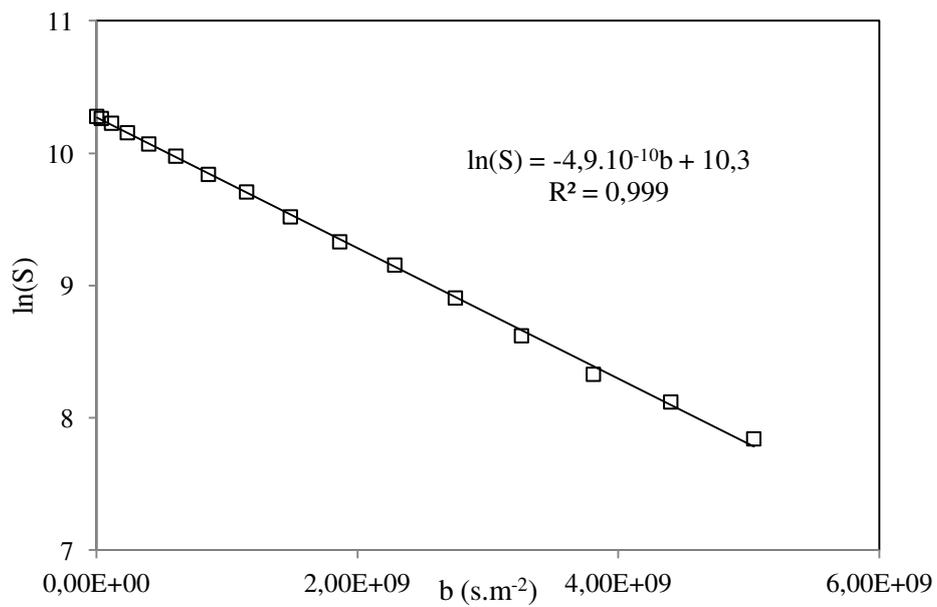


Figure III.7 : Tracé de ln(S) en fonction de b dans le cas de HEC 0,5 %.

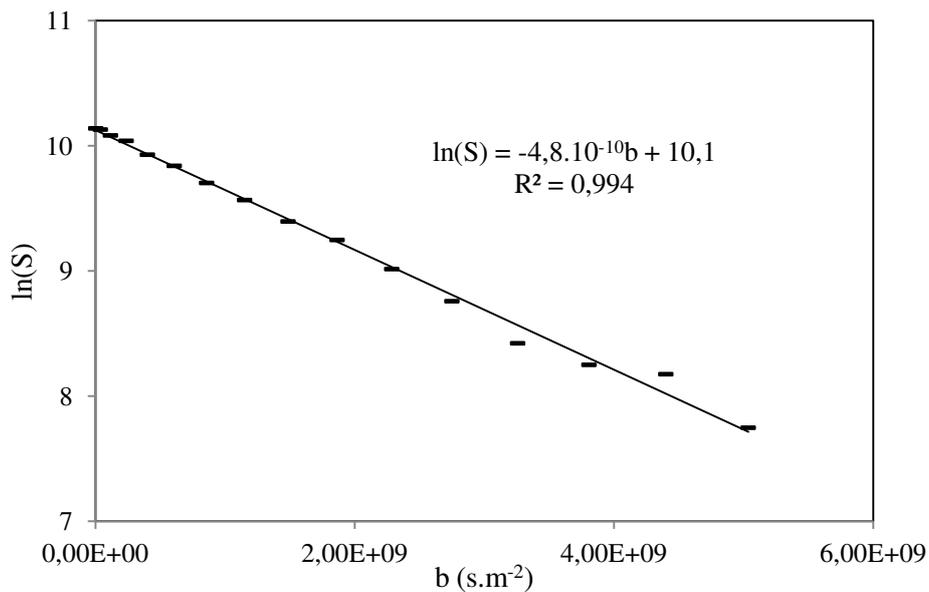


Figure III.8 : Tracé de  $\ln(S)$  en fonction de  $b$  dans le cas de HEC 1 % .

| % HEC | $D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à $T = 20^\circ\text{C}$ |
|-------|---|
| 0     | $5,4 \cdot 10^{-10} \pm 5,4 \cdot 10^{-11}$                       |
| 0,5   | $4,9 \cdot 10^{-10} \pm 4,9 \cdot 10^{-11}$                       |
| 1     | $4,8 \cdot 10^{-10} \pm 4,8 \cdot 10^{-11}$                       |

Tableau III.5 : Valeurs de coefficients de diffusion obtenus pour l'ion phosphate dans le cas de l'eau, HEC 0,5 % et HEC 1 %.

Au vu des valeurs figurant dans le Tableau III.5, on peut en conclure que le coefficient de diffusion pour les ions phosphate est légèrement diminué en présence de HEC par rapport à la valeur obtenue dans l'eau. Cependant, comme l'écart relatif entre ces valeurs est d'environ 10 % et que l'incertitude expérimentale sur la détermination du coefficient de diffusion par RMN peut être estimée à 10 % également, on peut en conclure que le coefficient de diffusion est quasiment identique dans le cas de l'eau et des solutions à 0,5 et 1 % en HEC. Ainsi, même si la viscosité de la solution augmente de manière significative en présence d'HEC, les ions phosphate parviennent à diffuser comme si le milieu était de l'eau à l'échelle moléculaire. On peut donc confirmer que ce n'est pas la viscosité macroscopique de la solution qui joue un rôle et en conclure que la relation de Stokes-Einstein (III.15) n'est pas applicable dans le cas de

solutions de polymère comme HEC pour estimer le coefficient de diffusion d'un soluté comme les ions phosphate.

#### **III.4.4 COMPARAISON DE MESURE DE DIFFUSION DANS UNE SOLUTION HEC-EAU ET UNE SOLUTION GLYCERINE-EAU**

Il s'agit ici de comparer les coefficients de diffusion obtenus pour les ions phosphate dans des solutions aqueuses contenant un certain pourcentage massique respectivement en HEC et en glycérine. Ces solutions ne contiennent pas un mélange de KI/KIO<sub>3</sub> comme précédemment sinon en présence de glycérine et au pH du tampon phosphate choisi, un jaunissement du milieu se produirait, caractéristique de la formation d'iode I<sub>2</sub>. Il a été tout de même vérifié qu'il n'y a avait quasiment aucun impact du mélange KI/KIO<sub>3</sub> sur la mesure de diffusion par RMN des ions phosphate présents dans le milieu : dans l'eau, le coefficient de diffusion était égal à  $5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (cf. Tableau III.5) en présence de KI/KIO<sub>3</sub> et  $5,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en l'absence de KI/KIO<sub>3</sub>. Les pourcentages massiques en HEC et glycérine dans l'eau sont choisis de manière à obtenir des solutions ayant des viscosités du même ordre de grandeur après dilution à 20 % avec de l'eau lourde D<sub>2</sub>O pour la mesure par RMN. La Figure III.9 présente les rhéogrammes réalisés à l'aide d'un rhéomètre ARES-G2 TA Instruments® avec une géométrie Couette. En effet, c'est le système le plus adapté pour des solutions de faible viscosité. La solution glycérine-eau avec 70 % de glycérine est newtonienne; sa viscosité est constante et environ égale à 9,8 mPa.s à 20° C. Quant à la solution HEC-eau avec 0,25 % en HEC, elle est légèrement rhéofluidifiante et sa viscosité sur le plateau newtonien est environ égale à 6,6 mPa.s à 20° C. On a donc vérifié que l'on a bien deux solutions avec des viscosités du même ordre de grandeur pour faire la comparaison des coefficients de diffusion.

Pour la solution contenant de la glycérine, la durée d'application du gradient  $\delta$  a dû être augmentée de 3,2 ms à 10 ms car la diffusion est beaucoup plus ralentie que dans l'autre solution. La condition  $\delta \ll \Delta$  est toujours vérifiée et l'expression (III.32) pour  $b$  peut être appliquée.

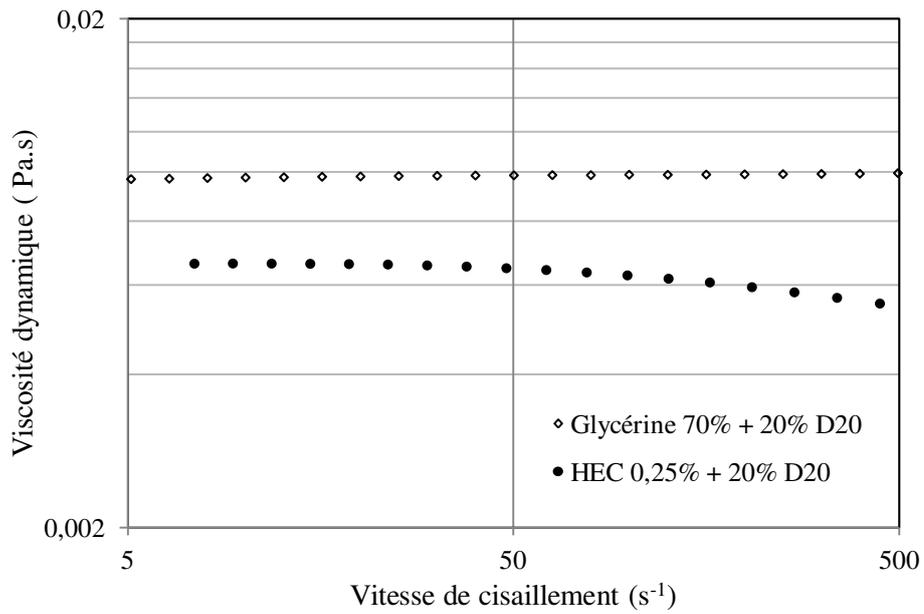


Figure III.9 : Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement pour une solution HEC-eau avec 0,25 % en HEC et pour une solution glycérine-eau avec 70 % de glycérine toutes les deux diluées à 20 % avec de l'eau lourde (T = 20° C).

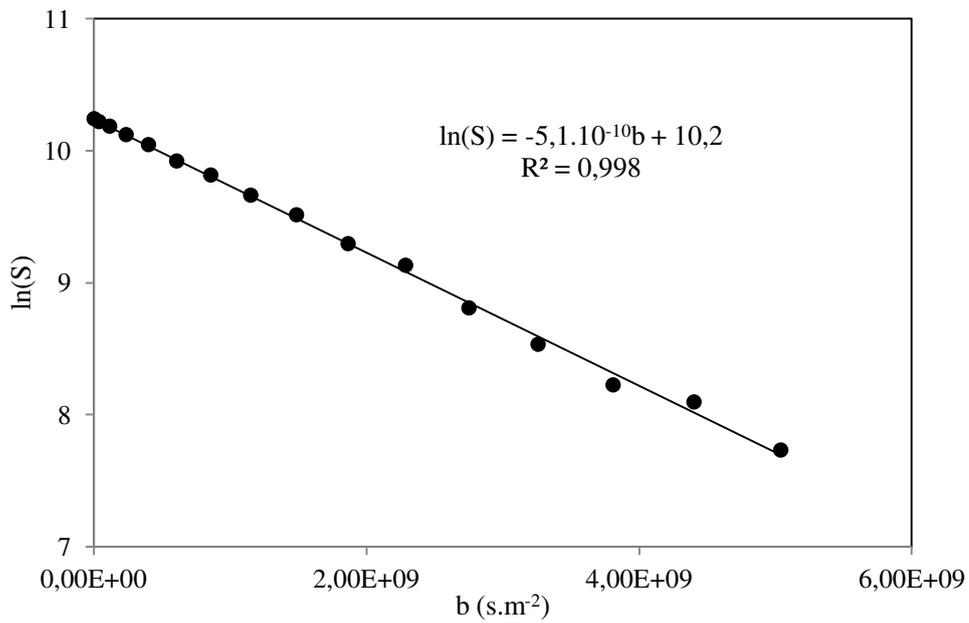


Figure III.10 : Tracé de ln(S) en fonction de b dans le cas d'une solution aqueuse contenant le tampon phosphate avec HEC 0,25 % ( $\delta = 0,0032$  s et  $\Delta = 0,4$  s).

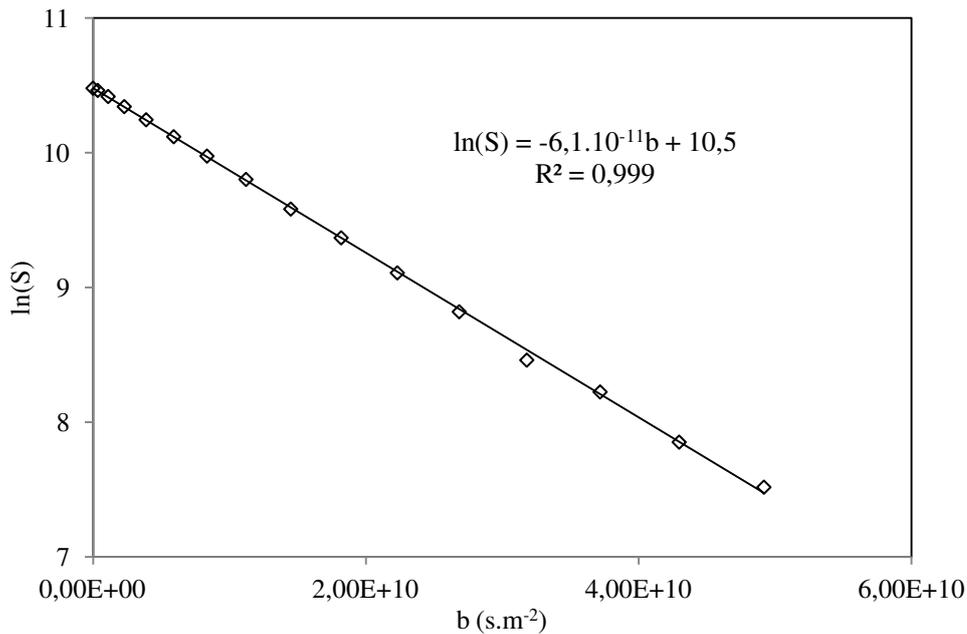


Figure III.11 : Tracé de  $\ln(S)$  en fonction de  $b$  dans le cas d'une solution aqueuse contenant le tampon phosphate avec 70 % de glycérine en masse ( $\delta = 0,01$  s et  $\Delta = 0,4$  s).

D'après les Figures III.10 et III.11, on constate d'une part que le coefficient de diffusion des ions phosphate dans la solution à 0,25% en HEC ( $D = 5,1.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est bien compris entre celui obtenu dans le cas de l'eau et ceux obtenus pour HEC 0,5 % et 1 %. D'autre part, le coefficient de diffusion dans la solution de glycérine à 70 % est environ 8 à 9 fois plus faible que celui obtenu avec HEC 0,25 %, pourtant les viscosités sont du même ordre de grandeur. Cependant, dans le premier cas, on doit ajouter 70 % de glycérine dans l'eau et dans l'autre cas, seulement 0,25 % d'HEC pour obtenir environ la même viscosité. On peut donc en conclure que dans une solution glycérine-eau à des pourcentages assez élevés en glycérine, le coefficient de diffusion est impacté par la viscosité de la solution et que la relation  $D\eta = \text{Constante}$ , découlant de la relation de Stokes-Einstein (III.15) serait valable. En effet, le coefficient de diffusion dans la solution de glycérine est environ 9 fois plus faible que celui dans l'eau alors que la viscosité de la solution est 10 fois plus élevée que celle de l'eau.

### III.4.5 CONCLUSION

A partir de la mesure de coefficient de diffusion par RMN d'une espèce réactive dans une solution HEC-eau à différents pourcentages massiques en HEC, on peut en conclure que la

diffusion de cette espèce n'est pas ralentie dans la solution visqueuse comparé à l'eau. Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer la diffusion par RMN d'autres espèces réactives comme les ions iodure et iodate, intervenant dans la réaction de *Dushman* mais nous pouvons raisonnablement étendre cette conclusion aux autres espèces du milieu réactionnel si celles-ci sont de taille similaire aux ions phosphate et n'interagissent pas avec l'HEC. Il est tout de même important de noter que dans cette étude, la viscosité de la solution n'a pas d'impact sur la diffusion des espèces, ce qui n'est pas le cas des solutions glycérine-eau comme on a pu le montrer d'après les résultats obtenus. En effet, dans une solution à viscosité du même ordre de grandeur, la diffusion d'une espèce est nettement ralentie en présence de glycérine alors que tout se passe comme si on était dans l'eau en présence d'HEC. Ainsi, la vitesse de la réaction de *Dushman* n'étant pas limitée par la diffusion dans une solution HEC-eau, elle s'exprime uniquement en fonction de la constante diélectrique et de la force ionique. Nous pouvons donc nous attendre à ce que la cinétique de la réaction soit inchangée en présence d'HEC quel que soit le pourcentage d'HEC par rapport à celle obtenue dans l'eau.

### **III.5 PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LA DETERMINATION DE LA CINETIQUE**

Afin d'étudier la cinétique de la réaction (2) en présence de HEC, la même démarche que celle réalisée par P. Guichardon a été menée.

Dans un premier temps, deux solutions sont préparées : une solution (S<sub>1</sub>) acide d'ions iodure et une solution (S<sub>2</sub>) d'ions iodate, dans lesquelles sont ajoutés, dans les mêmes proportions, un sel inerte de sulfate de potassium K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et du HEC à un pourcentage massique donné, pour contrôler à la fois la force ionique et la viscosité. En effet, le sulfate de potassium permet d'imposer la valeur de la force ionique constante tout au long de la réaction. Quatre pourcentages massiques d'HEC différents (0-0,25-0,50-0,75-1 %) et six forces ioniques initiales (0,0168 M; 0,0541 M; 0,0916 M; 0,168 M; 0,316 M et 0,617 M) sont choisis comme conditions de travail. La limite de solubilité de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'eau à 20°C étant de 0,637 M, la force ionique maximale atteinte est seulement de 0,617 M.

Les valeurs après mélange des concentrations initiales en acide, en ions iodure et iodate, ont été reprises de l'étude cinétique de la réaction iodure-iodate en présence de glycérine menée par Guichardon (1996). Ces conditions ont été choisies parce qu'elles permettent de ralentir suffisamment la réaction pour pouvoir mesurer la cinétique par spectrophotométrie. De plus,

il est important de travailler en large excès d'ion iodure  $I^-$  par rapport à l'ion iodate  $IO_3^-$  pour éviter qu'au cours de la réaction un défaut d'ion iodure  $I^-$  entraîne une dissociation des ions triiodure  $I_3^-$  selon la réaction inverse de l'équilibre (3). Les concentrations après mélange utilisées sont donc :

$$[H^+]_0 = 1,052 \cdot 10^{-2} \text{ M} ; [I^-]_0 = 8,421 \cdot 10^{-4} \text{ M} \text{ et } [IO_3^-]_0 = 1,053 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Les solutions sont thermostatées à 20° C et les expériences sont réalisées dans une cuve de 730 mL agitée par l'ancre hélicoïdale (cf. chapitre II, Figure II.18) tournant à 150 tr.min<sup>-1</sup>. A 730 mL de solution (S<sub>1</sub>), est injectée à l'aide d'une seringue en plastique une solution (S<sub>2</sub>) de 10 mL, puis la formation des ions triiodure est mesurée grâce à une sonde optique reliée à un spectrophotomètre.

### III.6 TRAITEMENT DES DONNEES

Le dépouillement des résultats consiste à calculer les avancements généralisés  $X_2$  et  $X_3$  respectivement des réactions (2) et (3). En introduisant les avancements généralisés  $X_2$  et  $X_3$  le bilan sur chaque constituant s'écrit :

$$[H^+] = [H^+]_0 - 6 C_0 X_2 \quad (\text{III.33})$$

$$[I^-] = [I^-]_0 - 5 C_0 X_2 - C_0 X_3$$

$$[IO_3^-] = [IO_3^-]_0 - C_0 X_2$$

$$[I_2] = 3 C_0 X_2 - C_0 X_3$$

$$[I_3^-] = C_0 X_3$$

$$\text{avec } C_0 = [H^+]_0 + [I^-]_0 + [IO_3^-]_0$$

On obtient ainsi pour  $X_3$  :

$$X_3 = \frac{[I_3^-]}{C_0} \quad (\text{III.34})$$

avec

$$[I_3^-] = \frac{DO_{353 \text{ nm}}}{\epsilon_{353 \text{ nm}} \times l}$$

Ensuite,  $X_2$  est calculé à partir de  $X_3$  et de la constante d'équilibre  $K_3$  :

$$K_3 = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \quad (\text{III.35})$$

En introduisant dans cette équation les expressions des différentes concentrations de chaque constituant, on aboutit à une équation du second degré :

$$-15X_2^2 + (3y_{I^-,0} + 2X_3)X_2 + X_3^2 - y_{I^-,0}X_3 - \frac{X_3}{K_3C_0} = 0 \quad (\text{III.36})$$

avec

$$y_{I^-,0} = \frac{[I^-]_0}{C_0}$$

Ces deux avancements permettent de caractériser l'évolution des réactions (2) et (3) et de déterminer les concentrations de chaque réactif au cours du temps.

## III.7 RESULTATS

### III.7.1 RESULTATS PRELIMINAIRES

Avant de procéder aux manipulations, l'estimation du temps de macromélange (mélange à l'échelle de la cuve) dans les mêmes conditions que celles de la cinétique est primordiale afin de déterminer les expériences où la cinétique est l'étape limitante, c'est-à-dire lorsque le temps caractéristique de la réaction (2)  $t_{R2}$  est supérieur au temps de macromélange  $t_M$ . Pour évaluer le temps caractéristique de la réaction (2) en fonction des différentes forces ioniques choisies (cf. paragraphe III.5) et ainsi le comparer au temps de macromélange estimé, les lois cinétiques établies par Guichardon (2000) dans l'eau (cf. équations III.5, III.6 et III.7) sont utilisées et l'expression pour  $t_{R2}$  est la suivante :

$$t_{R2} = \frac{\min \left( \frac{3}{5} [I^-]_0; 3[IO_3^-]_0; \frac{1}{2} [H^+]_0 \right)}{k [IO_3^-]_0 [I^-]_0^2 [H^+]_0^2} \quad (\text{III.37})$$

avec k, constante cinétique calculée à partir des concentrations initiales après mélange et des équations III.6 et III.7.

| Force ionique I (M) | Temps caractéristique de la réaction (2) $t_{R2}$ (s) |
|---------------------|---|
| 0,0168              | 60  |
| 0,0541              | 150   |

|        |      |
|--------|------|
| 0,0916 | 260  |
| 0,168  | 600  |
| 0,316  | 950  |
| 0,617  | 1800 |

Tableau III.6 : Estimation du temps caractéristique de la réaction (2) en fonction de la force ionique.

Pour effectuer l'estimation du temps de macromélange, une solution dans la cuve est préparée contenant 730 mL de HEC à un pourcentage massique fixé, dans laquelle est injecté un volume de 10 mL d'une solution de nigrosine contenant le même pourcentage massique en HEC (solution considérée comme un traceur). Puis, le temps de macromélange, temps correspondant à la durée d'homogénéisation complète du traceur, est déterminé graphiquement, à différents pourcentages massique en HEC. Il s'agit donc de faire la différence entre le temps où commence l'injection et le temps pour lequel la concentration atteint 99 % de la valeur finale (ici équivalent à la densité optique), ce qui correspond au commencement de la phase de stabilisation du signal. Ce temps d'homogénéisation d'une solution visqueuse de nigrosine dans une solution contenant du HEC à un pourcentage donné s'obtient grâce à la mesure de la densité optique au cours du temps, à une longueur d'onde de 300 nm. Un exemple de détermination du temps de macromélange,  $t_M$  est présenté sur la Figure III.12 :

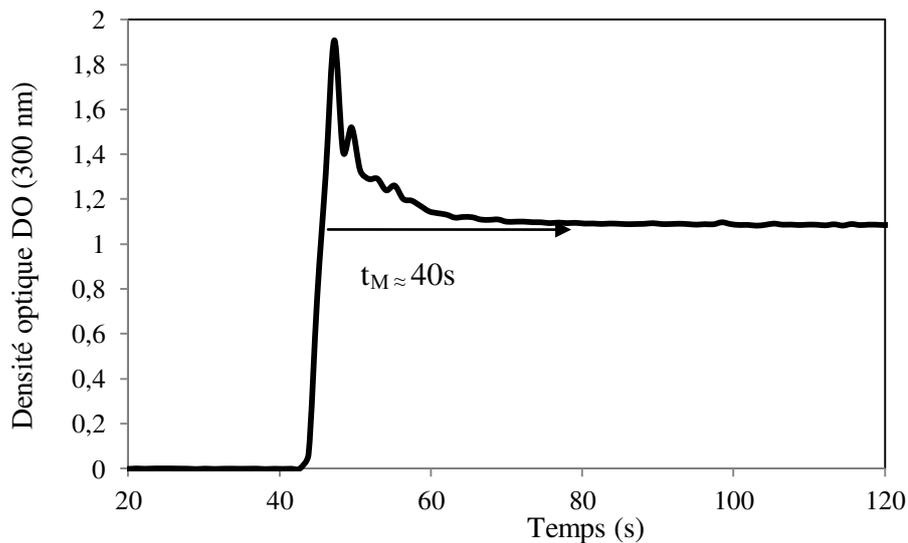


Figure III.12 : Détermination graphique du temps de macromélange pour HEC 0,5 %.

La même démarche a été employée pour les différents pourcentages en HEC. Les valeurs relevées pour le temps de macromélange sont présentées dans le Tableau III.7.

| % HEC | Temps de macromélange $t_M$ (s) |
|-------|---------------------------------|
| 0,25  | 10                              |
| 0,50  | 40                              |
| 0,75  | 130                             |
| 1     | 210                             |

Tableau III.7 : Estimation du temps de macromélange pour les différents pourcentages massiques en HEC.

D'après les valeurs obtenues, on peut remarquer que le pourcentage en HEC a une influence sur le temps de macromélange. En effet, plus la viscosité est élevée, plus le temps d'homogénéisation de la solution est important. De plus, en comparant les valeurs de temps de macromélange obtenues (Tableau III.7) et le temps caractéristique de la réaction (2) (Tableau III.6), on peut ainsi déterminer les expériences pour lesquelles le temps caractéristique de la réaction (2) est supérieur au temps de macromélange, c'est-à-dire lorsque la cinétique est l'étape limitante. En particulier, les expériences avec HEC 0,75 % et 1 % pour des forces ioniques respectivement égales à 0,0168 M et 0,0541 M ne seront pas réalisées car le temps de macromélange est supérieur au temps caractéristique de la réaction (2) et, dans ce cas, le macromélange est l'étape limitante. Ces expériences ne permettraient donc pas de déterminer la cinétique de la réaction. Dans tous les autres cas, il s'agira, dans la suite de l'étude, de tenir compte du temps de macromélange pour la détermination de la constante cinétique de la réaction (2) par optimisation en ôtant les premiers points expérimentaux correspondant à la limitation par le macromélange.

### III.7.2 DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE $K_3$

On s'intéresse ici à l'influence de l'hydroxyéthylcellulose (HEC) sur l'équilibre de la réaction (3). Pour déterminer la constante d'équilibre en présence d'HEC, le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{353 \text{ nm}}$  est supposé constant et pris égal à  $26000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , valeur de référence dans l'eau, car, dans le chapitre II, nous avons montré que cette valeur se trouve être à peu près la même quel que soit le pourcentage en HEC dans la solution.

La Figure III.13 représente l'évolution en fonction du temps de la densité optique à 353 nm pour une série d'expériences réalisées à différents pourcentages en HEC et à une force ionique égale à 0,617 M après ajout du sel  $K_2SO_4$ .

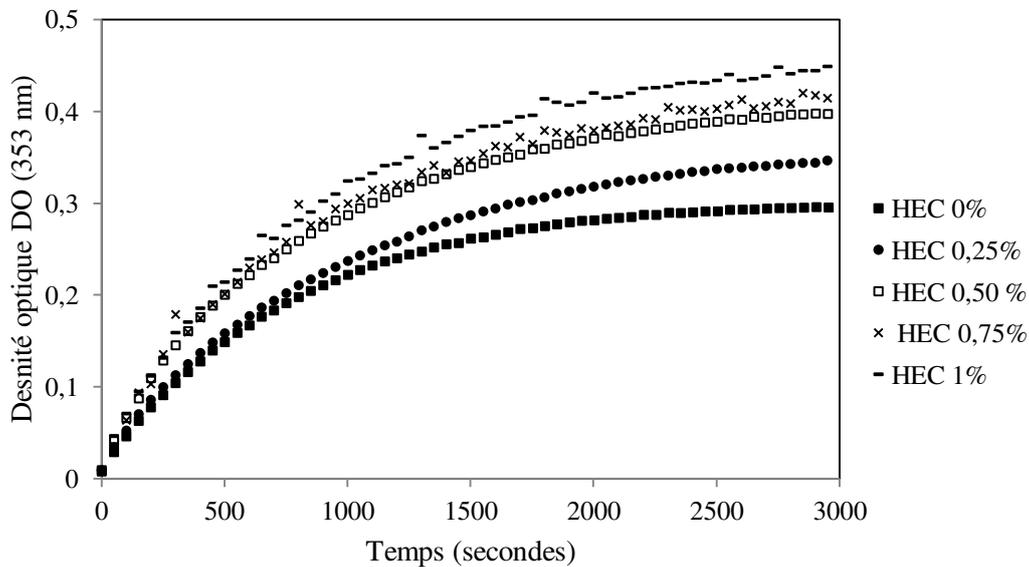


Figure III.13 : Evolution de la densité optique à 353 nm en fonction du temps pour  $I = 0,617M$  et pour différents pourcentages en HEC.

D'après la Figure III.13, on constate que la densité optique finale augmente avec le pourcentage en HEC. Cela signifie a priori que la présence d'HEC déplace légèrement l'équilibre de la réaction (3) dans le sens de la formation des ions triiodure. La constante d'équilibre  $K_3$  est ensuite calculée à partir des concentrations finales en iode, en ions triiodure et iodure. La réaction (2) totale impose pour chaque expérience un même avancement final théorique  $X_{2f}$  car l'ensemble des manipulations a été réalisé à des concentrations en réactifs identiques.  $X_{2f}$  est calculé à partir de la concentration initiale du réactif en défaut c'est-à-dire les ions iodate, soit :

$$X_{2f} = \frac{[IO_3^-]_0}{C_0} = 9,259 \cdot 10^{-4} \quad (III.38)$$

A partir de la lecture des valeurs de densités optiques finales et l'obtention de la concentration finale en ions triiodure par la loi de Beer-Lambert, l'avancement final  $X_{3f}$  de l'équilibre de la réaction (3) peut être calculé, pour chaque expérience, à l'aide de l'équation (III.34). Les concentrations finales en iode, en ions iodure et triiodure et la constante d'équilibre  $K_3$  s'écrivent alors :

$$[I_3^-]_f = C_0 X_{3f} \quad (\text{III.39})$$

$$[I_2]_f = 3 C_0 X_{2f} - C_0 X_{3f}$$

$$[I^-]_f = [I^-]_0 - 5 C_0 X_{2f} - C_0 X_{3f}$$

$$K_3 = \frac{[I_3^-]_f}{[I_2]_f [I^-]_f}$$

La Figure III.14 représente  $K_3$  en fonction du pourcentage en HEC. On remarque une légère augmentation de la constante d'équilibre lorsqu'on ajoute du HEC.

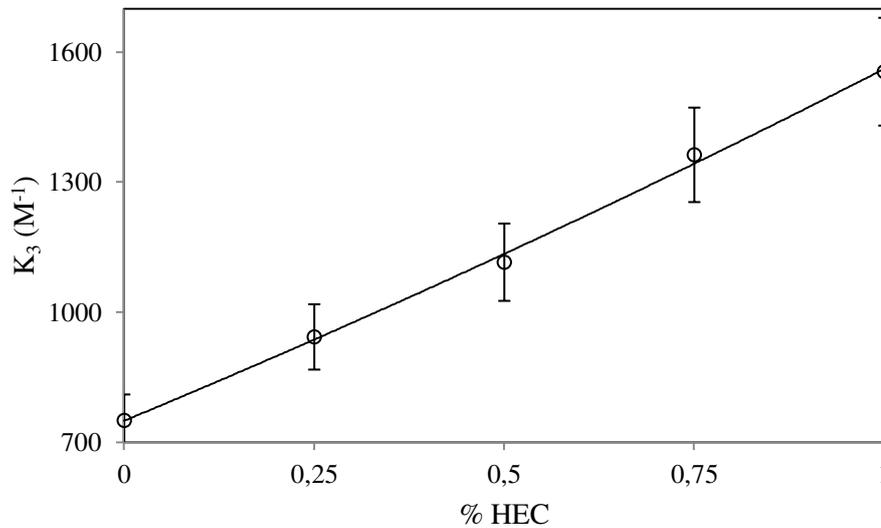


Figure III.14 : Représentation graphique de la constante d'équilibre de la réaction (3) en fonction du pourcentage en HEC.

Dans le cas de l'eau, la constante d'équilibre  $K_3$  vaut  $786 M^{-1}$  à  $20^\circ C$  d'après la littérature (Palmer, 1984). Dans notre cas, la constante d'équilibre vaut  $750 M^{-1} \pm 8 \%$  dans l'eau à  $20^\circ C$ , ce qui est relativement proche de  $786 M^{-1}$ . La présence d'HEC dans la solution déplace a priori légèrement l'équilibre de la réaction (3) dans le sens direct. L'augmentation de cette constante d'équilibre  $K_3$  en présence d'HEC, pourrait être due à une augmentation du caractère hydrophobe des solutions HEC-eau comparé à l'eau. En effet, les résultats issus d'une étude sur l'équilibre  $I_2/I^-$  (Naorem et Devi, 2013) en présence de faibles pourcentages en HPC (HydroxyPropylCellulose) ou PEO (Poly(Oxyde d'Éthylène)) ont confirmé que quand le caractère hydrophobe du milieu augmente, la tendance à former des ions triiodure augmente. Par contre, ce déplacement d'équilibre ne peut pas être dû à des effets diélectriques du milieu,

car on a montré, dans le chapitre II, que les valeurs de constante diélectrique  $\epsilon_R$  étaient quasiment identiques entre les solutions HEC-eau et l'eau. Cet effet de déplacement est tout de même beaucoup moins prononcé que dans le cas de la glycérine. En effet, la constante d'équilibre, en présence de glycérine, vaut environ  $8000 \text{ M}^{-1}$  pour une solution à 90% de glycérine ( $\eta \approx 200 \text{ mPa.s}$ ). (Guichardon, 1997) et seulement  $1500 \text{ M}^{-1}$  pour une solution à 1% en HEC ( $\eta \approx 300 \text{ mPa.s}$ ). Ceci s'explique notamment par le fait qu'en présence de glycérine, la constante diélectrique du milieu diminue fortement par rapport à celle de l'eau ( $\epsilon_R \approx 47$  à 90% de glycérine (Dobos, 1975) comparé à 78,5 pour l'eau), ce qui confère aux solutions glycérine-eau, un caractère dissociant moins prononcé que celui de l'eau, améliorant la cohésion électrostatique et favorisant ainsi la réaction entre les molécules.

### III.7.3 DETERMINATION DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION (2)

Pour déterminer la cinétique de la réaction, nous supposons que les ordres partiels de la réaction ne sont pas modifiés par la présence d'HEC. Ainsi, le seul paramètre inconnu dans la loi de vitesse est la constante cinétique  $k$  qui est fonction de la force ionique  $I$ .

$$r_2 = k(I) [\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2 \quad (\text{III.40})$$

#### III.7.3.1 Méthode d'optimisation

La vitesse  $r_2$  de la réaction (2) (III.36) s'écrit :

$$r_2 = \frac{-d[\text{IO}_3^-]}{dt} = k(I) [\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2 \quad (\text{III.41})$$

A l'aide des équations de stœchiométrie (III.33), on peut écrire l'équation III.41 sous la forme suivante :

$$\frac{dX_2}{dt} = k(I)C_0^4(y_{\text{H}^+,0} - 6X_2)^2(y_{\text{I}^-,0} - 5X_2 - X_3)^2(y_{\text{IO}_3^-,0} - X_2) \quad (\text{III.42})$$

avec  $y_{\text{I}^-,0} = \frac{[\text{I}^-]_0}{C_0}$   $y_{\text{H}^+,0} = \frac{[\text{H}^+]_0}{C_0}$  et  $y_{\text{IO}_3^-,0} = \frac{[\text{IO}_3^-]_0}{C_0}$

La relation d'équilibre (III.36) s'écrit en  $X_3$  sous la forme d'une équation du second degré :

$$X_3^2 + \left(2X_2 - y_{I^-,0} - \frac{1}{c_0 K_3}\right) X_3 - 15X_2^2 + 3y_{I^-,0} X_2 = 0 \quad (\text{III.43})$$

La méthode d'optimisation consiste à résoudre les équations (III.42) et (III.43) comme suit. Pour une valeur donnée de la constante cinétique  $k$ , les avancements  $X_{2\text{calculé}}$  et  $X_{3\text{calculé}}$  en fonction du temps sont obtenus par intégration de l'équation différentielle (III.42) en fonction du temps, couplée à l'équation d'équilibre (III.43). Il s'agit d'un système d'équations algébro-différentielles résolu à l'aide du logiciel Matlab.

La constante cinétique  $k$  est ensuite recherchée de telle sorte à minimiser la fonction objectif  $F$  définie de la manière suivante :

$$F = \sum_{i=1}^n \left( \frac{X_{2\text{calculé},i} - X_{2\text{exp},i}}{X_{2\text{exp},i}} \right)^2 \quad (\text{III.44})$$

avec  $n$  égal au nombre de points expérimentaux obtenus pour une même force ionique et où  $i$  désigne un point d'une expérience réalisée à pourcentage massique en HEC et force ionique fixés.

### III.7.3.2 Accord entre les valeurs expérimentales et calculées

Pour différentes conditions expérimentales, les avancements expérimentaux  $X_{2\text{exp}}$  et calculés  $X_{2\text{calculé}}$  de la réaction (2) ont été superposés sur les Figures III.15 et III.16.

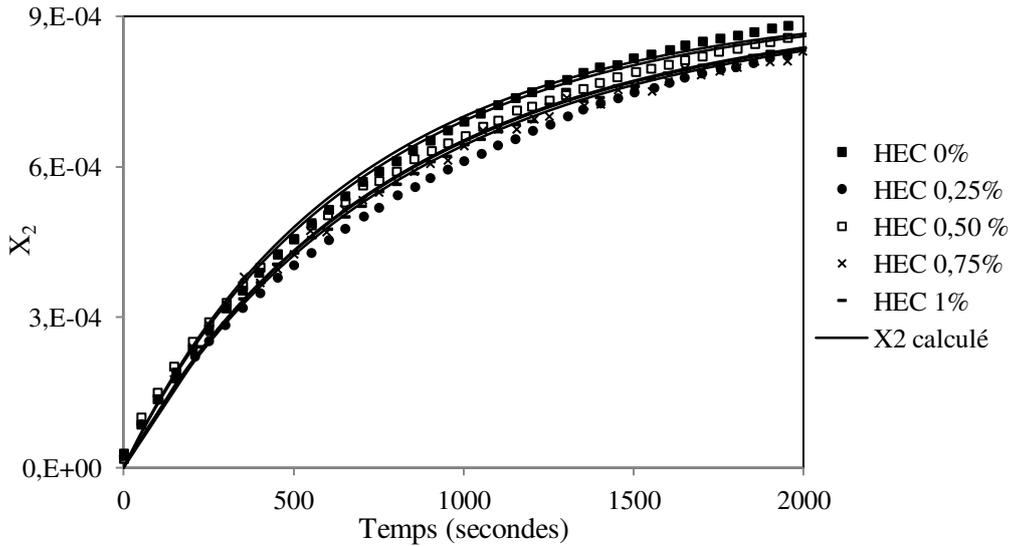


Figure III.15 : Comparaison de  $X_{2\text{exp}}$  et  $X_{2\text{calculé}}$  pour différents pourcentages en HEC et  $I_0 = 0,617\text{M}$  après optimisation de la constante cinétique.

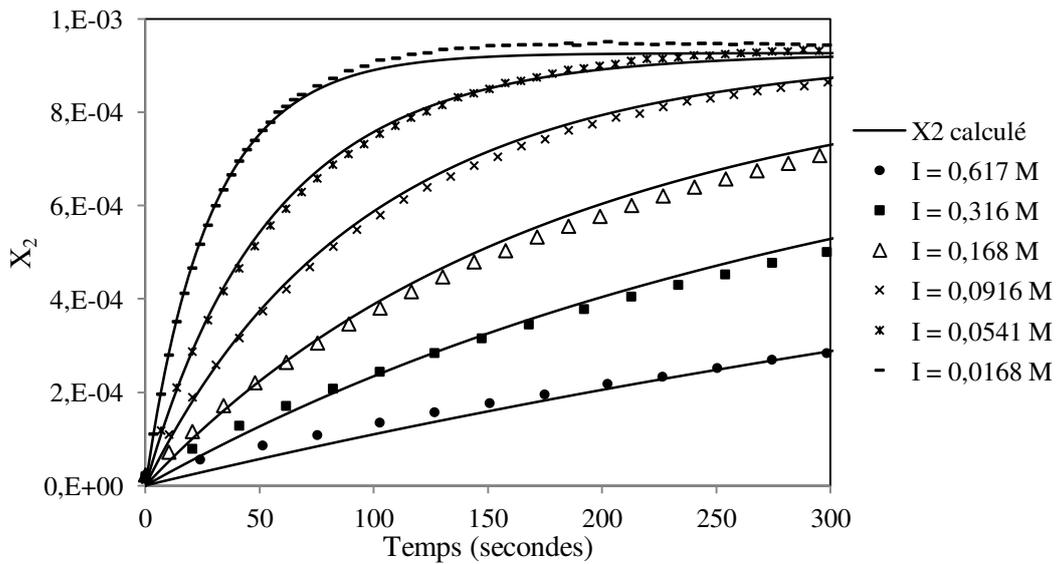


Figure III.16 : Comparaison de  $X_{2\text{exp}}$  et  $X_{2\text{calculé}}$  pour différentes forces ioniques et HEC 0,25% après optimisation de la constante cinétique.

En fin d'optimisation, un très bon accord entre les valeurs calculées  $X_{2\text{calculé}}$  et expérimentales  $X_{2\text{exp}}$  est obtenu pour chaque expérience (Figures III.15 et III.16). Sur l'ensemble des 26 expériences réalisées, l'écart relatif moyen en valeur absolue entre  $X_{2\text{exp}}$  et  $X_{2\text{calculé}}$  est compris entre 1 % et 8 % suivant le pourcentage massique en HEC et la force ionique choisie.

Au vu des résultats de l'optimisation, on peut en conclure que les ordres partiels de la réaction sont inchangés en présence de HEC.

La Figure III.17 permet de visualiser l'influence du pourcentage en HEC sur la constante cinétique pour différentes forces ioniques. D'après la Figure III.17, on observe que le HEC n'a quasiment pas d'influence sur la constante cinétique  $k$ , quelle que soit la valeur de la force ionique  $I$ .

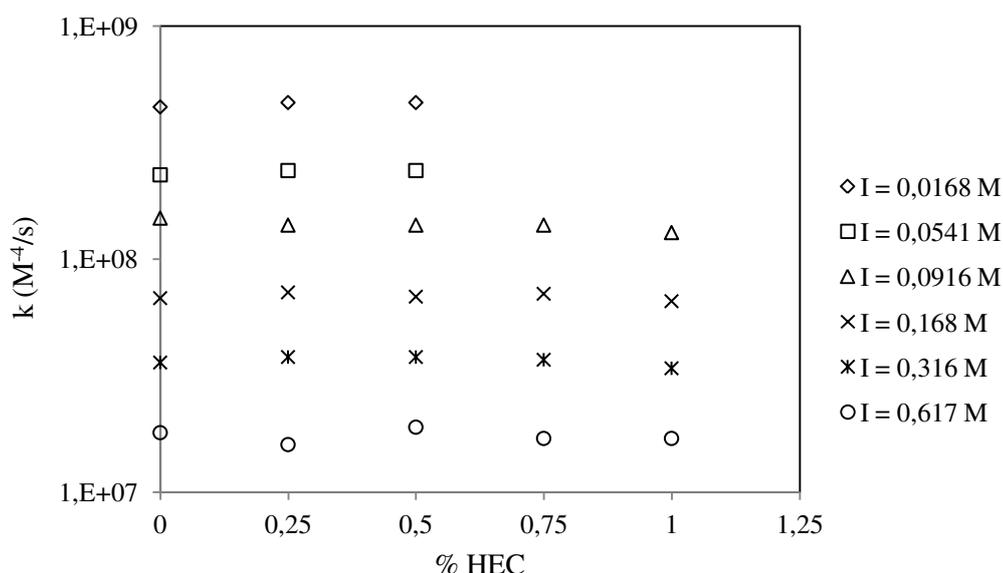


Figure III.17 : Influence du pourcentage en HEC sur la constante cinétique de la réaction.

### III.7.3.3 Détermination de l'effet de sel

A titre d'exemple, la constante cinétique  $k$  obtenue grâce aux résultats de l'optimisation présentés sur la Figure III.16, est représentée en fonction de la racine de la force ionique  $I$  (Figure III.18) pour HEC 0,25 %, le même type d'évolution étant observé pour les autres pourcentages en HEC. On retrouve, comme dans le cas de l'eau (Guichardon, 2000), pour les faibles forces ioniques ( $I < 0,166$  M) une loi de type Debye-Hückel (III.45) et pour les forces ioniques plus élevées ( $I > 0,166$  M), une loi également affine en racine de la force ionique  $I$  mais avec un changement de pente (III.46) :

$$I < 0,166 \text{ M} \quad \log_{10} \left( \frac{k}{k_0} \right) = -A\sqrt{I} \quad (\text{III.45})$$

$$I > 0,166 \text{ M} \quad \log_{10}(k) = B - C\sqrt{I} \quad (\text{III.46})$$

avec  $k_0$  correspondant à la constante cinétique à force ionique nulle.

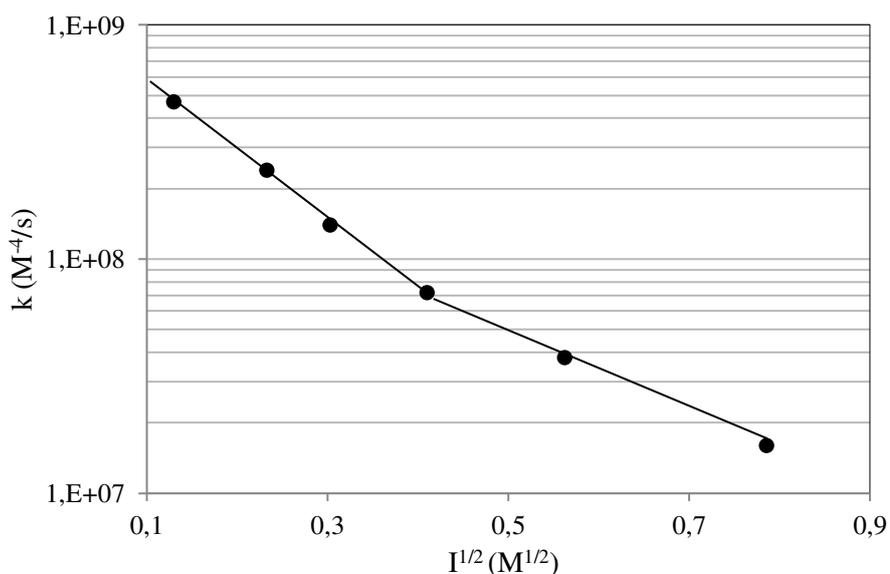


Figure III.18 : Evolution de la constante cinétique en fonction de la force ionique pour un pourcentage en HEC de 0,25 %.

On constate que la vitesse de la réaction augmente lorsque la force ionique  $I$  diminue pour un pourcentage donné en HEC ce qui avait déjà été observé par Guichardon (2000). Cela signifie certainement que l'étape déterminant la cinétique de la réaction se fait entre un cation et un anion d'après l'équation de Brönsted-Bjerrum (Moelwyn-Hughes, 1971), qui rend compte de l'effet de l'addition d'un sel sur la cinétique d'une réaction entre des ions de charge opposée ou de même charge.

Le Tableau III.8 récapitule l'ensemble des valeurs de  $k_0$ ,  $A$ ,  $B$  et  $C$  obtenues pour les différents pourcentages massiques en HEC.

| % HEC | $\log_{10}(k_0) (M^{-4}/s)$ | $A (M^{-1/2})$ | $B (-)$ | $C (M^{-1/2})$ |
|-------|-----------------------------|----------------|---------|----------------|
| 0     | 9,0386                      | 2,9130         | 8,4401  | 1,5228         |
|       | 9,2811*                     | 3,6640*        | -       | -              |
| 0,25  | 9,0518                      | 2,9323         | 8,5634  | 1,7348         |
| 0,50  | 9,0640                      | 2,9948         | 8,4331  | 1,4805         |
| 0,75  | -                           | -              | 8,5121  | 1,6424         |
| 1     | -                           | -              | 8,4364  | 1,5520         |

\*Valeurs obtenues par (Guichardon, 2000).

Tableau III.8 : Paramètres  $k_0$ ,  $A$ ,  $B$  et  $C$  des lois cinétiques obtenus pour différents pourcentages massiques en HEC.

D'après le Tableau III.8, les lois cinétiques obtenues pour calculer la constante cinétique en fonction de la force ionique sont quasiment les mêmes quel que soit le pourcentage en HEC utilisé. Ainsi, la cinétique de la réaction est inchangée en présence de HEC dans la gamme de force ionique choisie. Cependant, les paramètres  $\log_{10}(k_0)$  et A n'ont pas pu être estimés pour les pourcentages 0,75 % et 1 %. En effet, les expériences de cinétique à forces ioniques égales respectivement à 0,0168 M et 0,0541 M n'ont pas été réalisées car, dans ce cas, le macromélange était limitant par rapport à la cinétique (cf. Tableau III.6).

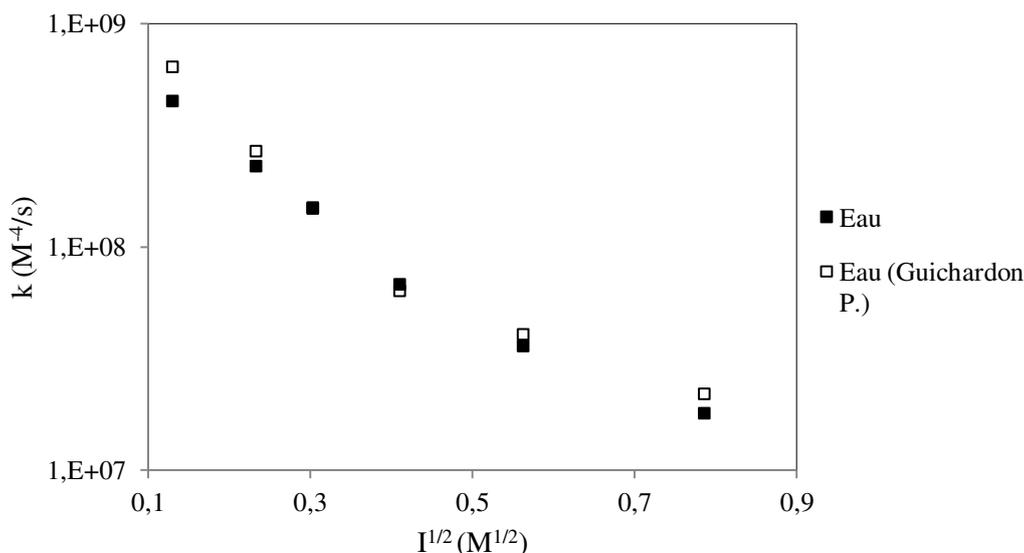


Figure III.19 : Evolution de la constante cinétique en fonction de la force ionique pour l'eau. Comparaison avec les résultats obtenus par Guichardon (2000).

D'après la Figure III.19, les résultats obtenus dans le cas de l'eau sont relativement proches avec un écart relatif moyen en valeur absolue estimé à environ 13% de ceux obtenus auparavant par Guichardon (2000) dans le cadre de sa thèse, ce qui valide le protocole expérimental utilisé.

### III.8 CONCLUSION

A partir des résultats de l'étude cinétique, nous avons d'une part validé le fait que l'ordre 5 de la réaction permet de représenter les points expérimentaux sur la gamme de conditions opératoires choisie et confirmer l'influence d'un sel sur la cinétique de la réaction de *Dushman* en faisant varier la force ionique. D'autre part, la présence d'HEC n'a donc pas d'influence sur la cinétique de la réaction dans les conditions de concentrations étudiées mais a une légère

influence sur l'équilibre de la réaction (3). En l'occurrence, la constante d'équilibre augmente légèrement avec le pourcentage massique en HEC. Nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas d'effet de la viscosité sur la cinétique de la réaction : la diffusion des ions au travers du milieu HEC-eau n'est pas limitante sinon elle impacterait la cinétique de la réaction comme cela a été présenté au paragraphe III.3.2. De plus, il est cohérent de retrouver la même cinétique de réaction que celle dans l'eau car, la constante diélectrique des solutions HEC-eau étant quasiment la même que celle de l'eau (cf. chapitre II, paragraphe II.3.1.3), tout se passe donc comme si la réaction entre les ions avait lieu dans de l'eau en termes d'interaction électrostatique.

### III.9 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abel, E., Stadler, F., 1926. Revision der Kinetik der HJO<sub>3</sub>-HJ Reaktion. Z. Phys. Chem. 122, 49-80.
- Abel, E., Hilferding, K., 1928. Revision der Kinetik der HJO<sub>3</sub>-HJ Reaktion. Z. Phys. Chem. 136, 186-194.
- Agreda B, J.A., Field, R.J., Lyons, N.J., 2000. Kinetic Evidence for Accumulation of Stoichiometrically Significant Amounts of H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the Reaction of I<sup>-</sup> with IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. J. Phys. Chem. A 104, 5269–5274.
- Alvarez-Lorenzo, C., Gomez-Amoza, J.L., Martinez-Pacheo, R., Souto, C., Concheiro, A., 1999. Microviscosity of hydroxypropylcellulose gels as a basis for prediction of drug diffusion rates. Int. J. Pharm. 180, 91–103.
- Arnaut, L.G., Formosinho, S.J., Burrows, H., 2007. Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity. Elsevier.
- Atkins, P., de Paula, J., 2013. Chimie physique. De Boeck Supérieur, Bruxelles.
- Barton, A. F. M., Wright, G. A., 1968. Kinetics of the Iodate-Iodide reaction. Catalysis by Carboxylate and Phosphate ions. J. Chem. Soc. A., 2096-2103.
- Barton, A. F. M., Cheong, H. N., Smidt, R. E., 1976. Kinetics of the Bromate-Iodide and Iodate-Iodide Reactions by pH-Stat Techniques. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 72,568-574.
- Cohen, Y., Avram, L., Fish, L., 2005. Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: an old parameter-new insights. Angew. Chem. Int. Ed.,44, 520-554.
- Côme G. M., 1995. Cinétique chimique générale-Modélisation mécanistique. Techniques de l'ingénieur J 1110, 11.
- Davies, G.A., Ponter, A.B., Craine, K., 1967. The diffusion of carbon dioxide in organic liquids. Can. J. Chem. Eng. 45, 372–376.
- Destriau, M., Dorthe, G., Ben-Aïm, R., 1981. Cinétique et dynamique chimiques. Editions TECHNIP.
- Dobos, D., 1975. Electrochemical Data. A Handbook for Electrochemist in Industry and Universities. Editeur Elsevier, Amsterdam.
- Dushman, S., 1904. The rate of the reaction between iodic and hydriodic acids. J. Phys. Chem. 8, 453-482.

- Fujita, H., Kishimoto, A., Matsumoto, K., 1960. Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems polymethyl acrylate and n-alkyl acetates. *Trans. Faraday Soc.* 56, 424–437.
- Gostan, T., Tramesel, D., Brun, E., Prigent, Y., Delsuc, M. –A., 2004. L'expérience Dosy, une puissante méthode RMN pour l'analyse de mélanges complexes et la détection de traces. *SPECTRA ANALYSE*, 240, 25–31.
- Guichardon, P., 1996. Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate : application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide (Thèse de doctorat). INPL, Nancy.
- Guichardon, P., Falk, L., Villermaux, J., 1997. Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media. *Chem. Eng. Sci.* 52, 4649–4658.
- Guichardon, P., Falk, L., Villermaux, J., 2000. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part II : kinetic study. *Chem. Eng. Sci.* 55, 4245–4253.
- Himmelblau, D.M., 1964. Diffusion of Dissolved Gases in Liquids. *Chem. Rev.* 64, 527–550.
- Johnson, C.S., 1999. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Progress in Nuclear Resonance Spectroscopy*, 34, 203–256.
- Laidler, K.J., 1987. *Chemical Kinetics*, 3 edition. ed. Prentice Hall, New York.
- Li, S.U., Gainer, J.L., 1968. Diffusion in Polymer Solutions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 7, 433–440.
- Lovell, C.S., Walker, A., Damion, R.A., Radhi, A., Tanner, S.F., Budtova, T., Ries, M.E., 2010. Influence of Cellulose on Ion Diffusivity in 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Acetate Cellulose Solutions. *Biomacromolecules* 11, 2927–2935.
- Mendolia, M.S., Farrington, G.C., 1993. Ionic mobility in macromolecular electrolytes. The failure of Walden's rule. *Chem. Mater.* 5, 174–181.
- Moelwyn-Hughes, E.A., 1971. *The chemical statics and kinetics of solutions*. Academic Press Inc, New York.
- Naorem, H., Devi, S.D., 2013. Spectrophotometric determination of the formation constant of triiodide ions in aqueous-organic solvent or polymer mixed media both in absence and presence of a surfactant. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 101, 67–73.
- Osmer, H.R., Metzner, A.B., 1972. Diffusion in dilute polymeric solutions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 161
- Palmer, D.A., Ramette, R.W., Mesmer, R.E., 1984. Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution. *J. Solut. Chem.* 13, 673–683.
- Palmer, D. A., Lyons, L. J., 1988. Kinetics of iodine hydrolysis in buffered solutions. *At. Energy Can. Ltd, AECL 9923*, 7-18.
- Petit, J.-M., Roux, B., Zhu, X.X., Macdonald, P.M., 1996. A New Physical Model for the Diffusion of Solvents and Solute Probes in Polymer Solutions. *Macromolecules* 29, 6031–6036.
- Plasari, E., 1976. Etude fondamentale du micromélange dans un réacteur agité continu en phase liquide au moyen d'une réaction de Michaelis-Menten (Thèse de doctorat) Nancy.
- Price, W.S., 2009. *NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Book Company.
- Schildcrout, S. M., Fortuno, F. A., 1975. A spectrophotometric study of the rate of the aqueous iodate-iodide reaction. *J. Phys. Chem.* 79(1), 31.

- Schmitz, G., 1999. Kinetics and mechanism of the iodate-iodide reaction and other related reactions. *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1909–1914.
- Schmitz, G., 2000. Kinetics of the Dushman reaction at low I<sup>-</sup> concentrations. *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 4041-4044.
- Shimizu, T., Kenndler, E., 1999. Capillary electrophoresis of small solutes in linear polymer solutions: relation between ionic mobility, diffusion coefficient and viscosity. *Electrophoresis* 20, 3364–3372.
- Smoluchowski M. V., 1917. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulation Kinetik kolloidaler Lösungen. *Z Phys Chem* 92, 129–168.
- Stejskal, E.O., Tanner, J.E., 1965. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* 42, 288–292.
- Ulbrecht, J., Patterson, G., 1985. *Mixing of Liquids by Mechanical Agitation*. Harwood Academic, New York.
- Vaysse-Dufaure, J., 2011. Apport de la résonance magnétique nucléaire pour le contrôle et la qualité de médicaments conventionnels, de phytomédicaments et de compléments alimentaires (Thèse de doctorat). Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Sabatier), Toulouse.
- Wang, J.H., 1954. Theory of the Self-diffusion of Water in Protein Solutions. A New Method for Studying the Hydration and Shape of Protein Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4755–4763.
- Wang, S.-C., Tsao, H.-K., 2003. Ion Migration through a Polymer Solution: Microviscosity. *Macromolecules* 36, 9128–9134.
- Wronska, M., Banas, B., 1965. Kinetics investigations on the oxidation of iodide with iodate. *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* 13(1), 5-9.
- Xie, Y., McDonald, M.R., Margerum, D.W., 1999. Mechanism of the Reaction between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions (Dushman Reaction). *Inorg. Chem.* 38, 3938–3940.
- Zhu, C., Ma, Y., Ji, X., 2008. Diffusion Coefficients of L-Arginine in Non-Newtonian Fluid. *Chin. J. Chem. Eng.* 16, 856–860.



**CHAPITRE IV APPLICATION DU NOUVEAU  
PROTOCOLE A L'ETUDE DU  
MICROMELANGE EN MILIEU VISQUEUX  
DANS UNE CUVE AGITEE**



## IV.1 INTRODUCTION

Aux chapitres II et III, un nouveau protocole de caractérisation du micromélange, adapté de la réaction test iodure-iodate a été établi en milieu visqueux et la cinétique des réactions mises en jeu a été déterminée en présence d'HEC, agent viscosifiant choisi pour l'étude. Le chapitre IV se situe donc dans la continuité de ce qui a été réalisé précédemment puisqu'il présente les résultats de l'application de ce nouveau protocole à l'étude du micromélange en milieu visqueux dans une cuve agitée pour des solutions HEC-eau à différents pourcentages massiques en HEC compris entre 0,12 % et 1 %.

Dans un premier temps, nous allons décrire le dispositif expérimental choisi pour l'étude. Puis, nous présenterons la caractérisation du système d'agitation utilisé en termes de nombre de puissance et nombre de Reynolds apparent avec une estimation de la viscosité de procédé des solutions HEC-eau dans la cuve agitée. Enfin, nous exposerons et discuterons les différents résultats obtenus en considérant l'influence sur l'état de micromélange des paramètres comme la viscosité de la solution contenue dans la cuve, la vitesse d'agitation, la position du tube d'injection, la concentration des réactifs, la viscosité de la solution injectée et la forme du mobile d'agitation.

## IV.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences ont été réalisées dans une cuve en verre Techlab® à double enveloppe de diamètre intérieur  $T$  égal à 0,098 m (Figure IV.1). Le réacteur est agité par une ancre hélicoïdale de diamètre  $D$  égal à 0,087 m, fabriquée spécifiquement pour l'application considérée. La géométrie de la cuve est standardisée car le rapport entre la hauteur de liquide et le diamètre de la cuve est de l'ordre de 1. Le fond de la cuve est légèrement bombé et permet donc une bonne vidange à l'aide d'une vanne de fond de cuve. La cuve ne possède pas de chicanes. En effet, comme le fluide utilisé est visqueux, un vortex ne se développera pas même à hautes vitesses. La température est maintenue constante à  $20^{\circ} \text{C} \pm 0,02^{\circ} \text{C}$  à l'aide d'une circulation d'eau dans la double enveloppe provenant d'un cryostat Haake® F3-C. Un rhéomètre Rhéomat RM 200 Lamy Rheology Instruments® à vitesse de rotation variable entraîne le système d'agitation et permet également de mesurer le couple  $C$  pour estimer la puissance moyenne dissipée par unité de masse de liquide  $\bar{\epsilon}$ . Le système d'alimentation est constitué d'un tube d'injection de diamètre interne 1 mm, placé verticalement et d'une

seringue en plastique de 20 mL reliée à un pousse-seringue kdScientific® qui permet d'assurer un débit de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour la plupart des expériences, la cote du point d'injection reste inchangée et a été choisie de manière à ce que la sonde plongeante à transmission UV-Visible et le tube d'injection soient à la même hauteur (Figure IV.1).

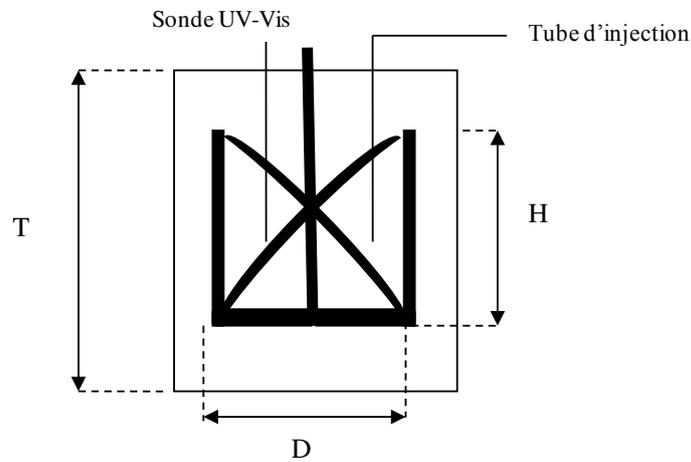


Figure IV.1 : Montage expérimental : réacteur de 0,730 L – ( $T = 98 \text{ mm}$ ;  $D = 87 \text{ mm}$  et  $H = 94 \text{ mm}$ ).

Le Tableau IV.1 résume les différents points évoqués ci dessus :

| Equipement                | Cuve agitée de 1 litre |
|---------------------------|------------------------|
| <u>Cuve</u>               |                        |
| Matière                   | Verre                  |
| Volume interne (L)        | 1                      |
| Volume de liquide (L)     | 0,730                  |
| Diamètre intérieur (mm)   | 98                     |
| <u>Mobile d'agitation</u> |                        |
| Type                      | Ancre hélicoïdale      |
| Diamètre (mm)             | 87                     |
| Hauteur (mm)              | 94                     |
| <u>Tube d'injection</u>   |                        |
| Diamètre intérieur (mm)   | 1                      |

Tableau IV.1 : Caractéristiques de la cuve agitée utilisée.

### IV.3 CARACTERISATION DU SYSTEME D'AGITATION UTILISE

Pour la suite de l'étude, il est important de caractériser le système d'agitation utilisé car, d'une part, il n'est pas répertorié dans la littérature puisque le mobile d'agitation a été réalisé spécifiquement pour l'application considérée et, d'autre part, cette caractérisation va nous permettre d'avoir accès à la courbe de puissance du système considéré pour déterminer ensuite la puissance moyenne dissipée par unité de masse  $\bar{\epsilon}$  et estimer la viscosité de procédé des solutions HEC-eau non-newtoniennes dans la cuve agitée.

#### IV.3.1 LA COURBE DE PUISSANCE

La courbe de puissance exprime la variation du nombre de puissance  $N_p$  en fonction du nombre de Reynolds  $Re$  (Figure IV.2). Elle a été obtenue en mettant en œuvre des solutions aqueuses de glycérine à différents pourcentages massiques en glycérine (95 % et 75 %) pour la plage de nombres de Reynolds compris entre 2 et 1150. En effet, ces deux solutions présentent des viscosités égales respectivement à 490 mPa.s et 32 mPa.s, qui ont été mesurées à 20° C et à l'aide d'un rhéomètre rotatif AR-G2 de la marque TA Instruments®. De l'eau a également été utilisée comme fluide pour la plage de nombres de Reynolds allant jusqu'à  $3,15 \cdot 10^4$ . Pour établir la courbe de puissance sur la gamme de nombres de Reynolds inférieurs à  $10^3$ , le choix de l'agent viscosifiant dans l'eau s'est tourné vers la glycérine et non vers l'HEC car les solutions aqueuses de glycérine sont newtoniennes et donc présentent une viscosité constante à la différence des solutions HEC-eau qui possèdent un comportement pseudo-plastique et donc une viscosité fonction de la vitesse de cisaillement. La valeur du nombre de puissance  $N_p$  est directement calculée par l'expression :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} = \frac{2\pi N(C - C_{vide})}{\rho N^3 D^5} = \frac{2\pi(C - C_{vide})}{\rho N^2 D^5} \quad (IV.1)$$

avec  $P$ , la puissance transmise au fluide par le système d'agitation,  $\rho$ , la masse volumique de la solution,  $N$ , la vitesse d'agitation,  $D$ , le diamètre du mobile d'agitation,  $C$ , le couple mesuré à l'aide du Rhéomat RM 200 et  $C_{vide}$  le couple mesuré à vide.

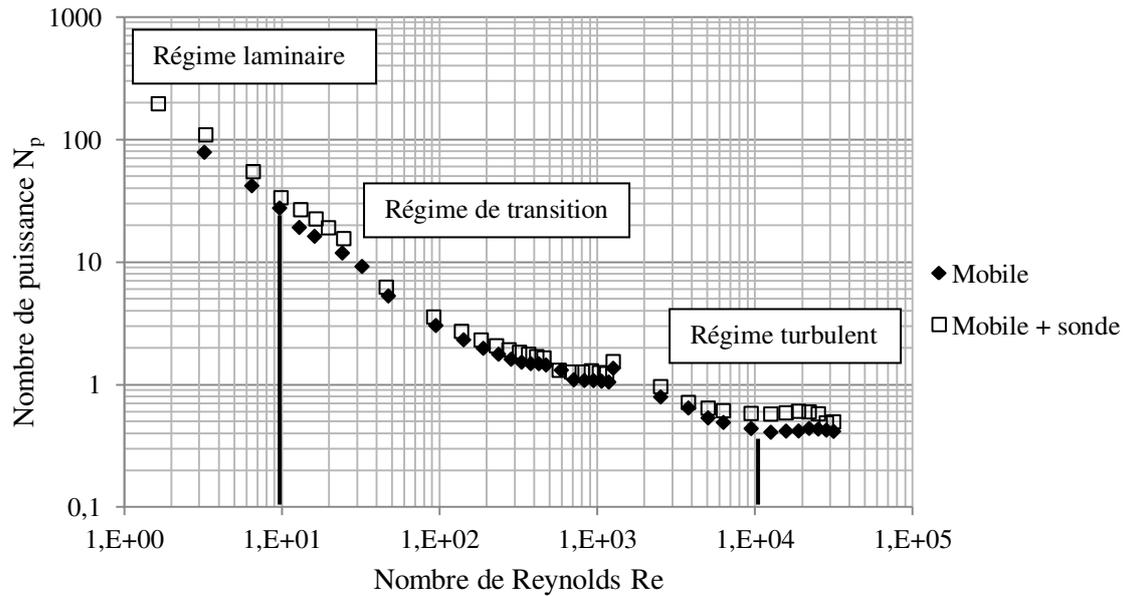


Figure IV.2 : Courbe de puissance établie pour l'ancre hélicoïdale avec et sans la sonde UV-Visible dans la cuve.

D'après la Figure IV.2, on constate que la présence de la sonde UV-Visible de mesure ne modifie pas l'allure de la courbe  $N_p = f(Re)$  mais augmente la valeur du nombre de puissance de l'ordre en moyenne de 25 %, ce qui est significatif compte tenu des incertitudes expérimentales. En effet, on peut considérer que la sonde UV-Visible joue le rôle de chicane et donc limite la formation du vortex, ce qui conduit à une augmentation de la puissance dissipée et donc à un couple mesuré plus élevé (Roustan et al., 2012).

Quel que soit le système étudié, l'allure de la courbe est la même et celle-ci présente trois zones distinctes comme cela est montré sur la Figure IV.2 (Xuereb et al., 2006). En régime d'écoulement laminaire ( $Re < 10$ , première zone), le nombre de puissance n'est pas constant et est fonction du nombre de Reynolds suivant la relation :

$$N_p = \frac{A}{Re} \quad (IV.2)$$

avec A, une constante définie pour chaque ensemble agitateur-cuve.

Lorsque le nombre de Reynolds est compris entre 10 et  $10^4$ , la deuxième zone correspond à une zone de transition entre le régime laminaire et le régime turbulent. En régime d'écoulement turbulent ( $Re > 10^4$ , troisième zone), le nombre de puissance est constant et ne dépend donc pas de la vitesse d'agitation.

Le Tableau IV.2 répertorie d'une part, les valeurs de A (en régime laminaire) et  $N_p$  (en régime turbulent) obtenues pour l'ancre hélicoïdale avec et sans la sonde de mesure et d'autre part, celles issues de la littérature (Xuereb et al., 2006) en fonction du type de mobile d'agitation. On remarque, d'une part, que la valeur de A obtenue est légèrement plus élevée en présence de la sonde plongeante à transmission UV-Visible et qu'elle est du même ordre de grandeur que celle d'une ancre. D'autre part, la valeur de  $N_p$  en régime turbulent est également légèrement plus élevée en présence de la sonde plongeante à transmission UV-Visible et elle est du même ordre de grandeur que celle d'une hélice. En résumé, on peut donc dire que l'ancre hélicoïdale, utilisée dans notre étude, se comporte comme une ancre en régime laminaire et comme une hélice en régime turbulent en termes de courbe de puissance.

| Type de mobile                       | Valeur de A (régime laminaire) | Valeur de $N_p$ (régime turbulent) |
|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Ancre hélicoïdale                    | $258 \pm 16$                   | $0,43 \pm 0,02$                    |
| Ancre hélicoïdale + sonde UV-Visible | $325 \pm 19$                   | $0,57 \pm 0,05$                    |
| Ancre (Xuereb et al., 2006)          | 200 à 300                      | $\approx 0,2$                      |
| Hélice (Xuereb et al., 2006)         | 35 à 50                        | $\approx 0,3-1$                    |

Tableau IV.2 : Valeurs de A (en régime laminaire) et  $N_p$  (en régime turbulent) en fonction du type de mobile d'agitation.

### IV.3.2 LA VISCOSITE DE PROCEDE DES SOLUTIONS HEC-EAU

Par la suite, nous allons donner une estimation de la viscosité de procédé des solutions HEC-eau, qui présentent un comportement non-newtonien dans la cuve agitée en appliquant deux méthodes différentes : la théorie de Metzner et Otto et l'analogie Couette dont nous comparerons les résultats obtenus.

### IV.3.2.1 Application de la théorie de Metzner et Otto

Dans le cas d'un fluide non newtonien comme les solutions HEC-eau de pourcentage massique supérieur ou égal à 0,5 % (cf. chapitre II, paragraphe II.3.1.2.2), la viscosité est une propriété locale du fluide, qui est fonction des caractéristiques de l'écoulement. Dans une cuve agitée, il existe donc un champ des viscosités apparentes. On exprime alors le nombre de Reynolds sous une nouvelle forme en faisant apparaître une viscosité apparente globale appelée viscosité de procédé et notée  $\eta_p$ , qui tient compte du champ de viscosité dans la cuve agitée. On parle de nombre de Reynolds apparent  $Re_a$  :

$$Re_a = \frac{\rho ND^2}{\eta_p} \quad (IV.3)$$

La viscosité de procédé ainsi définie, dépend à la fois de la géométrie de l'ensemble cuve/mobile d'agitation et des propriétés rhéologiques du fluide. C'est à partir de là que l'on peut appliquer la théorie développée par Metzner et Otto (1957), pour estimer la viscosité de procédé. A partir de la courbe de puissance établie sur la Figure IV.2, il s'agit de mettre en œuvre les solutions HEC-eau de pourcentage massique supérieur ou égal à 0,5 % et de mesurer le couple transmis pour quelques vitesses d'agitation. Le nombre de puissance peut alors être évalué à l'aide de l'équation (IV.1) et sa valeur peut être reportée sur la Figure IV.2 pour en déduire ensuite une estimation du nombre de Reynolds apparent par interpolation de la courbe  $N_p = f(Re)$ . Enfin, en utilisant l'expression du nombre de Reynolds apparent (équation (IV.3)), la viscosité de procédé des solutions HEC-eau est calculée pour une vitesse d'agitation donnée.

| % HEC | Vitesse d'agitation N (tr/min) | Couple C (mN.m) | Nombre de puissance $N_p$ | Nombre de Reynolds apparent $Re_a$ | Viscosité de procédé $\eta_p$ (mPa.s) |
|-------|--------------------------------|-----------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,50  | 50                             | 1,8             | 3,27                      | 98,51                              | 64                                    |
|       | 100                            | 4,6             | 2,09                      | 246,72                             | 51                                    |
|       | 150                            | 7,3             | 1,47                      | 504,54                             | 38                                    |
|       | 200                            | 12,2            | 1,38                      | 572,66                             | 44                                    |
| 0,75  | 50                             | 4,5             | 8,17                      | 39,79                              | 159                                   |

|   |     |      |       |        |     |
|---|-----|------|-------|--------|-----|
|   | 100 | 9    | 4,09  | 79,57  | 159 |
|   | 150 | 14,7 | 2,96  | 120,21 | 157 |
|   | 200 | 19,9 | 2,16  | 210,12 | 120 |
| 1 | 50  | 11   | 19,97 | 16,28  | 388 |
|   | 100 | 19   | 8,62  | 37,69  | 335 |
|   | 150 | 24   | 4,84  | 67,14  | 282 |

Tableau IV.3 : Valeurs de la viscosité de procédé obtenues pour différents pourcentages massiques en HEC en fonction de la vitesse d'agitation.

D'après le Tableau IV.3, on remarque au vu des valeurs de nombre de Reynolds apparent obtenues dans la gamme 10-1000 que, pour les trois solutions HEC-eau à différents pourcentages massiques en HEC, on est en régime intermédiaire et que l'on se rapproche du régime laminaire pour 0,75 % à 50 et 100 tr/min et pour 1 %. Dans le régime intermédiaire, ni les forces inertielles, ni les forces visqueuses ne sont prépondérantes au sein de l'écoulement et la viscosité de procédé ainsi évaluée englobe aussi les effets inertiels. C'est pour cela qu'on peut constater dans le Tableau IV.3 que, quand on augmente la vitesse d'agitation, la viscosité de procédé augmente légèrement : par exemple, pour les solutions HEC-eau à 0,5 % alors que comme le fluide est rhéofluidifiant, la viscosité devrait diminuer et c'est ce qui est observé dans le cas des solutions HEC-eau à 1 %. En résumé, on peut dire que la viscosité de procédé pour les solutions HEC-eau à 0,5 % est de l'ordre de 50 mPa.s, pour les solutions HEC-eau à 0,75% de l'ordre de 150 mPa.s et à 1 % de l'ordre de 350 mPa.s dans la gamme de vitesse d'agitation choisie dans la cuve. D'après les caractéristiques techniques du Rhéomat RM 200, le couple C est mesuré à  $\pm 0,5$  % et la vitesse d'agitation N à  $\pm 1$  %. Le nombre de puissance  $N_p$  est donc évalué à  $\pm 2$  % d'après l'équation (IV.1), le nombre de Reynolds apparent  $Re_a$  à  $\pm 6$  % et la viscosité de procédé  $\eta_p$  à  $\pm 6,1$  % d'après l'équation (IV.3).

#### IV.3.2.2 Application de l'analogie Couette

Nous allons utiliser ici l'analogie Couette pour extraire des informations rhéologiques suffisamment précises qui concernent le milieu de rhéologie complexe et les comparer à celles obtenues en appliquant la théorie de Metzner et Otto (cf. paragraphe IV.3.2.1). En effet, il s'agit notamment d'estimer la viscosité de procédé des solutions HEC-eau non-newtoniennes dans la cuve par une autre méthode.

Le principe de l'analogie Couette (Aït-Kadi et al., 2002) repose sur le remplacement de la géométrie d'une cuve agitée par une géométrie Couette, définie par deux cylindres coaxiaux avec  $R_e$ , le rayon du cylindre extérieur et  $R_i$ , le rayon du cylindre intérieur comme le montre la Figure IV.3. La géométrie Couette devient l'analogue virtuel de la cuve agitée (système réel) si une même vitesse angulaire imposée génère le même couple résistant  $C$  (cf. Figure IV.3).

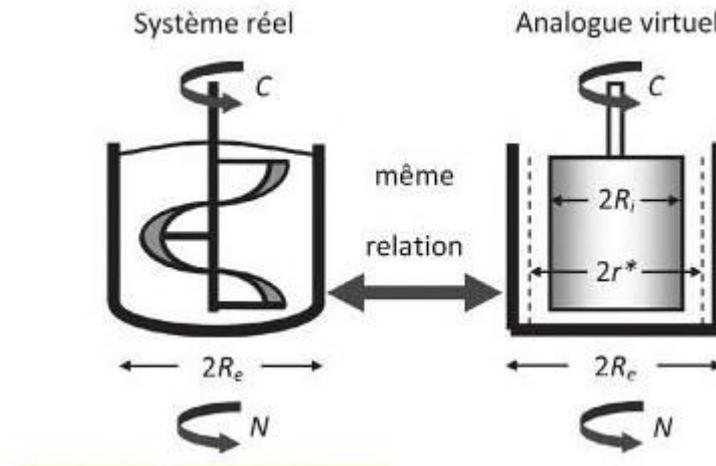


Figure IV.3 : Schéma de principe de l'analogie Couette (Grossiord et Ponton, 2014).

L'expression du rayon intérieur  $R_i$  (Bousmina et al., 1999) est obtenue en résolvant les équations de conservation en régime laminaire et permanent dans le cas particulier d'un fluide obéissant au modèle de la loi puissance (Bird et al., 1987) (cf. chapitre II, paragraphe II.3.1.2.2, équation (II.12)) :

$$R_i = \frac{R_e}{\left(1 + \frac{4\pi N}{n} \left(\frac{2\pi K L R_e^2}{C}\right)^{1/n}\right)^{n/2}} \quad (\text{IV.4})$$

avec  $N$ , la vitesse d'agitation,  $C$ , le couple mesuré,  $L$ , la hauteur du cylindre intérieur,  $n$ , l'indice d'écoulement et  $K$ , l'indice de consistance.

Les travaux réalisés par Bousmina et al. (1999) ont montré que le rayon du cylindre intérieur  $R_i$  variait très légèrement avec l'indice d'écoulement dans la plage de valeurs de  $n$  comprises entre 0,15 et 1 (cf. équation (IV.4)). Ainsi, une procédure d'étalonnage réalisée avec un fluide

newtonien ( $n = 1$ ) de viscosité  $\eta$  connue peut être utilisée pour déterminer la valeur de  $R_i$ . Dans ce cas, l'expression de  $R_i$  devient :

$$R_i = \frac{R_e}{\left(1 + \frac{8\pi^2 N \eta L R_e^2}{C}\right)^{1/2}} \quad (\text{IV.5})$$

Pour le calcul,  $R_e$  est pris égal au rayon du mobile d'agitation soit 43,5 mm et  $L$  est prise égale à la hauteur du mobile d'agitation soit 94 mm (cf. Tableau IV.2). La glycérine à 95% en masse dans l'eau est choisie comme fluide newtonien de référence et sa viscosité à 20°C est environ égale à 490 mPa.s. Cette valeur de viscosité est cohérente avec celle extrapolée des tables qui est de l'ordre de 520 mPa.s (Glycerine Producers' Association, 1963). La valeur, ainsi obtenue pour  $R_i$ , est égale à 35,5 mm  $\pm$  1,1% soit  $\pm$  0,4 mm.

Pour obtenir les données viscosité/vitesse de cisaillement à partir des données couple/vitesse d'agitation dans une géométrie Couette, les valeurs de vitesse de cisaillement et de contrainte de cisaillement doivent être connues à un endroit donné dans l'espace entre les deux cylindres pour une vitesse d'agitation imposée. La contrainte de cisaillement dans la géométrie Couette s'exprime par :

$$\tau(r) = \frac{C}{2\pi r^2 L} \quad (\text{IV.6})$$

Quant à la vitesse de cisaillement, elle s'exprime (pour un fluide en loi puissance) par :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{4\pi N \left(\frac{R_e}{r}\right)^{2/n}}{n \left(\frac{R_e}{R_i}\right)^{2/n} - 1} \quad (\text{IV.7})$$

L'analyse (Choplin et Marchal, 2007) de cette équation (IV.7) montre que, même dans le cas d'un entrefer large, il existe une position  $r$  égale à  $r^*$  pour laquelle la vitesse de cisaillement est essentiellement indépendante de  $n$ . Un calcul analytique permet de déterminer une valeur optimale de  $r^*$  (équation (IV.8)) en utilisant deux valeurs de l'indice d'écoulement  $n$  égal à 0,15 et  $n'$  égal à 1 dans le cas où uniquement des fluides rhéofluidifiants sont considérés.

$$r^* = \left[ \frac{n'}{n} \times \frac{(R_e/R_i)^{2/n'} - 1}{(R_e/R_i)^{2/n} - 1} \times R_e^{(2/n - 2/n')} \right]^{\left( \frac{1}{(2/n - 2/n')} \right)} \quad (\text{IV.8})$$

La valeur obtenue pour  $r^*$  est égale à 38,4 mm  $\pm$  0,78% soit  $\pm$  0,3 mm . Cette valeur est bien comprise entre la valeur de  $R_i$  et la valeur de  $R_e$ .

A partir de la connaissance de  $r^*$  et en prenant  $n$  égal à 1 dans les équations (IV.6) et (IV.7), celles-ci deviennent les équations (IV.9) et (IV.10) en introduisant deux constantes  $K_\gamma$  et  $K_\tau$ . En effet, à la position optimale  $r^*$ , les équations (IV.6) et (IV.7) sont réduites à des relations linéaires.

$$\dot{\gamma}(r^*) = K_\gamma N \quad (\text{IV.9})$$

$$\tau(r^*) = K_\tau C \quad (\text{IV.10})$$

Les valeurs obtenues pour  $K_\gamma$  et  $K_\tau$  sont égales respectivement à 27,3 tr<sup>-1</sup>  $\pm$  4,6 % soit  $\pm$  1,26 tr<sup>-1</sup> et à 968 Pa.N<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>  $\pm$  2 % soit  $\pm$  19,4 Pa.N<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>. La viscosité de procédé définie précédemment est donc calculée selon l'expression suivante :

$$\eta_p = \frac{\tau(r^*)}{\dot{\gamma}(r^*)} = \frac{K_\tau C}{K_\gamma N} \quad (\text{IV.11})$$

Pour rendre compte si la procédure d'étalonnage réalisée avec une solution de glycérine-eau à 95% en masse a bien fonctionné, on peut superposer le rhéogramme de la solution obtenu avec un rhéomètre et le rhéogramme construit à partir des données de viscosité  $\eta_p$  et de vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}(r^*)$ . On remarque sur la Figure IV.4, que les courbes se superposent à peu près aux erreurs expérimentales près. La viscosité de procédé  $\eta_p$  obtenue par l'analogie Couette est évaluée à  $\pm$  8,1 % d'après l'équation (IV.11).

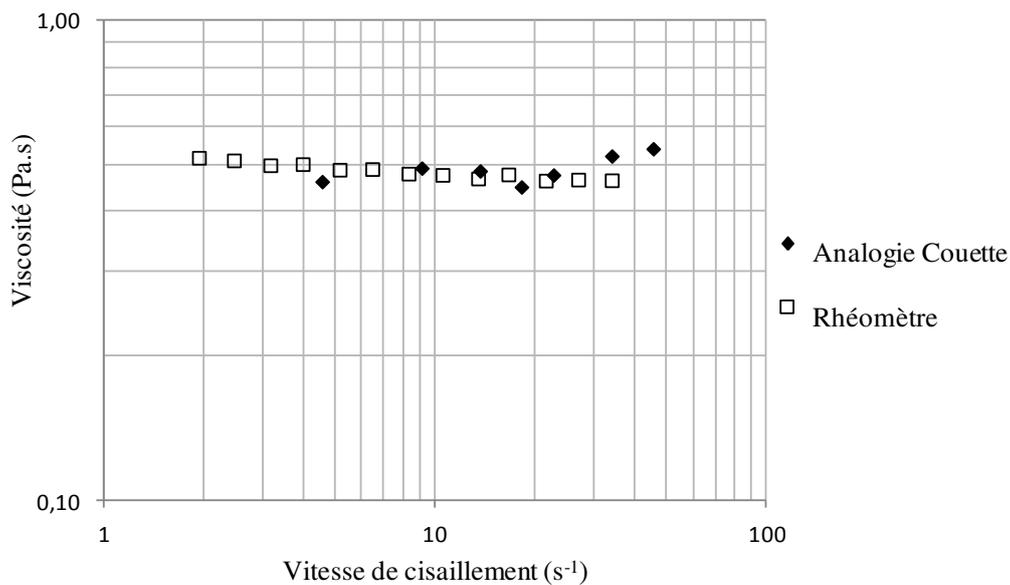


Figure IV.4 : Superposition des rhéogrammes obtenus pour une solution de glycérine-eau à 95% en masse (20° C) dans le cas de l'analogie Couette et à l'aide d'un rhéomètre.

On peut ensuite appliquer uniquement cette analogie Couette à une solutions HEC-eau à 1% après avoir mesuré le couple pour des vitesses d'agitation comprises entre 5 tr/min et 150 tr/min. En effet, une des hypothèses d'utilisation de l'analogie Couette à satisfaire est qu'il faut être en régime laminaire sinon les équations de conservation employées pour la démonstration des différents résultats présentés précédemment ne sont plus applicables et les informations rhéologiques qu'on pourrait en déduire seraient donc faussées. Sur la Figure IV.5, on observe un bon accord entre les deux courbes jusqu'à environ 20 s<sup>-1</sup> puis la viscosité obtenue par application de l'analogie Couette devient plus grande que la viscosité mesurée à l'aide d'un rhéomètre. En effet, le régime de transition apparaît plus tôt (à plus bas gradient de vitesse) dans la cuve qu'entre les deux plateaux du rhéomètre à cause des effets inertiels et de recirculation du fluide qui sont favorisés par le fait que le mobile d'agitation n'est pas symétrique comparé au rhéomètre qui est parfaitement symétrique par rapport à l'axe. Par contre, à faible vitesse de cisaillement, on peut penser que les patrons d'écoulement sont stables et qu'il n'y a pas de recirculation. On est en régime d'écoulement laminaire que ce soit dans la cuve comme dans le rhéomètre.

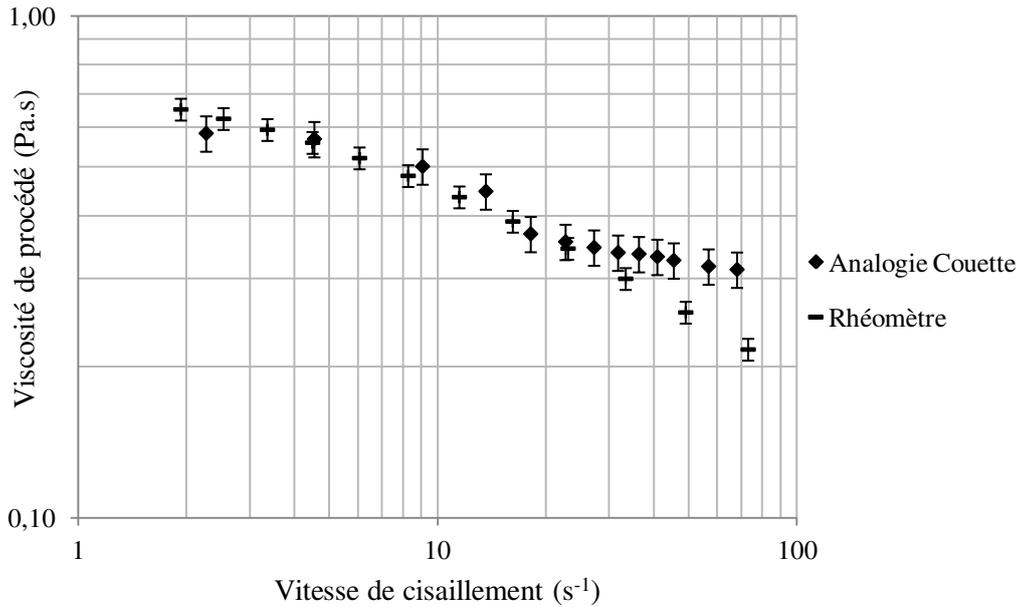


Figure IV.5 : Superposition des rhéogrammes obtenus pour une solution HEC-eau à 1 % en masse à 20° C dans le cas de l'analogie Couette et à l'aide d'un rhéomètre.

D'après l'analogie Couette, on peut en déduire les valeurs de la viscosité de procédé obtenues pour des solutions HEC-eau à 1 % à différentes vitesses d'agitation (Tableau IV.4) et les comparer avec celles obtenues en appliquant la théorie de Metzner et Otto (Tableau IV.3). A ce sujet, on constate que les valeurs sont du même ordre de grandeur et que l'écart relatif ainsi évalué est de l'ordre de 9 % sur l'ensemble des valeurs.

| N (tr/min) | C (mN.m) pour HEC 1 % | $\eta_P$ (mPa.s) pour HEC 1 % |
|------------|-----------------------|-------------------------------|
| 50         | 11                    | 354                           |
| 100        | 19                    | 305                           |
| 150        | 24                    | 257                           |

Tableau IV.4 : Valeurs de la viscosité de procédé obtenues pour HEC 1 % dans le cas de l'analogie Couette.

Ainsi, le travail réalisé dans ce paragraphe a permis de donner une estimation de la viscosité de procédé des solutions HEC-eau à 1 %, qui présentent un comportement non-newtonien dans la cuve agitée. Cette estimation fournit donc un ordre de grandeur de la viscosité maximale atteinte (de l'ordre de 300 mPa.s) lors des expériences de caractérisation du micromélange dans la cuve agitée pour des pourcentages massiques en HEC compris entre 0% et 1 %.

## IV.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION DU MICROMELANGE DANS LA CUVE AGITEE EN MILIEU VISQUEUX

Cette étude a pour objectif de permettre la détermination de l'efficacité du micromélange en milieu visqueux dans la cuve agitée choisie en faisant varier deux paramètres : la vitesse d'agitation et la viscosité de la solution contenue dans la cuve par l'intermédiaire du pourcentage massique en HEC tout en considérant leur influence sur l'état de micromélange.

### IV.4.1 INFLUENCE DE LA VISCOSITE DE LA SOLUTION CONTENUE DANS LA CUVE SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE

Dans toutes les expériences réalisées, l'eau est remplacée par une solution contenant de l'eau et un agent viscosifiant, l'HEC présenté dans le chapitre II. Le protocole appliqué est celui établi dans le chapitre II au paragraphe II.4.4.2 avec pour rappel les concentrations en réactifs suivantes :

$$[I]_0 = 1,16 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[IO_3^-]_0 = 2,33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-]_0 = 0,02 \text{ M}$$

$$[HPO_4^{2-}]_0 = 0,09 \text{ M}$$

} Solution tampon phosphate : pH  $\approx$  7,4.

Plusieurs solutions HEC-eau sont préparées à différents pourcentages massiques en HEC : 0-0,12-0,25-0,50-0,75 et 1 %. Les viscosités dynamiques des solutions obtenues sont comprises entre 1 mPa.s (eau) et environ 300 mPa.s (1 %). La solution d'acide injecté (1,5 mL d'acide 1N) reste quant à elle aqueuse. Les Figures IV.6 et IV.7 donnent les résultats de l'influence respectivement du pourcentage massique en HEC et de la viscosité de procédé du milieu réactionnel sur la densité optique de la solution mesurée à 353 nm pour différentes vitesses d'agitation.

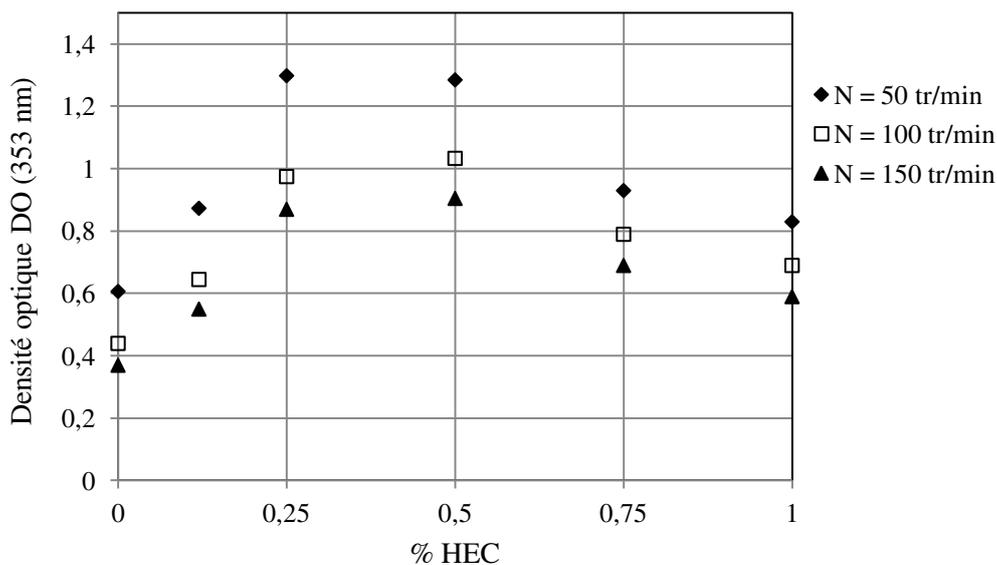


Figure IV.6 : Evolution de la densité optique mesurée à 353 nm en fonction du pourcentage massique en HEC pour différentes vitesses d'agitation.

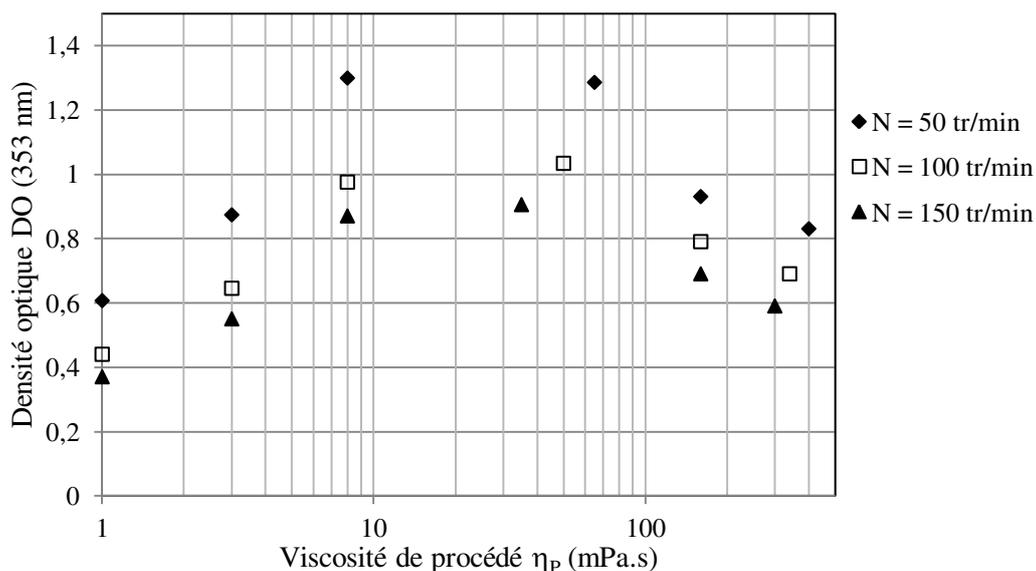


Figure IV.7 : Evolution de la densité optique mesurée à 353 nm en fonction de la viscosité de procédé des solutions HEC-eau pour différentes vitesses d'agitation.

D'après les Figure IV.6 et IV.7, on remarque que le pourcentage massique en HEC ou la viscosité de procédé correspondante dans la cuve a deux effets opposés quelle que soit la vitesse d'agitation sur la valeur de la densité optique mesurée à 353 nm, caractéristique de la

formation d'iode, qui est fonction de l'état de ségrégation. Pour des pourcentages massiques en HEC inférieurs à 0,5 %, la densité optique mesurée à 353 nm augmente très sensiblement avec l'accroissement de la viscosité de la solution, pour une viscosité comprise entre 1 mPa.s (0 %) et environ 50 mPa.s (0,5 %) et diminue pour des pourcentages massiques en HEC supérieurs à 0,5 % alors que la viscosité de la solution contenue dans la cuve continue d'augmenter jusqu'à environ 300 mPa.s (1 %). Les résultats obtenus sont donc très surprenants : à faible viscosité, tout se passe comme attendu, mais lorsque la viscosité devient élevée, toutes les mesures indiquent un comportement totalement inattendu et contraire à toutes les règles classiques de mélange. En effet, comme la viscosité de la solution augmente significativement, on s'attendrait à ce que le micromélange devienne encore moins efficace et donc à observer une augmentation de la densité optique à 353 nm, caractéristique de la formation d'une plus grande quantité d'iode. Il s'agira dorénavant, dans la suite de l'étude, de formuler les causes potentielles qui pourraient expliquer cette inversion de la pente de la courbe  $DO_{353nm}=f(\%HEC)$ , qui se répète de façon cohérente quelle que soit la vitesse d'agitation tout en éliminant les possibles artefacts.

#### **IV.4.2 INFLUENCE LA VITESSE D'AGITATION DU MOBILE SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE**

Dans la cuve agitée, la vitesse d'agitation de l'ancre hélicoïdale peut atteindre 200 tr/min soit environ  $3,33 \text{ s}^{-1}$  pour les solutions HEC-eau avec un pourcentage massique en HEC inférieur à 1 %. En effet, les solutions HEC-eau à 1 % ne peuvent pas être agitées jusqu'à 200 tr/min car le couple mesuré par le Rhéomat RM 200 excède, dans ces conditions, 30 mN.m, qui est la limite de mesure de l'appareil. Ainsi, pour ces solutions, les expériences à 50, 100 et 150 tr/min ont uniquement été réalisées. Les vitesses d'agitation utilisées 50, 100, 150 et 200 tr/min correspondent d'une part à un écoulement turbulent pour les pourcentages massiques inférieurs à 0,5 % et d'autre part à un écoulement intermédiaire voire laminaire pour les pourcentages massiques supérieurs à 0,5 % puisque le nombre de Reynolds d'agitation  $Re$  défini par l'équation (IV.12) est compris entre 16 (1 % et 50 tr/min) et  $2,5 \cdot 10^4$  (0 % et 200 tr/min).

$$Re = \frac{\rho ND^2}{\eta_p} = Re_a \quad (IV.12)$$

avec  $\rho$ , la masse volumique de la solution HEC-eau égale environ à celle de l'eau,  $N$ , la vitesse d'agitation en  $s^{-1}$ ,  $D$ , le diamètre du mobile d'agitation introduit plus haut (Figure IV.1) et  $\eta_p$ , la viscosité de procédé. Le nombre de Reynolds d'agitation correspond au nombre de Reynolds apparent défini par l'équation (IV.3).

La Figure IV.8 montre l'influence de la vitesse d'agitation sur le rapport de micromélange pour différents pourcentages massiques en HEC, le rapport de micromélange étant défini comme le ratio entre le volume de fluide parfaitement mélangé et celui totalement ségrégé (cf. chapitre II, paragraphe II.2.2). En favorisant le contact des réactifs à l'échelle moléculaire, l'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une amélioration du micromélange et donc un accroissement de la valeur du rapport de micromélange  $\alpha$  quel que soit le pourcentage massique en HEC compris entre 0 % et 1 %.

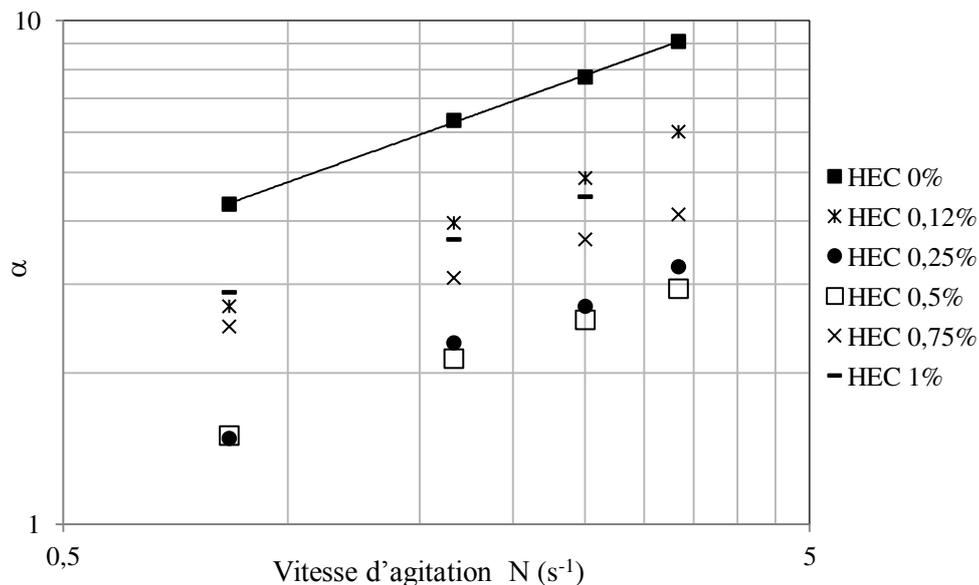


Figure IV.8 : Influence de la vitesse d'agitation sur le rapport de micromélange  $\alpha$  ( $[H_2PO_4^-]_0 = 0,02$  M;  $[HPO_4^{2-}]_0 = 0,09$  M;  $[I^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  M;  $[IO_3^-]_0 = 2,33 \cdot 10^{-3}$  M et  $[H^+]_0 = 1$  N).

Sur la Figure IV.8, la représentation graphique en coordonnées logarithmiques montre la linéarité entre  $\alpha$  et  $N^n$  avec une valeur de  $n$  quasiment constante et égale approximativement à 0,50 pour les pourcentages massiques en HEC inférieurs ou égaux à 0,5 %. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue expérimentalement par P. Guichardon dans l'eau ( $n \approx 0,48$ ) avec

des conditions de concentrations en réactifs proches mais pas le même choix de tampon (Guichardon, 1996). L'erreur relative commise sur  $\alpha$  est estimée à environ 15 %.

Le rapport de micromélange  $\alpha$  peut aussi être exprimé en fonction de la puissance moyenne dissipée par unité de masse de liquide  $\bar{\varepsilon}$  qui est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{P}{\rho V} = \frac{2\pi N(C - C_{\text{vide}})}{\rho V} = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \quad (\text{IV.13})$$

avec P, la puissance transmise dans la cuve, V, le volume de solution, C, le couple mesuré à l'aide du Rhéomat RM 200 et  $C_{\text{vide}}$  le couple mesuré à vide.

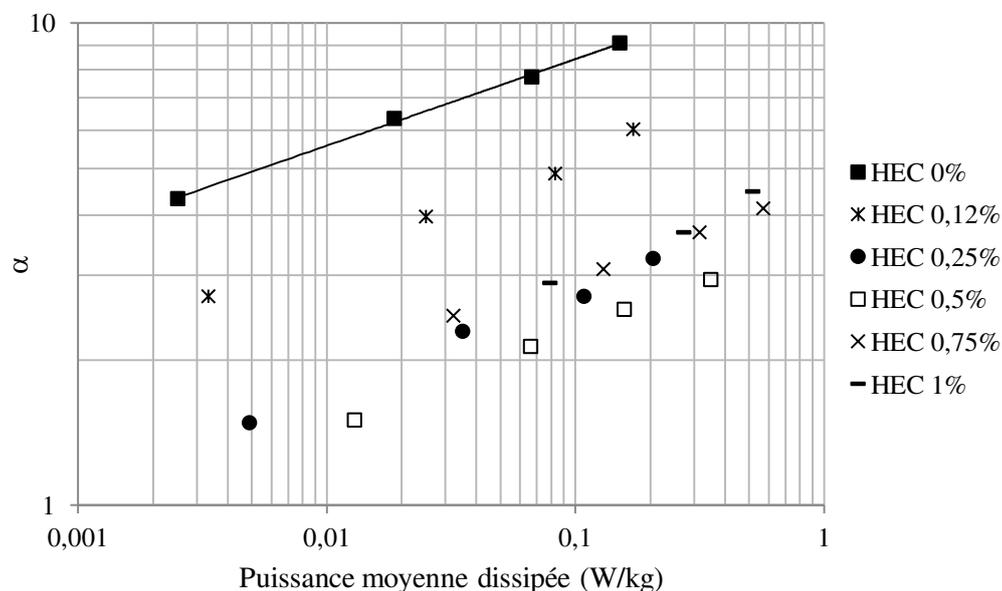


Figure IV.9 : Influence de la puissance moyenne dissipée sur le rapport de micromélange  $\alpha$  ( $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = 0,02 \text{ M}$ ;  $[\text{HPO}_4^{2-}]_0 = 0,09 \text{ M}$ ;  $[\text{I}^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{IO}_3^-]_0 = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et  $[\text{H}^+]_0 = 1 \text{ N}$ ).

Sur la Figure IV.9, la représentation graphique en échelles logarithmiques montre la linéarité entre  $\alpha$  et  $\bar{\varepsilon}^n$  avec une valeur de n quasiment constante et égale approximativement à 0,19 pour les pourcentages massiques en HEC inférieurs ou égaux à 0,5 %. Par exemple, dans le cas de l'eau, on est en régime turbulent dans la cuve agitée donc la puissance moyenne dissipée par unité de masse de liquide  $\bar{\varepsilon}$  est directement proportionnelle à  $N^3$  d'après l'équation IV.13 car le nombre de puissance  $N_p$  est constant en régime turbulent. Ainsi, on devrait

obtenir une valeur pour l'exposant de  $\bar{\epsilon}$  divisée par 3 par rapport à celle obtenue pour la vitesse d'agitation  $N$ , c'est-à-dire une valeur de  $n$  égale environ à 0,17. La valeur obtenue de l'ordre de 0,19 est donc cohérente avec celle attendue dans le cas de l'eau. Idéalement, il faudrait représenter le rapport de micromélange en fonction de la puissance locale dissipée (au point d'injection). Cependant, les valeurs locales ne sont pas accessibles expérimentalement.

#### **IV.4.3 INFLUENCE DE LA VISCOSITE DE LA SOLUTION CONTENUE DANS LA CUVE ET DE LA VITESSE D'AGITATION DU MOBILE SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE**

Pour prendre en compte l'effet de la viscosité des solutions sur l'efficacité de mélange ainsi que celui de la vitesse d'agitation, une corrélation entre le rapport de micromélange  $\alpha$ , le nombre de Reynolds apparent  $Re_a$  et le nombre de Schmidt  $Sc$  a été proposée pour les pourcentages massiques en HEC inférieurs à 0,5 % :

$$\alpha = A Re_a^b Sc^c \quad (IV.14)$$

Le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$  considéré dans l'estimation du nombre de Schmidt est supposé être inchangé en présence d'HEC d'après les résultats obtenus au paragraphe III.4.5 du chapitre III. En effet, on a montré que la faible concentration en macromolécules d'HEC de longues chaînes ne perturbait pas la diffusion des petites molécules ioniques réactives dans la solution. Il est donc pris égal à la valeur dans l'eau soit  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La Figure IV.10 illustre que la corrélation proposée  $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-3} Re_a^{0,61} Sc^{1/3}$  représente correctement les résultats expérimentaux correspondant aux différents pourcentages massiques en HEC compris entre 0 et 0,5 %.

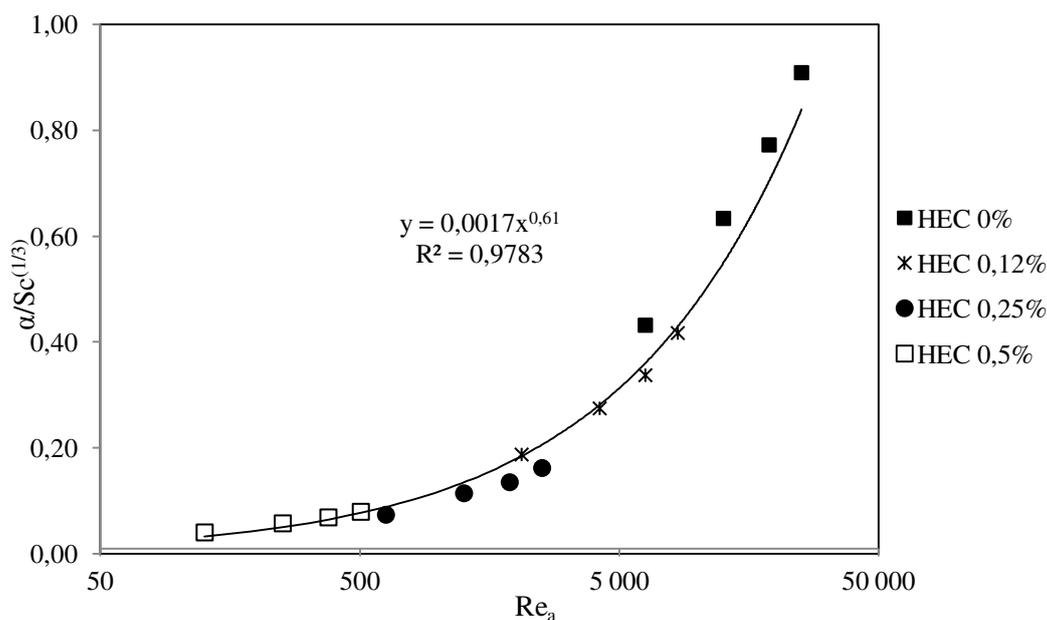


Figure IV.10 : Evolution du rapport de micromélange divisé par le nombre de Schmidt à la puissance 1/3 en fonction du nombre de Reynolds apparent pour différents pourcentages massiques en HEC.

Dans le cas des résultats obtenus par P. Guichardon en utilisant la glycérine comme agent viscosifiant (Guichardon, 1996), une relation de la forme  $\alpha \sim Re^{0,72} Sc^{1/3}$  avait permis de représenter correctement les résultats de caractérisation du micromélange par la réaction test iodure/iodate dans une cuve agitée par une turbine Rushton. Les viscosités étaient comprises entre 1 mPa.s pour l'eau et 170 mPa.s pour 90 % de glycérine dans l'eau avec des nombres de Reynolds allant d'environ 20 000 à 56.

Cependant, aucune comparaison directe des valeurs de  $\alpha$  obtenues respectivement avec l'HEC et la glycérine comme agent viscosifiant ne peut être faite même si les conditions de concentrations en réactifs sont sensiblement les mêmes excepté le changement de tampon. En effet, dans le cas la glycérine, les cinétiques de réaction sont non seulement ralenties comparées à celles dans l'eau mais la constante d'équilibre de la réaction (3) est aussi augmentée (cf. chapitre III, aux paragraphes III.3.1 et III.7.2). Les temps de réaction ne sont donc pas comparables entre l'HEC et la glycérine. De plus, à la différence des solutions HEC-eau pour lesquelles le coefficient de diffusion semble indépendant de la viscosité apparente de la solution (cf. chapitre III, au paragraphe III.4.5), le coefficient de diffusion est plus faible

dans les solutions glycérine-eau que dans l'eau et diminue quand la viscosité de la solution augmente.

Dans le cas de l'utilisation de la glycérine comme agent viscosifiant, une autre relation de la forme  $\alpha \sim Re^{0,51} Sc^{2/9}$  a également permis de représenter correctement les résultats de caractérisation du micromélange par la réaction test iodure/iodate dans une cuve agitée par une turbine Rushton (Cochard, 2000). A partir de la relation ainsi obtenue, l'expression du temps caractéristique de mélange  $t_m$  proposé par Raynal et Gence (1997) en écoulement laminaire et présentée au paragraphe I.2.2.2.2 dans le chapitre I s'est avérée vérifiée en traduisant la relation qui relie  $\alpha$  à  $t_m$  (Guichardon, 1996) sous la forme  $\alpha \sim (t_m/t_R)^{-\beta}$  et en connaissant la variation du nombre de Schmidt en fonction de la viscosité cinématique pour les solutions eau/glycérine. Par contre, dans le cas des résultats expérimentaux obtenus avec l'HEC, l'expression du temps caractéristique de mélange  $t_m$  proposé par Raynal et Gence (1997) ne pourrait pas a priori convenir puisque, comme le coefficient de diffusion semble indépendant de la viscosité de la solution, le temps caractéristique de mélange ne dépendrait pas de la viscosité alors qu'on observe une augmentation notable de la quantité d'iode formée en fonction du pourcentage massique en HEC au moins jusqu'à 0,5 %.

## **IV.5 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS DANS LA CUVE AGITEE**

### **IV.5.1 FORMULATION DE CAUSES POTENTIELLES**

Pour comprendre l'inversion de la pente de la courbe  $DO_{353nm}=f(\%HEC)$  au paragraphe IV.4.1, plusieurs « causes potentielles » peuvent être formulées :

- Cinétique des réactions ralentie en présence de HEC;

On pourrait penser, au premier abord, qu'il était question sur la seconde partie de la courbe  $DO_{353nm}=f(\%HEC)$  présentée sur la Figure IV.6, d'une limitation par la cinétique des réactions. En effet, l'augmentation de la viscosité pourrait accroître le temps de réaction et ainsi le mélange deviendrait comparativement plus rapide que les réactions. Par conséquent, il se formerait moins d'iode et le milieu serait moins ségrégué. Cependant, dans le cas présent, ce phénomène ne serait pas dû à un ralentissement de la cinétique à partir d'un certain pourcentage massique en HEC, car la cinétique semble inchangée en présence d'HEC d'après

les résultats obtenus au chapitre III. Malheureusement, ce constat a été mis en évidence dans des conditions de concentrations en réactifs beaucoup plus faibles (cf. chapitre III, au paragraphe III.5) que celles des conditions de mesure du micromélange (cf. paragraphe IV.1.4).

- Forme du mobile d'agitation induisant des macro-hétérogénéités;

Une des causes possibles pourrait être la situation de macromélange imparfait qui induirait un volume réactionnel réduit pour un pourcentage massique strictement supérieur à 0,5 % en HEC du fait de la viscosité qui augmente fortement. Par conséquent, dans ce volume, il y aurait un défaut stœchiométrique d'ions iodure et iodate et trop d'acide injecté. C'est pour cela qu'on pourrait former moins d'iode pour HEC 1 %. Ceci sera vérifié au paragraphe suivant en testant un autre jeu de concentrations en réactifs qui tient compte de l'hypothèse formulée.

De plus, des expériences de visualisation du macromélange par les méthodes de décoloration et LIF (cf. chapitre I, au paragraphe I.2.1.2) seront également réalisées pour rendre compte du macromélange à différents pourcentages massiques en HEC dans la cuve agitée au paragraphe IV.6. Cependant, il ne semble pas, à première vue, qu'une limitation par le macromélange puisse expliquer le phénomène observé puisque si c'était le cas, cela provoquerait une surconcentration locale d'acide injecté qui ne serait pas uniquement due au micromélange mais aussi au mauvais macromélange et par conséquent, on formerait davantage d'iode (Guichardon, 1996).

- Rapport de viscosité entre la solution injectée et celle dans la cuve;

Le rapport de viscosité entre la solution d'acide injectée et celle contenue dans la cuve doit avoir un impact sur le micromélange et plus particulièrement sur l'étirement du filet de fluide. Quand on passe de 0,5 % en HEC à 1 %, ce rapport étant divisé par 6, on peut se demander dans quelle mesure cela conduirait à une formation moindre d'iode à 1 %. Jusqu'à présent, la solution injectée est aqueuse mais dans la suite de l'étude, des essais seront réalisés en injectant une solution d'acide visqueuse pour confirmer d'une part que la viscosité de la solution injectée a bien un impact sur le micromélange et pour savoir d'autre part si le phénomène observé sur la Figure IV.6 continue d'exister.

- Viscoélasticité des solutions HEC-eau pour un pourcentage en HEC supérieur à 0,5 %;

Concernant la viscoélasticité des solutions HEC-eau à partir de 0,5% en masse (cf. chapitre II, au paragraphe II.3.1.2.4), aucune étude de son impact sur le micromélange n'a été réalisée sur ce sujet jusqu'à présent d'après la littérature. Par contre, des travaux montrent l'amélioration du macromélange (Groisman et Steinberg, 2001) ou du transfert de chaleur ou de matière (Traore et al., 2013) avec l'ajout de quelques ppm d'un fluide viscoélastique car on passe du régime laminaire au régime turbulent « élastique » (Groisman et Steinberg, 2000) et (Fardin, 2012). Ainsi, on pourrait supposer que la viscoélasticité améliore le micromélange en modifiant notamment les patrons d'écoulement et que cela induit donc une formation d'iode moins importante quand le pourcentage en HEC augmente. Néanmoins, les solutions HEC-eau ne semblent être que très légèrement viscoélastiques puisqu'on n'a jamais observé d'effet Weissenberg, c'est-à-dire de montée du liquide le long de l'arbre d'agitation en rotation plongé dans une solution HEC-eau. Cette hypothèse ne peut tout de même pas être totalement écartée et une étude devrait être réalisée en présence d'un agent viscosifiant purement élastique comme un fluide de Boger, pour montrer si l'élasticité a une influence sur l'état de micromélange et ainsi confirmer ou non cette hypothèse. L'intérêt des fluides dits de Boger est que, comme leur viscosité est quasiment indépendante de la vitesse de cisaillement, les effets élastiques peuvent être étudiés séparément des effets visqueux (James, 2009). Malheureusement, les fluides dits de Boger sont à l'origine organiques donc ne sont pas a priori compatibles avec la réaction de *Dushman* en milieu aqueux d'après leur formulation.

- Changement de régime de la solution de polymère à partir de 0,5% en masse d'HEC : passage du régime non enchevêtré à enchevêtré.

Pour ce qui est du changement de régime de la solution de polymère, on observe effectivement une cassure de la pente de la courbe représentant la viscosité sur le premier plateau newtonien en fonction du pourcentage en HEC aux environs de 0,5% en HEC liée notamment à l'apparition du comportement pseudo-plastique (cf. chapitre II, Figure II.4). Ainsi, une hypothèse à envisager est que les molécules de réactifs (par l'exemple l'acide injecté) arrivent à se retrouver dans des cavités plus ou moins visqueuses du fait du changement de régime non enchevêtré à enchevêtré. Il faudrait dans ce cas que, dans ces cavités, la viscosité localement soit plus faible à 1% qu'à 0,5% et par conséquent on formerait moins d'iode, ce qui paraît, à première vue, complexe à vérifier.

Enfin, si aucun des tests réalisés au paragraphe suivant ne permet de valider les différentes causes potentielles énoncées précédemment, une étude approfondie des interactions possibles entre les espèces iodées et l'HEC sera réalisée au chapitre V pour mettre en évidence ou pas l'existence d'une réaction parasite, responsable de la consommation d'iode formé lors de la réaction de micromélange. Ainsi, cela pourrait expliquer pourquoi moins d'iode est formé quand on augmente le pourcentage massique en HEC.

#### **IV.5.2 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR L'EFFICACITE DU MICROMELANGE**

En lien avec les différentes causes potentielles formulées, l'influence de paramètres comme le sens de rotation du moteur d'agitation, la position du tube d'injection, la concentration en réactifs, la viscosité de la solution injectée et la forme du mobile d'agitation sera étudiée pour vérifier si le phénomène observé quelle que soit la vitesse d'agitation perdure même en faisant varier ces différents paramètres.

##### **IV.5.2.1 Le sens de rotation du moteur d'agitation**

Les premières expériences en cuve agitée ont été réalisées avec un autre moteur d'agitation que le Rhéomat RM 200 de chez Lamy rheology Instruments®. Il s'agit d'un moteur d'agitation IKA® EUROSTAR power control visc. Ce dernier ne permettait pas d'avoir directement accès à la mesure du couple pour une vitesse d'agitation donnée et il tournait dans le sens des aiguilles d'une montre, sens inverse à celui du Rhéomat RM 200, choisi pour effectuer les expériences par la suite et aussi mesurer le couple. Ainsi, le mobile d'agitation utilisé n'avait pas la même efficacité de mélange en tournant dans un sens ou dans l'autre. Les concentrations initiales en réactifs restent les mêmes qu'au paragraphe IV.4.1 et les expériences ont uniquement été réalisées jusqu'à 0,5 % en HEC.

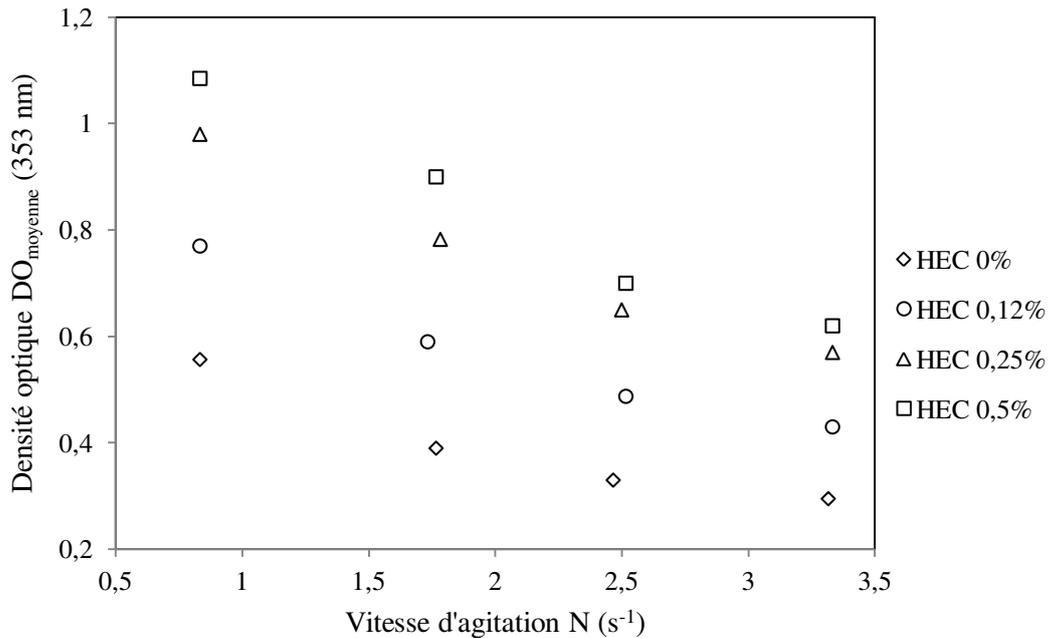


Figure IV.11 : Evolution de la densité optique à 353 nm en fonction de la vitesse d'agitation pour différents pourcentages massiques en HEC avec le moteur d'agitation IKA®.

D'après la Figure IV.11, on observe une différence de densité optique mesurée à 353 nm significative entre l'eau et les solutions à 0,12 % et 0,25 %. Par contre, les valeurs de densité optique à 353 nm pour la solution à 0,25 % et celle à 0,5 % sont très proches même si la densité optique à 0,5 % reste tout de même légèrement supérieure ( $DO_{\text{HEC } 0,5\%} \approx DO_{\text{HEC } 0,25\%} + 0,1$ ). Dans le cas du Rhéomat, l'écart entre les valeurs de densité optique pour les deux pourcentages est encore plus resserré ( $DO_{\text{HEC } 0,5\%} \approx DO_{\text{HEC } 0,25\%} + 0,05$ ) et on peut considérer que les densités optiques sont quasiment identiques entre HEC 0,25 % et 0,5 % (cf. Figure IV.6). Si on compare les valeurs de densité optique obtenues avec le moteur IKA® et le Rhéomat, on constate que dans le cas de l'eau et 0,12 %, la densité optique est augmentée de 0,05 par rapport à celle obtenue avec le Rhéomat. Ceci signifie qu'on peut considérer les valeurs comme quasiment identiques aux erreurs expérimentales près, l'erreur relative sur la densité optique étant de l'ordre de 5 %. Dans le cas de HEC 0,25 % et 0,5 %, la densité optique est augmentée d'environ 0,2, ce qui signifie que l'efficacité de micromélange est réellement impactée par le sens de rotation du moteur et qu'en l'occurrence, avec le Rhéomat, le micromélange est moins bon puisqu'il se forme plus d'iode. Ce résultat est relié au mobile d'agitation qui en tournant dans le sens inverse, induit un mouvement du fluide plus ou moins favorable au mélange dans la cuve. Sur la Figure IV.12 est représentée graphiquement une

comparaison du rapport de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation pour différents pourcentages en HEC entre le moteur IKA® et le Rhéomat pour mieux visualiser les observations décrites précédemment.

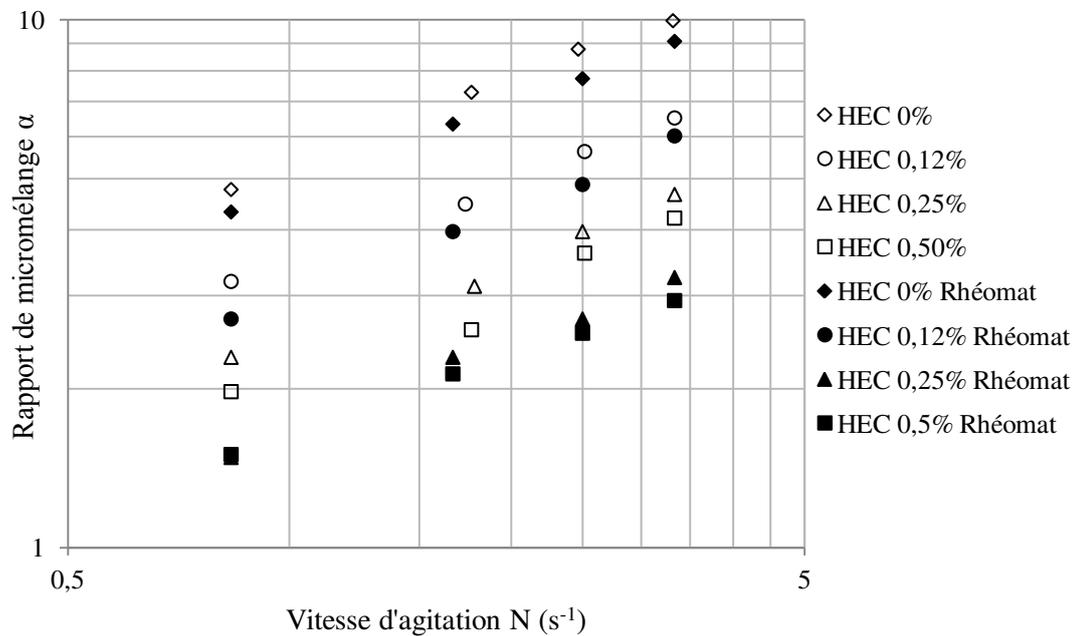


Figure IV.12 : Evolution du rapport de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation pour différents pourcentages massiques en HEC avec soit le moteur IKA® soit le Rhéomat comme moteur d'agitation.

D'après la Figure IV.12, on remarque que les valeurs de rapport de micromélange  $\alpha$  obtenues pour l'eau et HEC 0,12 % sont légèrement plus élevées avec le moteur d'agitation IKA® qu'avec le Rhéomat. L'écart relatif entre les valeurs est estimé à environ 10 %, ce qui est de l'ordre de l'erreur relative commise sur  $\alpha$  (15 %). Quant aux valeurs de  $\alpha$  obtenues pour HEC 0,25 % et 0,5 %, elles sont beaucoup plus élevées avec le moteur d'agitation IKA® qu'avec le Rhéomat. L'écart relatif entre les valeurs est estimé à environ 30 %.

#### IV.5.2.2 La position du tube d'injection

Jusqu'à présent, la position du tube d'injection n'avait pas été changée dans les différentes expériences mais dans ce paragraphe, nous allons chercher à mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur les résultats de caractérisation du micromélange en le faisant varier dans la mesure du possible, en tenant notamment compte des contraintes du montage expérimental. Les concentrations initiales en réactifs restent les mêmes et sont rappelées au paragraphe

IV.4.1. L'axe du tube est placé à 25 mm du centre dans le réacteur. Les différents points d'injection sont situés sur la Figure IV.13 comme suit :

- à la même hauteur que la sonde plongeante à transmission UV-Visible, point noté 1.
- à 30 mm du point 1 vers le haut (près de la surface du liquide), point noté 2.
- à 15 mm du point 1 vers le bas, point noté 3.

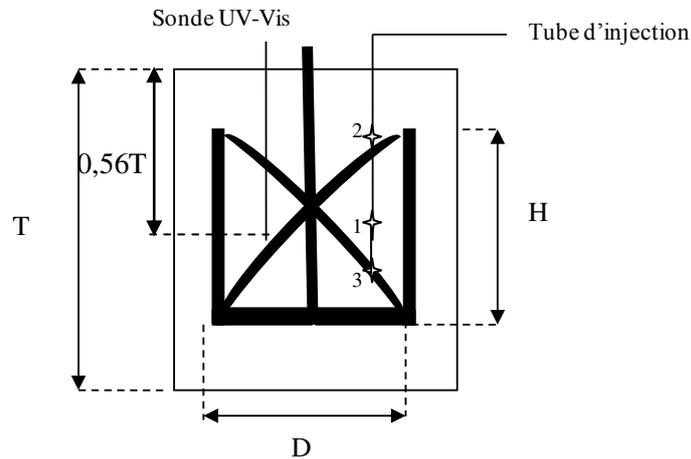


Figure IV.13 : Positions des points d'injection d'acide sulfurique dans la cuve agitée.

Sur la Figure IV.14 est représentée l'influence de la position du point d'injection sur la densité optique mesurée à 353 nm pour différentes vitesses d'agitation et deux pourcentages massiques en HEC fixés (0,5 % et 1 %). La densité optique mesurée à 353 nm est plus élevée au point 2 qu'aux points 1 et 3. En effet, plus on injecte près de la surface du liquide et moins le cisaillement devient important. Par conséquent, la mise en contact des réactifs est moins efficace et cela entraîne une augmentation de la formation d'iode, résultant d'une hausse de la ségrégation. Ainsi, une localisation différente du point d'injection dans la cuve agitée conduit à un état de ségrégation différent. Par contre, la différence n'est quasiment pas significative entre les densités optiques obtenues aux points 1 et 3 en prenant en compte les incertitudes expérimentales. En effet, la position du point 3 est légèrement plus basse que celle du point 1, car du fait de la forme du mobile d'agitation, un nombre limité de positions était possible. Quel que soit le point d'injection choisi, on observe que la densité optique mesurée à 353 nm à 0,5 % reste strictement supérieure à celle à 1% donc le même phénomène inexplicé est toujours observé dans ce cas.

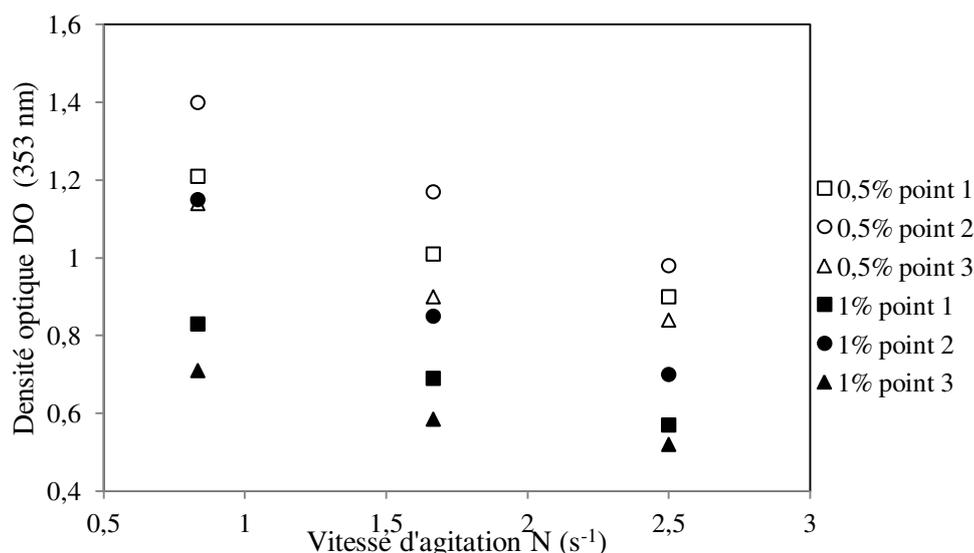


Figure IV.14 : Evolution de la densité optique à 353 nm en fonction de la vitesse d'agitation à différentes positions du point d'injection et pour deux pourcentages massiques en HEC.

Dans la plupart des expériences qui ont été réalisées, l'acide est injecté au point noté 1 sur la Figure IV.13.

#### IV.5.2.3 La concentration en réactifs

Dans ce paragraphe, l'objectif est de changer le jeu de concentrations en réactifs pour valider ou non la deuxième hypothèse émise sur la limitation de l'iode potentiel dans le volume réactionnel réduit pour expliquer l'inversion de la pente de la courbe  $DO_{353\text{ nm}} = f(\% \text{HEC})$  présentée sur la Figure IV.6 au paragraphe IV.1.4. Les concentrations des réactifs ont donc été modifiées de la manière suivante : la concentration en acide est divisée par 3 soit 1,5 mL d'acide 0,33 N injecté au lieu de 1,5 mL d'acide 1 N et les concentrations en ions iodure et iodate sont multipliées par 1,5 soit une concentration en iode potentiel égale à  $1,05 \cdot 10^{-2}$  M au lieu de  $7 \cdot 10^{-3}$  M.

| % HEC | DO (353 nm)                   |                              |
|-------|-------------------------------|------------------------------|
|       | Nouveau jeu de concentrations | Ancien jeu de concentrations |
| 0     | 0,16                          | 0,44                         |
| 0,50  | 0,28                          | 1,03                         |
| 1     | 0,17                          | 0,69                         |

Tableau IV.5 : Etude de l'influence des concentrations en réactifs sur la formation d'iode dans la cuve agitée à vitesse d'agitation fixée (100 tr/min).

Le Tableau IV.5 montre l'influence du jeu de concentrations initiales choisi sur la valeur de la densité optique obtenue. On constate que la densité optique DO mesurée à 353 nm diminue avec ce nouveau jeu de concentrations. En effet, comme on a réduit la concentration d'acide, la réaction (2) (cf. chapitre III, équation (III.1)) est davantage ralentie que la réaction (1) (cf. chapitre II, équation (II.1)) car l'ordre partiel par rapport à  $H^+$  est égal à 2 comparé à 1 pour la réaction de neutralisation (cf. chapitre III, équation (III.9)). Par conséquent, la réaction (2) devient plus lente et moins d'iode est produit. Par contre, on observe toujours que la densité optique à 1 % est plus faible que celle à 0,5 %. Finalement, au vu des résultats issus du Tableau IV.5, il n'y a pas d'impact des concentrations sur l'existence d'un maximum de densité optique et le changement de jeu de concentrations invalide donc l'hypothèse émise en début de paragraphe. L'écart de densité optique entre les pourcentages 0,5 % et 1 % en HEC est réduit en changeant les concentrations mais l'écart relatif n'est pas diminué et reste de l'ordre de 30 %.

#### **IV.5.2.4 La viscosité de la solution injectée**

Jusqu'à maintenant, dans toutes les expériences réalisées, la solution d'acide injectée restait aqueuse, c'est-à-dire qu'aucun pourcentage massique en HEC n'était ajouté. Par contre, dans ce paragraphe, la viscosité de la solution d'acide injectée est augmentée en ajoutant dans les mêmes proportions que celles dans la cuve un pourcentage massique en HEC. Les expériences sont réalisées en faisant varier le pourcentage massique en HEC de 0 % à 1 % à vitesse d'agitation fixée et égale à 100 tr/min.

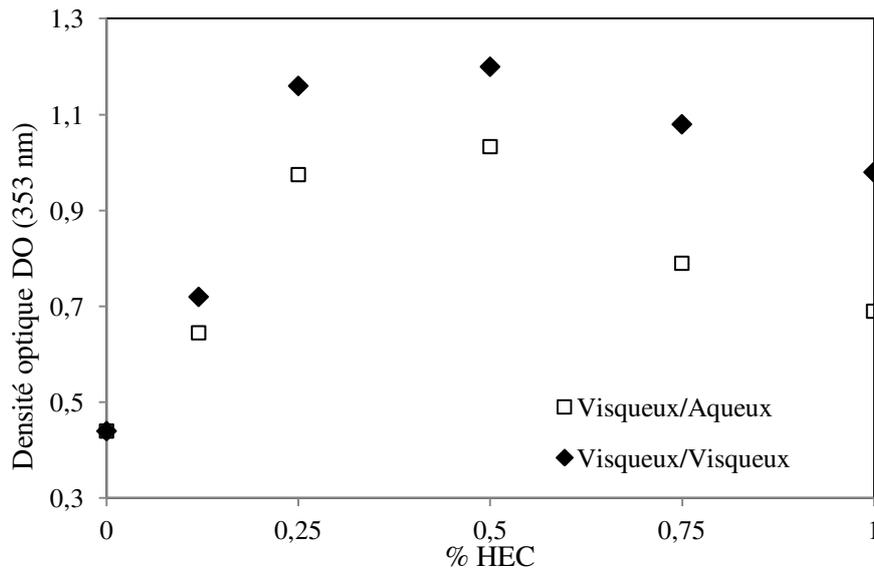


Figure IV.15 : Evolution de la densité optique à 353 nm en fonction du pourcentage massique en HEC pour une solution d'acide injectée respectivement aqueuse et visqueuse à vitesse d'agitation fixée (100 tr/min).

D'après la Figure IV.15, on observe que la densité optique mesurée à 353 nm est augmentée par rapport aux expériences réalisées en injectant une solution d'acide aqueuse. En effet, quand on injecte une solution d'acide visqueuse dans une solution visqueuse, le micromélange se fait moins facilement. Par contre, l'écart relatif est resserré entre les pourcentages massiques 0,5 % et 1 % en HEC et est égal à environ 18 % au lieu de 33 % en injectant une solution d'acide visqueuse. Malgré tout, on constate toujours que la densité optique mesurée à 353 nm, pour des pourcentages strictement supérieurs à 0,5 % en HEC, diminue par rapport à celle obtenue à 0,5 %. La différence de viscosité entre la solution injectée et la solution dans la cuve joue donc effectivement un rôle sur la qualité du micromélange mais ne permet pas d'expliquer cette inversion.

#### IV.5.2.5 La forme du mobile d'agitation

Pour montrer l'influence du type de mobile sur l'état de micromélange, deux mobiles d'agitation sont utilisés :

- une ancre hélicoïdale de diamètre égal à 87 mm, faite sur mesure.
- un ruban hélicoïdal simple, de diamètre égal à 77 mm et de hauteur égale à 98 mm, modifié pour l'application considérée.

Notre choix s'est tourné vers ces deux types de mobiles d'agitation car leur utilisation est particulièrement adaptée au milieu visqueux considéré dans notre étude. En effet, quand le milieu est rhéofluidifiant et légèrement viscoélastique comme les solutions HEC-eau, il est impératif d'opérer avec des mobiles d'agitation capables de promouvoir un mouvement de circulation du fluide dans l'ensemble du volume de la cuve. Plus le fluide est visqueux, plus il est nécessaire de choisir un mobile d'agitation de grande surface de manière à éviter l'existence de zones mortes (Bertrand, 1983). De ce fait, en règle générale, les mobiles d'agitation les plus adaptés sont ceux dits de proximité comme les ancres, les barrières, le ruban hélicoïdal et la vis d'Archimède ou les deux derniers couplés, car dans ce cas, l'enveloppe balayée par le mobile d'agitation correspond à une grande fraction du milieu agité (Delaplace et Guérin, 2006). Les deux mobiles d'agitation choisis sont représentés sur la Figure IV.16. Dans la plupart des expériences qui ont été réalisées, le mobile d'agitation utilisé est l'ancre hélicoïdale située à droite sur la Figure IV.16. Celui-ci a été conçu sur mesure pour satisfaire au mieux les contraintes expérimentales évoquées au paragraphe II.4.1. du chapitre II. Du fait de sa conception, l'ancre hélicoïdale crée à la fois un mouvement tangentiel avec un effet raclant aux parois due à l'ancre et un mouvement axial avec un effet de pompage due à l'hélicoïde dans la cuve agitée. Quant au ruban hélicoïdal, il occupe toute la hauteur de la cuve et le mouvement qu'il transmet au fluide est essentiellement axial. Par contre, il a été modifié, comme on peut le remarquer à gauche sur la Figure IV.16, pour que la sonde plongeante à transmission UV-Visible ainsi que le tube d'injection puissent être placés au centre comme dans le cas de l'ancre hélicoïdale. Il faut également noter que la hauteur d'injection dans le cas de l'ancre hélicoïdal et du ruban hélicoïdal n'est pas exactement la même, du fait que la géométrie du ruban impose d'injecter à environ 2 cm plus haut dans la cuve agitée que pour l'ancre.



Figure IV.16 : Photographies des deux mobiles d'agitation utilisés avec le ruban hélicoïdal à gauche et l'ancre hélicoïdale à droite.

Comme on peut le constater sur la Figure IV.17, qui représente l'évolution de la densité optique mesurée à 353 nm, caractéristique de la formation d'iode, en fonction du pourcentage massique en HEC pour les deux mobiles d'agitation utilisés à vitesse d'agitation fixée et égale à 100 tr/min, le ruban hélicoïdal donne quasiment les mêmes résultats que l'ancre hélicoïdale sauf pour 0,75 % et 1 % en HEC où on forme plus d'iode qu'avant. Mais on observe toujours la diminution à partir de 0,5 % en HEC. Le choix du mobile d'agitation ne permet pas non plus d'expliquer cette inversion. Il s'agira néanmoins au paragraphe IV.6 de comparer les deux mobiles d'agitation en termes d'efficacité de macromélange pour comprendre si l'augmentation de la densité optique mesurée à 0,75 % et 1 % dans le cas du ruban hélicoïdal est due à un moins bon micromélange que dans le cas de l'ancre hélicoïdale ou si cela est dû à un problème de macromélange.

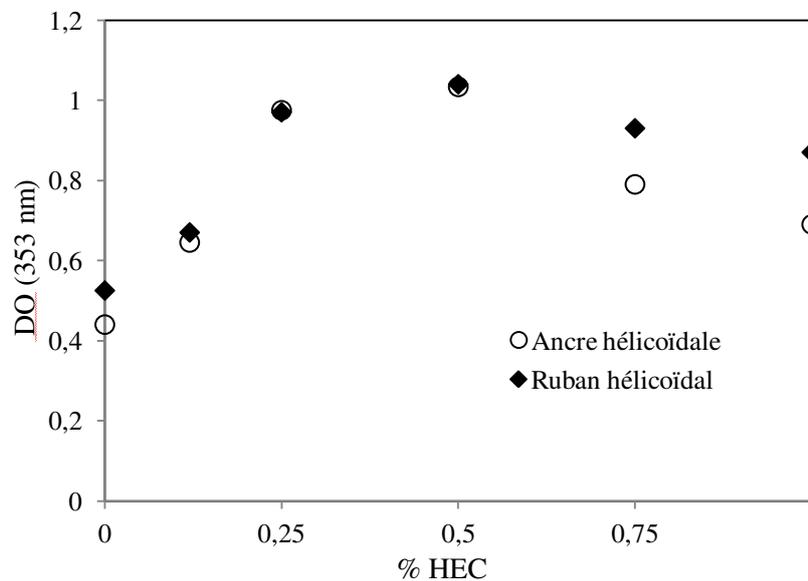


Figure IV.17 : Evolution de la densité optique à 353 nm en fonction du pourcentage massique en HEC pour les deux mobiles d'agitation utilisés à vitesse d'agitation fixée (100 tr/min).

De plus, des clichés pris lors d'expériences de micromélange montrent également une différence lors de la formation du filet d'iode entre les solutions à 0,5 % et à 1 % sur les Figures IV.18 et 19. En fait, on observe que pour les deux mobiles, l'injection d'acide dans la solution à 0,5 % en HEC, contenue dans la cuve, entraîne la formation d'un filet épais d'iode tandis que pour un pourcentage en HEC de 1 %, on remarque que le filet d'iode est beaucoup

plus fin et plus diffus dans la solution et qu'il est situé au milieu de la cuve agitée. Ceci est en lien direct avec les différents résultats de densités optiques obtenues.



HEC 0,5 %

HEC 1 %

Figure IV.18 : Etat du micromélange après un temps d'injection d'acide de 50 secondes pour HEC 0,5 et 1 % avec l'ancre hélicoïdale, à  $100 \text{ tr.min}^{-1}$ .



HEC 0,5 %

HEC 1 %

Figure IV.19 : Etat du micromélange après un temps d'injection d'acide de 50 secondes pour HEC 0,5 et 1 % avec le ruban hélicoïdal, à  $100 \text{ tr.min}^{-1}$ .

Pour conclure cette étude, aucun des tests réalisés n'ayant permis de valider les « causes potentielles » énoncées au paragraphe IV.5.1, l'idée est donc, dans le paragraphe suivant, de mettre en évidence l'existence de macro-hétérogénéités dans la cuve, certainement dues à la forte viscosité du milieu mais aussi au caractère rhéofluidifiant et peut-être à une mauvaise efficacité de mélange du mobile d'agitation choisi. En effet, pour l'instant, on ne peut pas écarter l'idée selon laquelle ces macro-hétérogénéités, formulées comme « cause potentielle » au paragraphe IV.5.1 pourraient être à l'origine de la chute de densité optique mesurée à 353 nm lors des expériences de caractérisation du micromélange à partir de 0,5 % sans réaliser au préalable une caractérisation du macromélange dans la cuve agitée en milieu visqueux.

## **IV.6 RESULTATS EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION DU MACROMELANGE DANS LA CUVE AGITEE EN MILIEU VISQUEUX**

Ce paragraphe est consacré à l'application de deux méthodes de mesure du macromélange dans la cuve agitée en milieu visqueux : la méthode de décoloration et la méthode LIF déjà introduites dans le chapitre I au paragraphe I.1.1.2. En effet, des expériences de visualisation du macromélange ont été réalisées et sont ici présentées pour rendre compte du macromélange à différents pourcentages massiques en HEC dans la cuve agitée et pour les deux mobiles d'agitation utilisés dans l'étude.

### **IV.6.1 APPLICATION DE LA METHODE DE DECOLORATION**

#### **IV.6.1.1 Principe**

La méthode de décoloration décrite par Cabaret et al. (2007) est basée sur une réaction acido-basique rapide dont l'avancement peut être suivi visuellement par la présence d'un indicateur coloré qui change de couleur selon le pH de la solution. L'indicateur coloré utilisé est ici le violet de bromocrésol qui passe du violet en milieu basique au jaune en milieu acide. Le choix de l'indicateur se fait par rapport à la zone de virage de ce dernier et du pH des solutions initiales et finales. On introduit localement une certaine quantité d'acide puis on visualise le changement de couleur de la solution. Un ratio molaire acide/base supérieur à 2 permet d'avoir accès au temps de macromélange. La méthode de décoloration permet d'observer où se situent les zones mal mélangées ou ségrégées et celles bien mélangées.

#### **IV.6.1.2 Protocole expérimental**

Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions que celles du micromélange, c'est-à-dire que le temps d'injection et le volume de la solution à injecter restent identiques par rapport aux conditions de micromélange (180 s et 1,5 mL). Deux pourcentages massiques différents en HEC (0,5 % et 1 %) sont testés et une seule vitesse d'agitation est choisie égale à 100 tr/min. Deux solutions sont préparées : une solution  $S_1$  visqueuse (avec du HEC), basique contenant du violet de bromocrésol (solution violette), de 740 mL dans laquelle sont injectés en 180 secondes 1,5 mL d'une solution  $S_2$  d'acide chlorhydrique en excès (5N). Au fur et à mesure que l'acide est injecté dans la cuve, la solution devient de plus en plus acide parce que

l'acide entre au contact de la base, ce qui se traduit par un changement de couleur du milieu réactionnel virant du violet au jaune par la présence de l'indicateur coloré.

#### IV.6.1.3 Visualisation du mélange et interprétation des résultats

Afin de montrer visuellement le processus de macromélange, des clichés de l'évolution du mélange ont été pris à des temps donnés pour deux mobiles utilisés avec deux pourcentages massiques en HEC différents. On peut ainsi mettre en évidence les différences entre les deux mobiles et l'influence du pourcentage en HEC sur le mélange (cf. Figures IV.20-23).

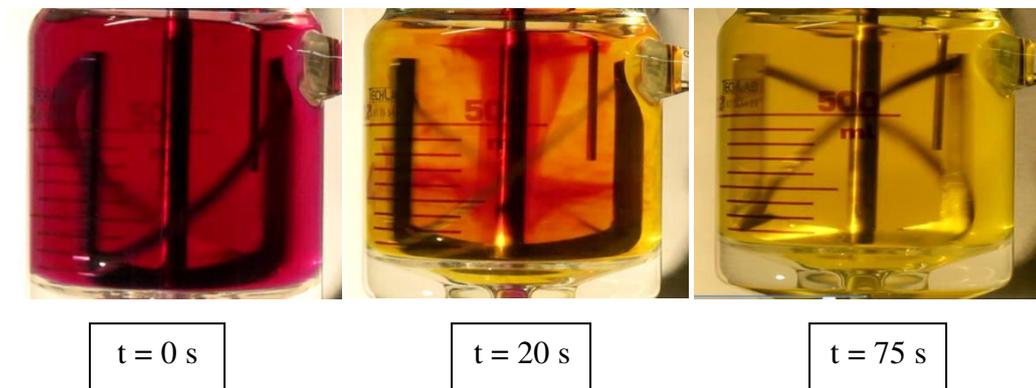


Figure IV.20 : Photographies représentant l'évolution du macromélange dans la cuve agitée par l'ancre hélicoïdale pour une solution HEC-eau à 0,5 %.

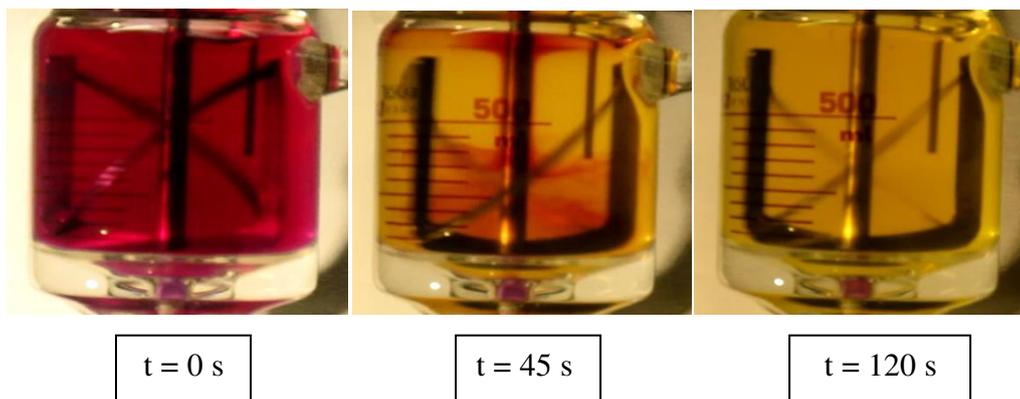


Figure IV.21 : Photographies représentant l'évolution du macromélange dans la cuve agitée par l'ancre hélicoïdale pour une solution HEC-eau à 1 %.

Avec l'ancre hélicoïdale, on observe que le mélange ne se fait pas de la même manière selon la viscosité du milieu. Effectivement, dans un milieu avec un pourcentage massique de 0,5 %

en HEC, le mélange se fait rapidement dans tout le volume de la cuve (Figure IV.20), tandis qu'à 1 %, le mélange, au départ, ne se produit que sur la moitié de la cuve au niveau du point d'injection, correspondant donc à la partie haute de la cuve (Figure IV.21). Cependant, avant la fin de l'injection, on remarque que la cuve est totalement homogène (à 75 secondes environ pour 0,5 % et 120 secondes pour 1% en HEC). Dans ces conditions, il n'y a donc pas a priori de limitation par le macromélange quand on injecte 1,5 mL d'acide pendant 180 s dans la cuve aussi bien à 0,5 % qu'à 1 % en HEC.

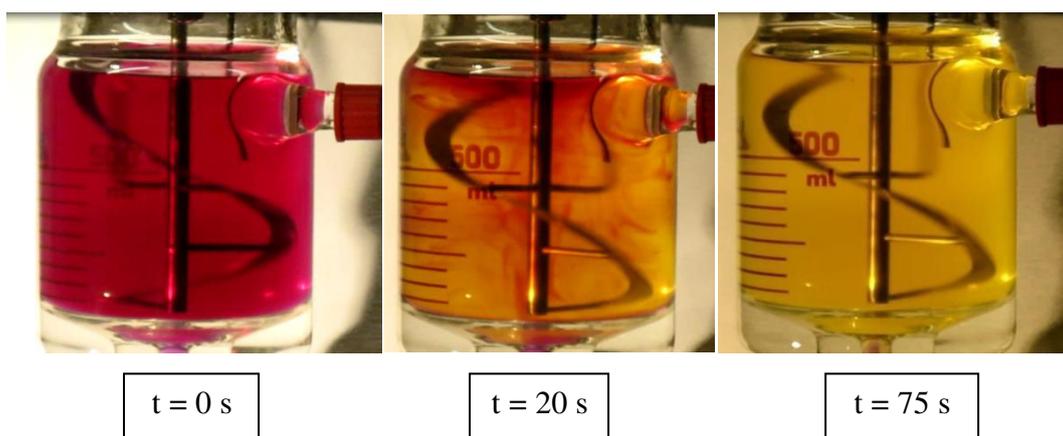
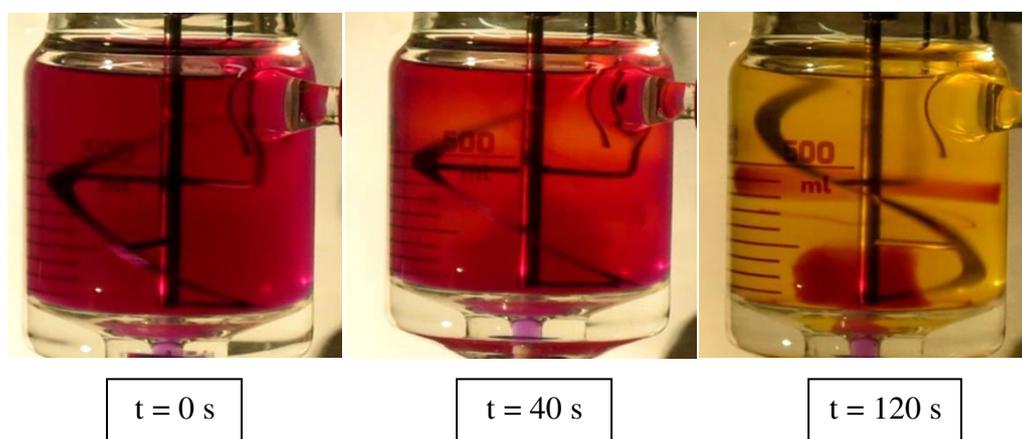


Figure IV.22 : Photographies représentant l'évolution du macromélange dans la cuve agitée par le ruban hélicoïdal pour une solution HEC-eau à 0,5 %.





$t = 390 \text{ s}$

Figure IV.23 : Photographies représentant l'évolution du macromélange dans la cuve agitée par le ruban hélicoïdal pour une solution HEC-eau à 1 %.

D'après les Figures IV.22 et IV.23, pour le ruban hélicoïdal, on observe également que le mélange ne se fait pas de la même manière suivant la viscosité du milieu. Le mélange à 0,5 % en HEC est rapide et homogène dans tout le volume de la cuve, alors que pour une solution contenant 1 % en HEC, le mélange est un peu plus long qu'avec l'ancre hélicoïdale. Mais, on remarque qu'avec le ruban hélicoïdal, des zones ségréguées persistent sur le bas du mobile et au milieu. Ces zones non mélangées sont très longues à disparaître (plus de 390 secondes), c'est-à-dire qu'à la fin de l'injection d'acide, la solution n'est toujours pas homogénéisée contrairement au cas de l'ancre hélicoïdale. Ainsi, le ruban hélicoïdal macromélange moins efficacement que l'ancre hélicoïdale à 1 % en HEC, puisque le temps de macromélange à 1 % en HEC est largement plus long pour le ruban hélicoïdal. Ceci peut expliquer pourquoi, à 1 % en HEC, la valeur de la densité optique obtenue est plus grande dans le cas du ruban hélicoïdal (cf. Figure IV.17 au paragraphe IV.4.7). En effet, comme l'état de macromélange n'est pas établi, il existe localement des surconcentrations d'acide, qui ne sont pas dues à un mauvais micromélange et qui induisent une formation plus importante d'iode. Par contre, pour la solution à 0,5 % en HEC, le temps de macromélange pour les deux mobiles d'agitation est similaire.

## IV.6.2 APPLICATION DE LA METHODE LIF

### IV.6.2.1 Principe

La fluorescence induite par laser (LIF en anglais) consiste en l'émission spontanée de photons par les molécules d'un traceur, suite à l'absorption d'un rayonnement laser accordé

sur une transition de l'espèce sondée (Houcine et al., 1996). Plus précisément, pour les écoulements liquides, un colorant fluorescent de concentration donnée est mis en solution dans l'un d'entre eux. On éclaire ensuite l'écoulement par un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda_0$  voisine du maximum d'absorption du colorant. La lumière réémise par fluorescence dans toutes les directions correspond à des longueurs d'onde supérieures à  $\lambda_f$  (Petit et al., 2012). Le principe Franck-Condon, illustrant le décalage en longueur d'onde des intensités d'absorption et de fluorescence, permet dans la pratique, de séparer le rayonnement excitateur du rayonnement réémis. Un traceur fluorescent comme la rhodamine B est couramment utilisé pour absorber la lumière du laser et la réémettre vers un collecteur.

#### **IV.6.2.2 Protocole expérimental**

Un traceur fluorescent, la rhodamine, est injecté au même endroit que l'acide lors des expériences de micromélange et pendant la même durée c'est-à-dire 180 secondes dans une solution HEC-eau à différents pourcentages en HEC. Les essais réalisés sont filmés avec une caméra Phantom® rapide sur laquelle un filtre a été placé d'afin d'empêcher la lumière provenant du laser de pénétrer dans l'objectif et de laisser seulement passer celle émise par la rhodamine. Le laser émettant une forte intensité lumineuse, il est préférable de recouvrir l'ancre hélicoïdale d'une couche de peinture noire afin d'éviter toute réflexion directe pouvant endommager les cellules de l'appareil. Enfin, on doit s'assurer que la concentration en rhodamine dans la cuve après injection est bien comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  M. En effet, l'utilisation de niveaux de concentration très faibles permet de rendre négligeable les phénomènes d'absorption du faisceau laser incident. Dans ce cas, on peut considérer que l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle à la concentration locale en rhodamine (Delconte, 2009). Lors des expériences de LIF, le moteur d'agitation utilisé est le rhéomètre RM 200 Rheomat® comme dans les expériences de caractérisation du micromélange. Par contre, on n'utilise pas la cuve agitée en verre, mais une cuve cylindrique en plexiglas fabriquée sur mesure avec les mêmes dimensions placée dans une autre cuve à base carrée remplie d'eau, ceci dans le but de minimiser les distorsions optiques dues à la circularité de la paroi pour ce qui est de la prise d'image.

### IV.6.2.3 Visualisation du mélange par la méthode LIF

Les expériences ont été réalisées pour quatre pourcentages massiques en HEC : 0; 0,12; 0,5 et 1 %. D'après la Figure IV.24, on observe une nette différence de mélange entre les pourcentages en HEC à 100 tr/min. En effet, dans l'eau et à 0,12 %, la solution est uniforme alors qu'à 0,5% et 1%, on peut distinguer deux zones dans la cuve. Ces comportements différents observés pourraient s'expliquer par un changement de régime d'écoulement. En effet, le nombre de Reynolds valant 12615 et 4205 pour les solutions HEC-eau peu visqueuses (eau et 0,12 %) et respectivement 252 et 37 pour les solutions plus visqueuses (0,5 % et 1 %), on passe du régime turbulent au régime intermédiaire voire laminaire. Ainsi, comme on l'a montré sur la Figure IV.2 au paragraphe IV.3.1, le mobile se comporte différemment en fonction du régime d'écoulement. De plus, d'après les séquences d'images observées sur les Figures V.25 et 26, on peut voir également que pour 0,5 %, il s'agit de zones de recirculation et qu'au bout de 70 s, la cuve semble parfaitement mélangée. Contrairement à 0,5 %, pour 1%, la partie haute de la cuve est uniquement mélangée et on visualise une zone morte dans la partie basse de la cuve qui perturbe encore au bout de 80 s. En fait, la localisation du point d'injection sépare les deux parties respectivement haute et basse de la cuve.

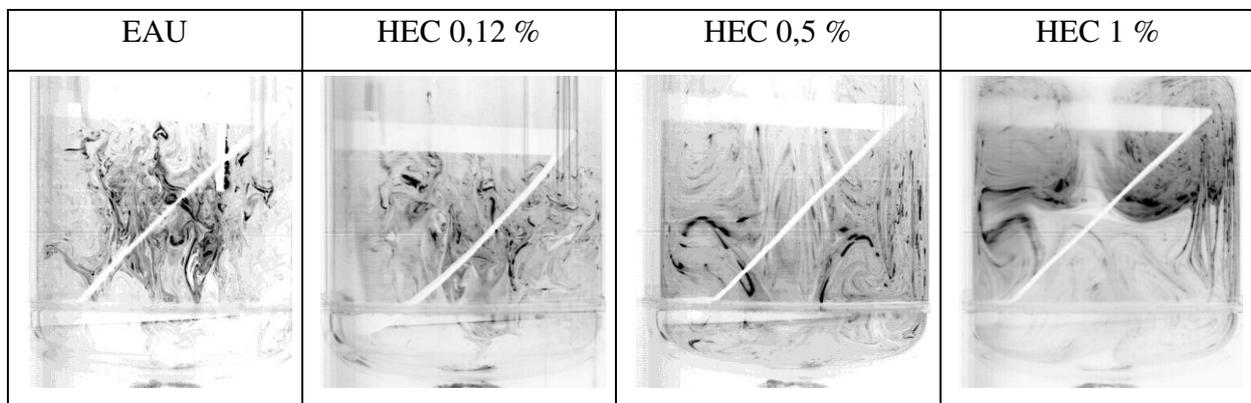


Figure IV.24 : Visualisation du mélange par la méthode LIF pour différents pourcentages en HEC à 100 tr/min et 10 s après le début de l'injection (*Inversion des couleurs*).

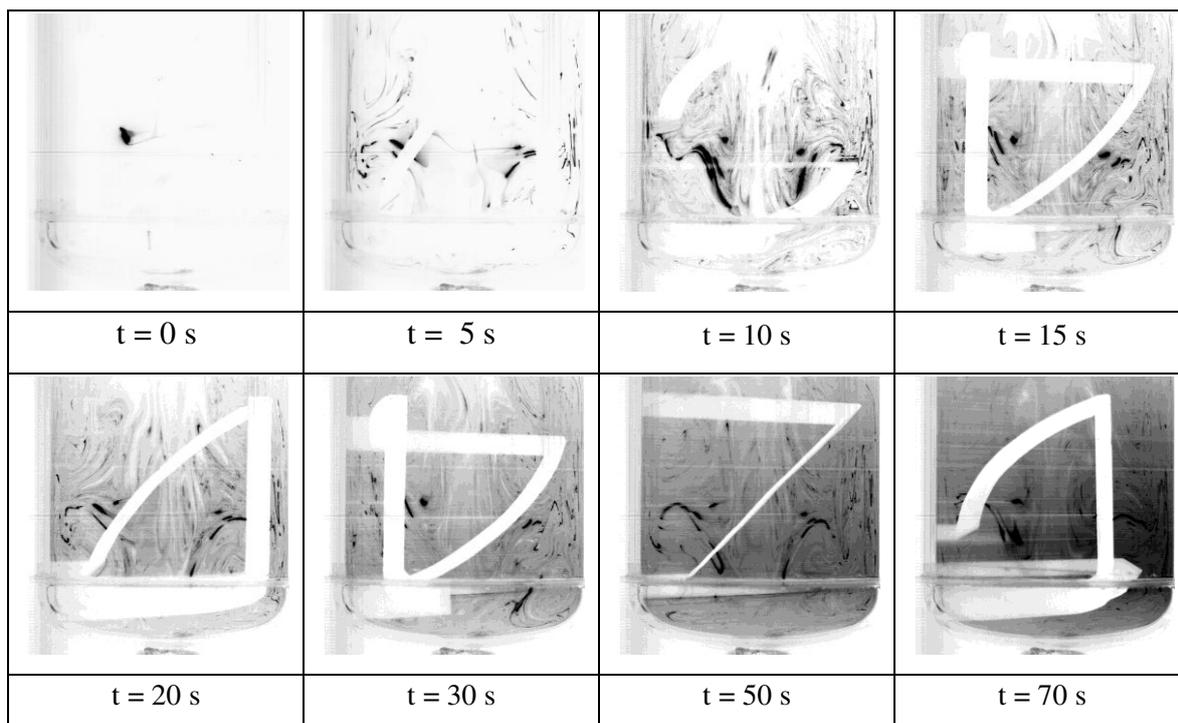


Figure IV.25 : Séquence d'images obtenues par la méthode LIF pour HEC 0,5 % à 100 tr/min  
(Inversion des couleurs).

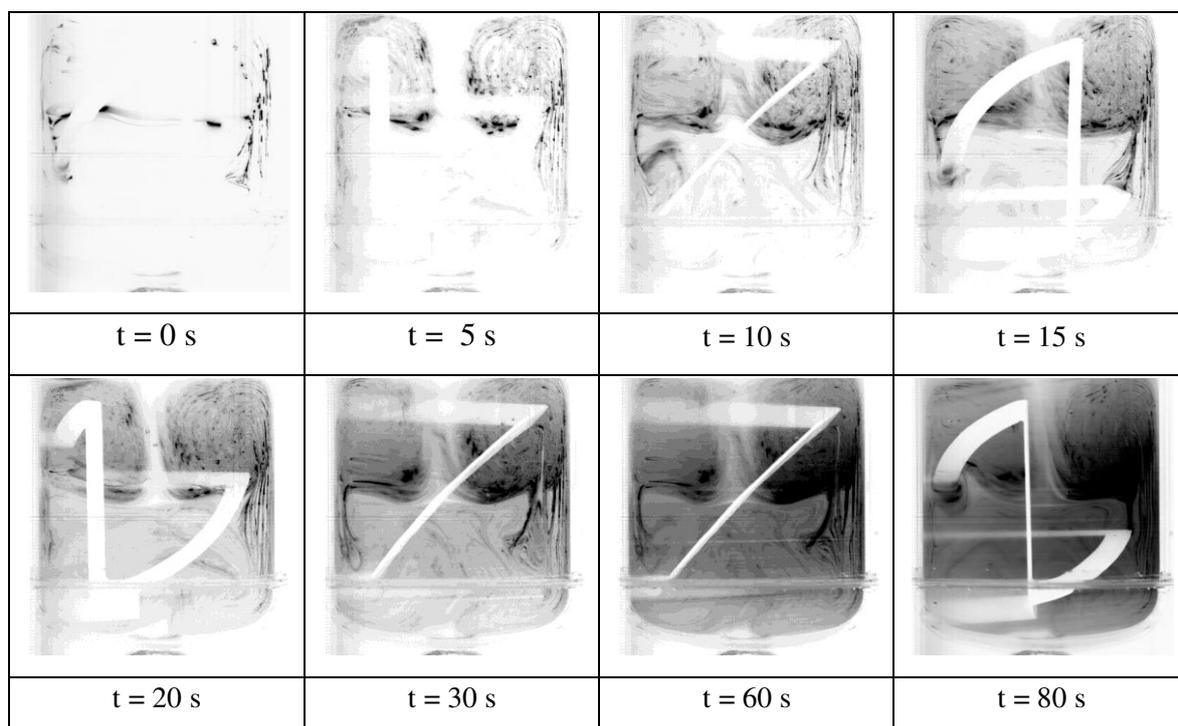


Figure IV.26 : Séquence d'images obtenues par la méthode LIF pour HEC 1 % à 100 tr/min  
(Inversion des couleurs).

#### IV.6.2.4 Analyse des images obtenues par la méthode LIF

Deux zones représentatives de ce qui se passe dans la cuve ont été choisies : au niveau du point d'injection (zone 1) et dans la partie basse de la cuve (zone 2) comme cela est illustré sur la Figure IV.27. L'idée est de « mesurer » l'intensité lumineuse moyenne de ces zones de pixels (20x20 soit 400 pixels) au cours du temps pour les différents pourcentages massiques en HEC. Pour ce faire, les images sont converties en matrices de pixels et les valeurs obtenues correspondent aux nuances de gris.

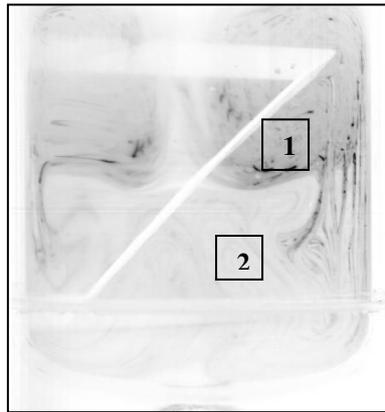


Figure IV.27 : Localisation des deux zones de pixels choisies pour le traitement des données.

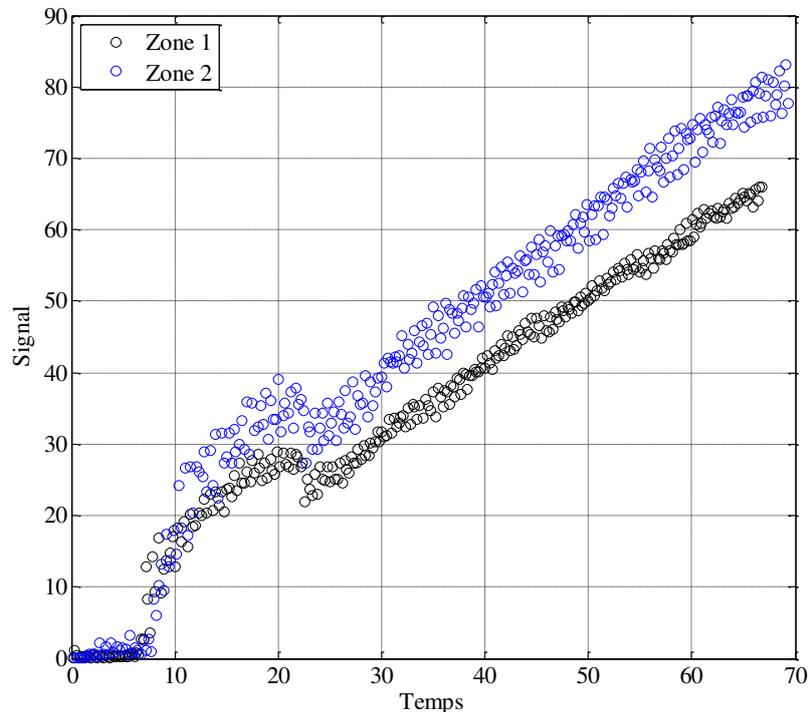


Figure IV.28 : Evolution de l'intensité lumineuse moyenne sur deux zones différentes de 400 pixels au cours du temps exprimé en secondes pour HEC 0,5 % à 100 tr/min.

En l'absence d'une procédure fiable d'étalonnage, on s'intéresse ici plus à la forme générale des courbes qu'à la valeur précise du signal. D'après la Figure IV.28, on observe quasiment aucune différence entre les deux zones de pixels distinctes pour HEC 0,5 % et on constate notamment que le signal correspondant à l'intensité lumineuse moyenne sur une zone de 400 pixels varie presque linéairement au cours du temps, ce qui confirme le fait que la cuve se comporte comme un réacteur parfaitement agité fermé (RPA) répondant à une injection continue de traceur. Par contre, la déviation du signal par rapport à la linéarité, observée entre 10 et 20 s dans les deux zones de pixels pourrait être expliquée par un réglage automatique du contraste effectué par la caméra rapide pour améliorer le contraste au cours des différents essais. Ainsi, le mélange semble uniforme partout comme on a pu déjà l'observer sur la Figure IV.25.

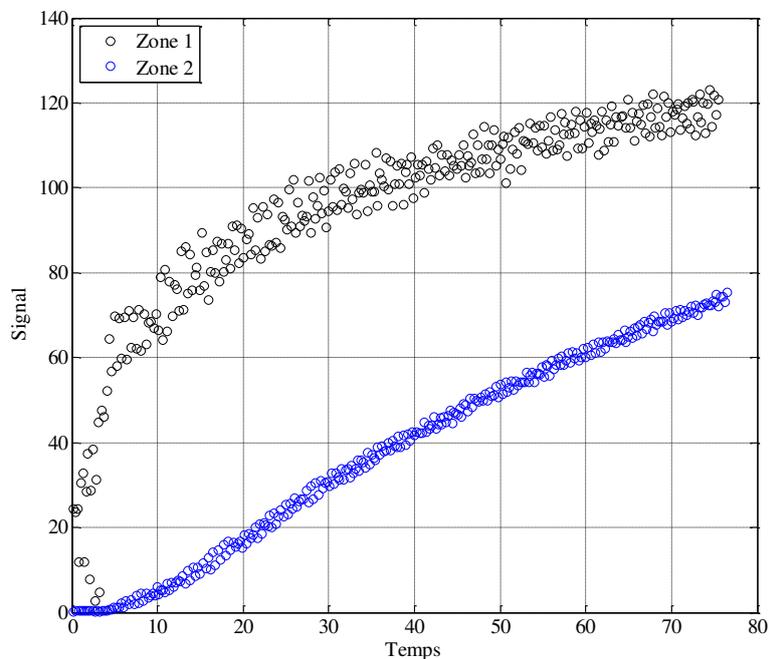


Figure IV.29 : Evolution de l'intensité lumineuse moyenne sur deux zones différentes de 400 pixels au cours du temps exprimé en secondes pour HEC 1 % à 100 tr/min.

A partir de la Figure IV.29 réalisée à haute viscosité (300 mPa.s), on remarque que la zone 2 ne se comporte pas de la même manière que la zone 1 pour HEC 1 %. Cette dernière semble notamment sur-concentrée plus rapidement que la zone 2 d'après la forme de la courbe sur la Figure IV.29. En effet, ceci peut s'expliquer par le fait que la zone 1 se situant au niveau du point d'injection comparé à la zone 2, la rhodamine se concentre donc très rapidement là où elle a été injectée faute d'un macromélange efficace dans toute la cuve, comme on a déjà pu le

visualiser sur la Figure IV.26 avec les différentes nuances de gris. La cuve n'est donc pas parfaitement mélangée comme à 0,5 % et deux parties respectivement haute et basse peuvent être distinguées dans la cuve d'après la Figure IV.26.

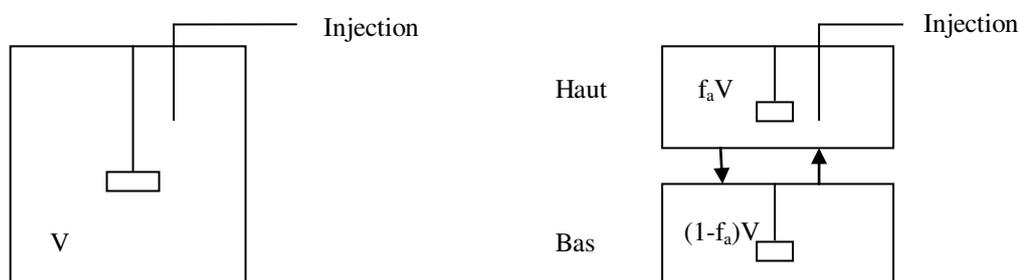


Figure IV.30 : Schéma du modèle de réacteur parfaitement agité dans tout le volume à gauche et de celui à deux zones avec échange à droite.

On pourrait ainsi envisager que la cuve se comporte comme un réacteur à 2 zones avec échange comme schématisé sur la Figure IV.30, où  $f_a$  correspond à la fraction de volume associé au volume haut. A partir des différentes expériences réalisées, l'existence de macro-hétérogénéités a été mise en évidence dans le cas des solutions HEC-eau à 1 %. Ce résultat conduit à émettre deux nouvelles hypothèses d'interprétation des résultats de caractérisation du micromélange obtenus sur la Figure IV.6.

Premièrement, l'existence de ces macro-hétérogénéités pourrait ainsi donner lieu à une forte hétérogénéité de la puissance locale dissipée dans le milieu. L'essentiel de la puissance mécanique pourrait ainsi être dissipée dans le volume haut et seule une faible partie dans le volume bas, ce qui pourrait conduire à un meilleur micromélange et donc à une baisse de la densité optique mesurée à 353 nm comparée à celle à 0,5 %.

Deuxièmement, les réactions de caractérisation du micromélange auraient uniquement lieu dans un volume réduit situé dans la partie haute du réacteur (Figure IV.30) par rapport au volume total de liquide dans la cuve. Dans ce cas, les ions triiodure ainsi formés dans ce volume réduit se dilueraient ensuite dans tout le volume et subiraient dans le même temps un déplacement d'équilibre de la réaction (3) dû à la dilution. Il serait donc possible que pour HEC 1%, on forme effectivement plus d'iode comparé à HEC 0,5 % mais dans ce cas, le volume réactionnel ne serait pas le même donc les résultats de densité optique obtenus dans tout le volume ne pourraient pas être comparés entre HEC 0,5 % et 1 %. En outre, on pourrait même imaginer que le volume réactionnel « réel » n'est pas le même entre HEC 0,75 % et 1 % et qu'en l'occurrence, il diminue en fonction du pourcentage massique en HEC à partir de

0,5% à cause de l'existence de ces macro-hétérogénéités. Par contre, dans le cas des solutions HEC-eau de pourcentage massique en HEC inférieurs à 0,5 %, on peut affirmer que les réactions de micromélange ont lieu dans tout le volume car aucune macro-hétérogénéité n'a été mise en évidence avec les expériences réalisées par la méthode LIF. Malheureusement, aucune conclusion ne peut être tirée quant à la valeur réelle du volume réactionnel pour HEC 0,75 % et 1 %. Il s'agit seulement d'une interprétation qualitative possible de l'inversion de la pente de la courbe  $DO_{353\text{ nm}}=f(\%HEC)$  obtenue expérimentalement. Pour approfondir cette interprétation de manière quantitative et ainsi estimer le volume réactionnel « réel », les processus de macromélange devraient être pris en compte et quantifiés dans un modèle de réacteur (cf. Figure IV.30).

#### IV.4 CONCLUSION

L'ajout d'HEC nous a permis d'étudier le micromélange en milieu visqueux jusqu'à des viscosités de l'ordre de 300 mPa.s. Malgré certains résultats inattendus et difficiles à interpréter, les différentes expériences réalisées dans une cuve agitée nous ont montré l'influence de la viscosité ainsi que des conditions hydrodynamiques sur le micromélange. En particulier, au fur et à mesure que la viscosité de la solution contenue dans la cuve croît, les résultats montrent un accroissement de la quantité d'iode formée, ce qui signifie que le milieu devient de plus en plus ségrégué et donc que le micromélange est moins efficace. Ceci a été montré et est valable uniquement pour des pourcentages massiques en HEC inférieurs à 0,5%. Par contre, au-delà de 0,5 %, la quantité d'iode formée diminue même si la viscosité de la solution continue d'augmenter. Dans ce chapitre, différentes « causes potentielles » ont été formulées en vue d'expliquer ce phénomène et les tests correspondants à leur validation ont été réalisés mais le phénomène observé demeure, malgré tout, inexplicable jusqu'à présent. Même si l'existence de macro-hétérogénéités a été mise en évidence par la méthode LIF pour la solution HEC-eau à 1 % comparée à celle à 0,5 %, nous n'avons pas pu prouver qu'il s'agissait de la cause à l'origine de la chute de densité optique mesurée à 353 nm à partir de 0,5 % en HEC, car nous manquons d'informations précises sur ces macro-hétérogénéités. Dans le chapitre V suivant, nous allons donc étudier si ce phénomène serait lié à une interaction des espèces iodées avec l'HEC non détectée auparavant.

## IV.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aït-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A.-S., Bousmina, M., 2002. Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy. *Can. J. Chem. Eng.* 80, 1166–1174.
- Bertrand, J., 1983. Agitation de fluides visqueux. Cas de mobiles à pales, d'ancres et de barrières. (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), Toulouse.
- Bird, R.B., Armstrong, R., Hassager, O., 1987. Dynamics of Polymeric Liquids, Fluid Mechanics, Volume 1. John Wiley and Sons, New York.
- Bousmina, M., Aït-Kadi, A., 1999. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *J. Rheol.* 43, 415–433.
- Cabaret, F., Bonnot, S., Fradette, L., Tanguy, P.A., 2007. Mixing Time Analysis Using Colorimetric Methods and Image Processing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5032–5042.
- Choplin, L., Marchal, P., 2007. La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits. *Rhéologie* 12, 9–18.
- Cochard, I., 2000. Etude de l'influence du mélange dans les procédés d'homo-et de copolymérisation du méthacrylate de méthyle par voie anionique. Application aux réacteurs à jets. (Thèse de doctorat). Nancy.
- Delaplace, G., Guérin, R., 2006. Mélange de produits pâteux-Caractéristiques d'un système agité. *Techniques de l'ingénieur F 3350*, 4.
- Delconte, A., 2009. Fluorescence induite par laser multibande appliquée à la mesure de température dans les milieux complexes (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy.
- Fardin, M.-A., 2012. Des bandes de cisaillement à la turbulence viscoélastique: une étude en rhéologie. Université Paris Diderot, Paris.
- Glycerine Producers' Association, 1963. Physical properties of glycerine and its solutions. Glycerine Producers' Association, New York.
- Groisman, A., Steinberg, V., 2000. Elastic turbulence in a polymer solution. *Nature* 405, 53–55.
- Groisman, A., Steinberg, V., 2001. Efficient mixing at low Reynolds numbers using polymer additives. *Nature* 410, 905–908.
- Grossiord, J.-L., Ponton, A., 2014. La mesure en Rhéologie: des avancées récentes aux perspectives. EDP Sciences, Paris.
- Guichardon, P., 1996. Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate : application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide (Thèse de doctorat). Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy.
- Houcine, I., Vivier, H., Plasari, E., David, R., Villiermaux, J., 1996. Planar laser induced fluorescence technique for measurements of concentration fields in continuous stirred tank reactors. *Exp. Fluids* 22, 95–102.
- James, D.F., 2009. Boger Fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 41, 129–142.
- Metzner, A.B., Otto, R.E., 1957. Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChE J.* 3, 3–10.
- Petit, L., Hulin, J.-P., Guyon, E., 2012. Hydrodynamique physique 3e édition. EDP Sciences, Paris.
- Raynal, F., Gence, J.N., 1997. Energy saving in chaotic laminar mixing. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 40, 3267–3273.
- Roustan, M., Pharamond, J.-C., Line, A., 2012. Agitation. Mélange-Concepts théoriques de base. *Techniques de l'ingénieur J 3800*, 6.

Traore, B., Castelain, C., Burghelea, T., 2013. Efficient heat transfer in a regime of elastic turbulence. 21ème Congrès Français de Mécanique du 26 au 30 août 2013, Bordeaux.

Xuereb, C., Poux, M., Bertrand, J., 2006. Agitation et mélange en industrie des procédés. Dunod. ed., Paris.



## **CHAPITRE V ETUDE DE L'INTERACTION DES ESPECES IODEES AVEC L'HEC**



## **V.1 INTRODUCTION**

Au chapitre IV, des hypothèses ont été émises pour comprendre pourquoi à partir de 0,5 % en masse d'HEC, la densité optique mesurée à 353 nm, caractéristique de la formation d'iode, diminue quand la viscosité augmente alors qu'on s'attend à ce qu'elle continue d'augmenter à cause d'un mauvais micromélange. On parle dans ce cas d'inversion de la pente de la courbe représentant la densité optique à 353 nm en fonction du pourcentage massique en HEC. Il s'agit dans ce chapitre V d'étudier si ce phénomène inattendu serait lié à une interaction possible des espèces iodées avec l'HEC non détectées auparavant qui pourrait se traduire d'une part par la formation de complexes iode/HEC et d'autre part par l'existence d'une éventuelle réaction parasite entre l'iode et l'HEC.

## **V.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES IODE/POLYMERE**

Pour la revue bibliographique, nous allons tout d'abord présenter des généralités sur les complexes iode/polymère puis nous focaliserons notre étude au cas des complexes entre l'iode et un polymère à base de cellulose puisque l'hydroxyéthylcellulose (HEC), utilisé comme agent viscosifiant dans notre étude, en est un. Enfin, nous nous intéresserons aussi à l'existence de complexe entre l'iode et le polyéthylène glycol (PEG) ou poly(oxyde d'éthylène) (PEO) puisque l'hydroxyéthylcellulose possède des groupements  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  sur les unités d'anhydroglucose de la cellulose.

### **V.2.1 GENERALITES SUR LA FORMATION DES COMPLEXES IODE/POLYMERE**

On introduit la notion d'iodophore pour décrire les molécules organiques ou polymères capables de former un complexe avec l'iode moléculaire. En effet, l'iode, en tant qu'acide de Lewis doux, peut, par exemple, réagir avec les motifs des polymères ayant des sites d'une certaine densité électronique comme les polysaccharides ce qui conduit à la formation de complexes par transfert de charge (C.T.C.). On peut supposer que ces complexes donneur-accepteur se forment entre l'iode moléculaire  $\text{I}_2$ , qui joue le rôle d'accepteur et les molécules iodophores, qui possèdent des groupes fonctionnels de l'oxygène comme des acides carboxyliques, des esters, des cétones, des éthers et des amides. A cause d'un arrangement

spatial des molécules de polymères dissoutes (Horn et Ditter, 1984), les molécules iodophores sont donc capables d'entourer l'iode libre à la manière d'un clathrate (Gottardi, 1985) et de le retirer des réactions d'équilibre (V.1-3) correspondant aux réactions de complexation simplifiées comme suit (Gottardi, 2001) :



où R, désigne les régions structurales de la molécule iodophore capable de former les complexes.

En guise d'illustration, on peut citer deux exemples de complexes iode/polymère couramment utilisés. Il s'agit, d'une part, du complexe entre l'iode et l'amidon de couleur caractéristique bleu-violet qui est le plus vieux complexe naturel iode/polymère connu à ce jour. Cette couleur est due à la formation d'un complexe par transfert de charge (C.T.C) entre les ions triiodure et l'amidon. Ce complexe résulte plus exactement de l'inclusion des ions triiodure dans les fractions de chaînes linéaires de l' $\alpha$ -amylose contenue dans l'amidon, qui forme une hélice. Le clathrate ainsi formé, présente une bande caractéristique d'absorption à 620 nm (Yu et al., 1996). Il est notamment utilisé en iodométrie pour détecter le point d'équivalence (Burgot, 2012). D'autre part, il s'agit du complexe composé d'iode et de poly(vinylpyrrolidone) (PVP) (Naorem et Singh, 2007). Celui-ci résulte d'une interaction entre l'iode et l'oxygène du groupe carbonyle de la fonction amide contenue dans le cycle pyrrolidone. La povidone iodée ainsi nommée, est employée dans la pharmacopée comme antiseptique topique et antifongique et est commercialisée, notamment en France, sous le nom de Bétadine®.

## **V.2.2 APPLICATION MEDICALE DE LA FORMATION DES COMPLEXES IODE/POLYMERE**

Une des premières préparations d'iode antiseptiques a été la solution de Lugol (Hugo, 1991) pour être utilisée dans les soins des plaies. Elle a été développée en 1829 par J.G.A. Lugol, un médecin français (Lugol, 1829). La solution de Lugol est une solution aqueuse contenant de l'iode (5 %) et de l'iodure de potassium (10 %), la présence d'iodure de potassium conduisant

à la formation des ions triiodure améliore la solubilité de l'iode élémentaire. La solution de Lugol est toujours disponible sous forme de solution de désinfection aujourd'hui, bien que l'usage soit de plus en plus rare. Des solutions alcooliques d'iode ou des teintures ont également été utilisées pour désinfecter les plaies, mais leur utilisation a donné lieu à des effets secondaires désagréables tels que la douleur et l'irritation. Ainsi, l'iode est certes un antimicrobien très efficace mais, il présente un certain nombre de caractéristiques indésirables, ce qui a limité son utilisation. Il est douloureux sur des plaies ouvertes, irrite les tissus et peut également provoquer des réactions allergiques. En outre, l'iode tache la peau avec une couleur jaune-brun intense, possède une odeur désagréable et n'est généralement pas stable en solution. C'est pourquoi des solutions iodophores ont été développées dans les années 1950 pour être utilisées notamment en tant que préparations désinfectantes comme la povidone iodée (cf. paragraphe V.2.1). En effet, la formation de ces complexes a pour conséquence de réduire dans la solution la concentration en iode  $I_2$  libre à l'équilibre comparé au cas d'une solution aqueuse avec les mêmes concentrations totales en iode et ion iodure. Dans ces solutions, l'iode est stockée dans des agrégats de polymère qui agissent en tant que réservoirs d'iode. Une fois en contact avec le milieu à traiter, les agrégats commencent à se disperser lentement conduisant à la libération contrôlée de faibles concentrations d'iode, ce qui empêche la génération de concentrations indésirables de l'iode élémentaire. L'activité des solutions iodophores est fonction de la quantité libre de l'iode ou aussi appelée quantité d'iode disponible qui peut potentiellement être libérée d'un réservoir d'iode. Ainsi, la composition de ces solutions permet d'enlever les effets secondaires indésirables causés par l'iode libre tout en conservant une activité bactéricide, virucide et germicide suffisante (Tamura et al., 1993). En effet, l'iode libre à l'équilibre consommé peut être régénéré par la présence d'un réservoir d'iode complexé.

### **V.2.3 CAS DES COMPLEXES IODE/POLYMERE A BASE DE CELLULOSE**

A la différence de l'amidon, la cellulose ne forme pas de complexe avec l'iode et aucune couleur n'est observée. Par contre, des dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose (HPC) et l'éthylcellulose (EC) peuvent former des complexes avec l'iode comme on va le voir par la suite. Sur la Figure V.1 est présentée la structure générale de ces deux polymères à base de cellulose.

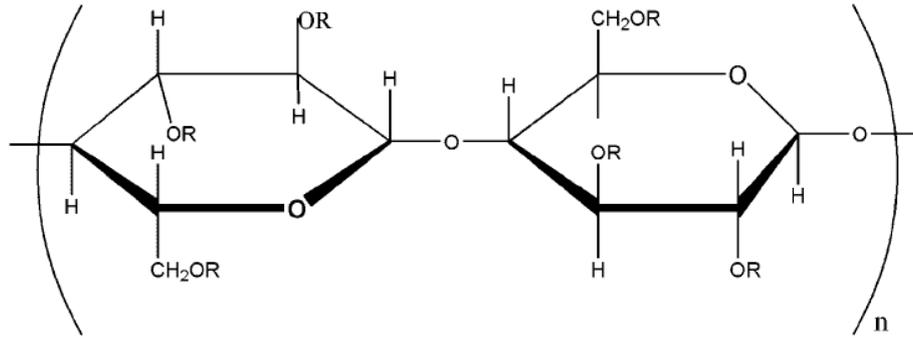


Figure V.1 : Structure générale de l'éthylcellulose (EC avec R= -H, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) et l'hydroxypropylcellulose (HPC avec R=-H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>).

Tamura et al. (1993) ont étudié la capacité de différents polymères hautement solubles dans l'eau à former des complexes avec l'iode et notamment celle de l'HPC. Ils ont ainsi montré que l'HPC était capable de former un complexe avec l'iode à l'aide du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant KI/I<sub>2</sub> ( $[I^-]_0 = 5.10^{-5}$  M et  $[I_2]_0 = 1.10^{-4}$  M) avec 1 m/v % d'HPC-M et sans HPC, l'abréviation HPC-M signifiant que l'HPC utilisé possède une viscosité de 150 à 400 mPa.s pour 2 m/v % dans l'eau. En effet, les pics d'absorption des ions triiodure respectivement à environ 280 nm et 350 nm ont été déplacés vers des longueurs d'onde plus grandes après addition d'HPC, indiquant la formation d'un complexe entre les ions triiodure et l'HPC d'après la Figure V.2, qui représente le tracé de la densité optique (ou absorbance) en fonction de la longueur d'onde exprimée en nm.

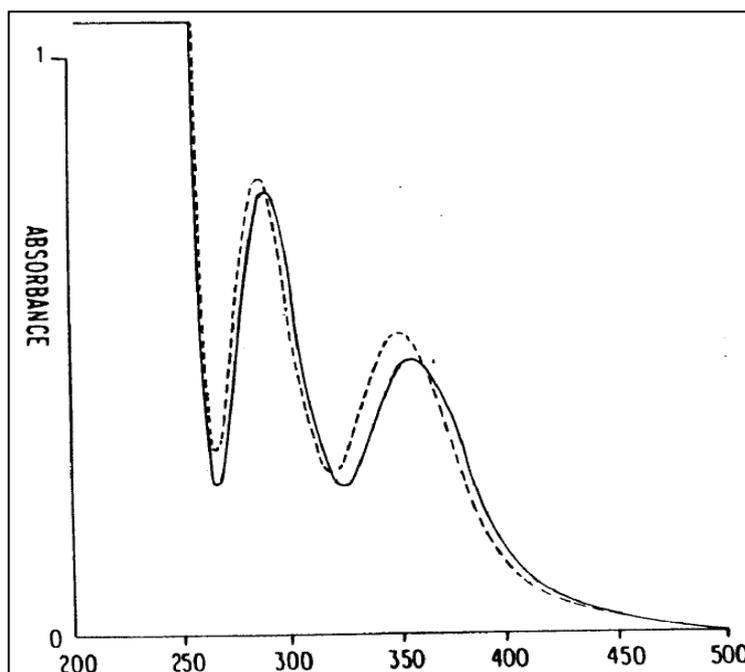


Figure V.2 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de KI/I<sub>2</sub> avec 1 m/v % d'HPC-M (trait plein) et sans HPC (pointillés) avec des concentrations en iode et ion iodure égales à :  $[I^-]_0 = 5.10^{-5}$  M et  $[I_2]_0 = 1.10^{-4}$  M (Tamura et al., 1993).

Naorem et Singh (2007) ont aussi étudié la réaction de complexation de l'HPC ( $M_w = 100\ 000$  g.mol<sup>-1</sup> Aldrich®) avec l'iode en milieu aqueux. L'existence de complexes est également indiquée par un déplacement du pic de densité optique des ions triiodure à 365 nm au lieu de 353 nm dans l'eau en prenant comme référence une solution de KI/I<sub>2</sub> de même concentration dans l'eau ( $[I^-]_0 = 4.10^{-4}$  M et  $[I_2]_0 = 1.10^{-4}$  M). La concentration d'HPC dans le mélange utilisé pour l'acquisition est de 0,15 m/v %. On peut donc dire qu'il s'agit d'un complexe HPC-I<sub>2</sub> de la forme I<sub>3</sub><sup>-</sup>, car aucune nouvelle bande d'absorption n'apparaît sur le spectre UV-Visible obtenu, caractéristique de l'existence de polyiodures comme I<sub>5</sub><sup>-</sup>. Par contre, l'acquisition du spectre infrarouge du gel d'HPC avec et sans iode a montré qu'il n'y avait pas de changement structural significatif dans le gel d'HPC après incorporation d'iode excepté pour la large bande vers 3500 cm<sup>-1</sup>, due à l'élongation -OH, qui se déplace légèrement vers les hautes fréquences. Le processus de complexation se réalise en plusieurs étapes. Premièrement, il se produit une sorption de l'iode sur la surface du polymère, ce qui change la conformation du polymère. Ensuite, les molécules d'iode entrent à l'intérieur des espaces dans les agrégats de polymère

où elles sont converties en polyiodures à travers des interactions avec les groupes OH<sup>-</sup> ou autre groupe présent dans la molécule de polymère.

Concernant l'EC, Wang et Easteal (1998) ont étudié les interactions de l'EC avec l'iode en immergeant des membranes d'EC dans des solutions aqueuses de KI/I<sub>2</sub>. L'EC utilisé provenant de chez Acros Organics® en Belgique, a une teneur en groupes éthoxyliques de 48 % et possède une viscosité de 100 mPa.s pour 5 % dans un mélange 80/20 toluène/éthanol. La formation d'un complexe par transfert de charge est indiquée par l'acquisition de spectres UV-Visible et proche infrarouge. En effet, il se forme un complexe par transfert de charge par interaction donneur-accepteur entre les oxygènes du groupe éther de l'EC et les molécules d'iode. Concernant le spectre UV-Visible des membranes I<sub>2</sub>-EC, deux bandes d'absorption en UV sont détectées à 280 nm et 350 nm et sont attribuées aux complexes par transfert de charge avec I<sub>2</sub> et I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Par contre, la large bande d'absorption dans la gamme 480-600 nm correspond au I<sub>2</sub> qui n'a pas réagi donc qui est libre. Le spectre proche infrarouge montre quant à lui une bande d'absorption forte à 138 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée au complexe EC-I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Mizrahi et Domb (2006) ont également réalisé des complexes de l'iode avec l'EC ( $\eta = 6-8$  mPa.s pour 5% dans un mélange 80/20 toluène/éthanol, Dow Chemical®, Midland) en immergeant de la poudre de polymère dans une solution aqueuse de KI/I<sub>2</sub> à température ambiante pendant 24 h. L'existence de ces complexes est également mise en évidence par la présence de deux bandes d'absorption respectivement à 210 nm et 360 nm sur le spectre UV-Visible d'une solution éthanolique. Ces complexes ont été ensuite incorporés dans un comprimé muco-adhésif, qui peut être utilisé comme agent microbicide dans le traitement des infections orales.

#### **V.2.4 CAS DES COMPLEXES IODE/POLYETHYLENE GLYCOL (PEG)**

D'après Hiskey et Cantwell (1966) et Naorem et Devi (2003), l'iode forme effectivement un complexe avec le polyéthylène glycol (PEG) de structure générale pouvant être écrite comme suit : HOCH<sub>2</sub>...(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>...CH<sub>2</sub>OH. Pour une masse molaire supérieure à 20 000 g.mol<sup>-1</sup>, on l'appelle poly(oxyde d'éthylène) (PEO). L'iode moléculaire interagit plus particulièrement avec les atomes d'oxygène des groupes éther contenus dans le polyéthylène glycol pour former des complexes par transfert de charge. Quant aux résultats présentés sur la Figure V.3, ils sont issus de la publication de Chang et al. (1988) et font référence non pas au PEG mais au 6ED (hexaoxyéthylène glycol dodecyl éther), tensioactif non ionique. L'interaction entre

l'iode et ce tensioactif non ionique a également été expliquée sur la base de la formation d'un complexe par transfert de charge, induit par les atomes d'oxygène dans le tensioactif et l'iode. De plus, il a été montré que le PEG (PEG 200, PEG 400 et PEG 600,  $M_w = 200; 400$  et  $600 \text{ g.mol}^{-1}$ ) se comportait de la même manière que le 6ED et donnait lieu aux mêmes résultats en termes de formation de complexes avec l'iode.

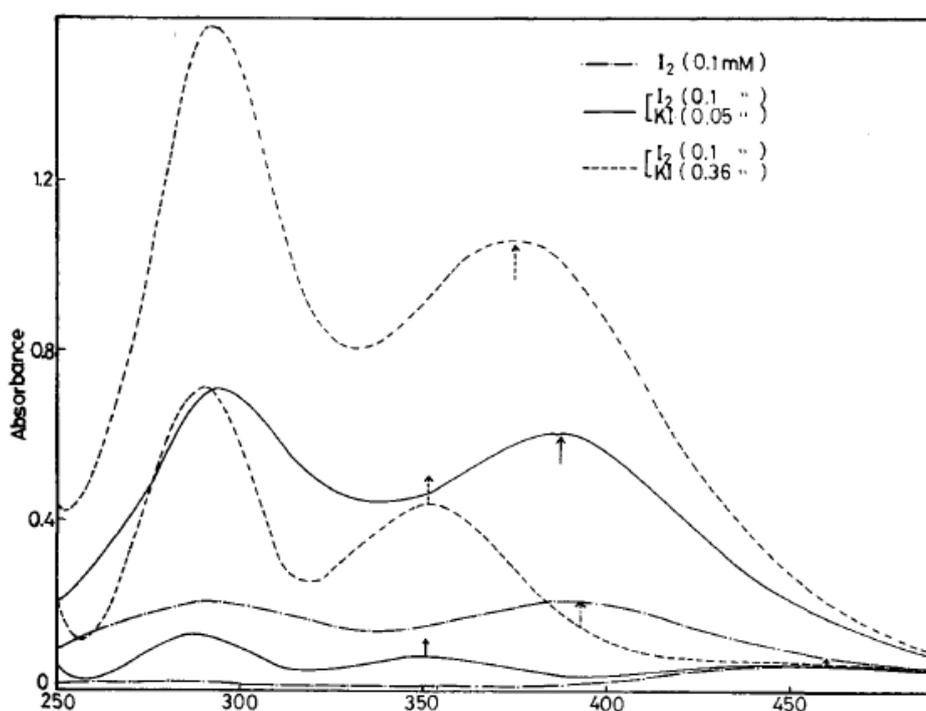


Figure V.3 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de KI/I<sub>2</sub> en l'absence et en présence de 6D et en fonction de la concentration ajoutée en ion iodure (Chang et al., 1988).

La Figure V.3 représente le tracé du spectre d'absorption d'une solution aqueuse de KI/I<sub>2</sub> en l'absence et en présence de 6ED (de concentration égale à  $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , supérieure à la Concentration Micellaire Critique, CMC) pour une concentration en iode égale à  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  et différentes concentrations en ion iodure égales respectivement à  $0 \text{ M}$ ,  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  et  $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  obtenu par Chang et al. (1988). On constate que la longueur d'onde du maximum d'absorption est déplacée par l'ajout de 6ED en l'absence et présence d'iodure de potassium, ce qui met en évidence l'existence de complexes entre l'iode et le 6ED. En effet, quand la solution contient uniquement de l'iode et du 6ED, la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'iode est déplacée de  $460 \text{ nm}$  (cas de l'eau) à  $390 \text{ nm}$  (courbes en pointillés longs sur la Figure V.3), ce qui signifie qu'un complexe du type I<sub>2</sub>-6ED s'est formé en solution aqueuse. Dans le cas des

ions triiodure ( $[KI] = 3,6 \cdot 10^{-4}$  M, courbes en pointillés sur la Figure V.3), formés par la réaction d'équilibre ( $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ ), le déplacement de la longueur d'onde du maximum se produit de 350 nm à 370 nm, caractéristique de la formation d'un complexe du type  $I_3^-$ -6ED. Pour ce qui est du PEG, le complexe  $I_3^-$ -PEG se forme quand la concentration en PEG devient grande et d'autant plus facilement que la masse molaire du PEG augmente. Par contre, dans le cas où la concentration en iode est plus grande que celle en ion iodure ( $[KI] = 5 \cdot 10^{-5}$  M, courbes en trait plein sur la Figure V.3), il se forme des ions polyiodure (Pearce et Eversole, 1924) et leur concentration devient plus grande que celle des ions triiodure d'après la réaction (V.4), ce qui conduit à la formation d'un nouveau complexe entre les ions polyiodure et le 6ED, caractérisée par l'apparition d'un bande d'absorption à 385 nm.



## V.2.5 CONCLUSION

A partir des informations collectées dans la littérature, on apprend d'une part que la formation de complexes iode/polymère se traduit en spectrophotométrie UV-Visible par un déplacement du pic du maximum de densité optique vers les plus grandes longueurs d'onde observable en faisant le blanc avec la même solution mais dans l'eau. D'autre part on comprend qu'une interaction entre l'iode et l'HEC est possible au vu des résultats obtenus pour d'autres polymères que l'HEC possédant certains groupements similaires. Il s'agit dorénavant de réaliser une étude approfondie de l'équilibre  $I_2/I^-/I_3^-$  dans différentes conditions de concentrations et de pH en prêtant plus particulièrement attention à un éventuel déplacement de la longueur d'onde au maximum d'absorption, caractéristique de l'existence possible de complexes.

## V.3 RESULTATS OBTENUS LORS DE L'ETUDE DE L'EQUILIBRE $I_2/I^-/I_3^-$ PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

L'équilibre  $I_2/I^-/I_3^-$  a été étudié en l'absence et en présence d'HEC, pour différents pH (pH basique de l'ordre de 7,4-7,8 avec tampon phosphate, pH neutre de l'ordre de 6-7 et pH acide de l'ordre de 2-3) et deux concentrations différentes en ion iodure respectivement égales à  $8,4 \cdot 10^{-4}$  M et  $1,16 \cdot 10^{-2}$  M. Premièrement, on choisit de tester les conditions utilisées pour déterminer la cinétique de la réaction de *Dushman* (cf. chapitre III) c'est-à-dire le milieu acide

avec une concentration en ion iodure faible dans la solution ce qui pourrait permettre d'expliquer pourquoi l'équilibre de la réaction (3) est déplacé vers la formation de  $I_3^-$  en présence d'HEC (cf. chapitre III, au paragraphe III.7.2). Deuxièmement, on teste les conditions utilisées lors de la caractérisation du micromélange (cf. chapitre II, paragraphe II.4.2) c'est à dire le milieu basique avec une concentration en ion iodure élevée pour tenter de comprendre l'inversion de la courbe représentant la densité optique à 353 nm en fonction du pourcentage en HEC à partir de 0,5 % en HEC.

### V.3.1 ETUDE EN MILIEU ACIDE

Dans ce cas, il s'agit de se placer dans les conditions utilisées pour la détermination de la cinétique de la réaction de *Dushman* (cf. chapitre III) c'est-à-dire en milieu acide ( $[H^+]_0 \approx 10^{-2}$  N) et avec une concentration en ion iodure faible dans la solution ( $[I^-]_0 = 8,4 \cdot 10^{-4}$  M). La concentration en iode a été choisie de sorte à mesurer une densité optique comprise entre 0,1 et 1,5 pour la validité de la loi de Beer-Lambert ( $[I_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$  M). Ainsi, on injecte 10 mL d'une solution mère de KI/I<sub>2</sub> dans 730 mL d'une solution aqueuse acide (pH=2-3) contenant du HEC ou non.

L'acquisition du spectre d'absorption UV-Visible a été réalisée, dans un premier temps, avec une solution HEC-eau comme solution de référence (Figure V.4) en utilisant un spectrophotomètre AvaSpec-3648 dans la gamme de longueur d'onde 300 à 500 nm à 20° C. Pour identifier l'absorption due à la formation d'un complexe HEC-iodure, l'acquisition du spectre a également été réalisée avec comme référence une solution de KI/I<sub>2</sub> dans l'eau (Figure V.5). On sait que les solutions de KI/I<sub>2</sub> aqueuses montrent un pic de densité optique à 350-353 nm, caractéristique de la formation de l'ion triiodure. Par contre, la formation de complexes HEC-iodure est, quant à elle, généralement indiquée par un déplacement du pic de densité optique des ions triiodure vers les longueurs d'onde croissantes comme on a pu l'observer dans les paragraphes V.2.3 et V.2.4 précédents. Sur la Figure V.5, on observe effectivement un déplacement du pic de densité optique des ions triiodure à 380 nm au lieu de 353 nm pour HEC à 1 % et à 360 nm pour HEC à 0,25 %, caractéristique de l'existence de complexes dans la solution en milieu acide et faible concentration en ion iodure. Il s'agit d'un complexe HEC-iodure de la forme  $I_3^-$  sinon des pics supplémentaires caractéristiques de la présence de polyiodures comme  $I_5^-$  apparaîtraient à des longueurs d'onde plus élevées comme à 495 nm dans le cas du complexe alcool polyvinylique (PVA)-iodure (Naorem et Singh, 2007).

Sur la Figure V.4, on observe également que la densité optique à 353 nm est plus grande ( $DO_{353 \text{ nm}} \approx 0,59$ ) pour HEC 1 % que celle dans l'eau ( $DO_{353 \text{ nm}} \approx 0,48$ ). A priori, on pourrait penser que l'équilibre de la réaction (3) est déplacé vers la droite dans des solutions HEC-eau à 1% en milieu acide à cause notamment de la formation de complexes mais cela est dû certainement au fait que par UV-Visible on mesure la concentration totale en ion triiodure, c'est-à-dire à la fois complexée et libre. La valeur de densité optique attendue, dans le cas de l'eau est environ 0,47 en prenant comme constante d'équilibre  $K_3 \approx 786 \text{ M}^{-1}$  à  $20^\circ \text{C}$  et comme coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{353 \text{ nm}} \approx 26000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  donc le résultat obtenu est cohérent pour l'eau. Par contre, pour HEC 0,25 %, l'équilibre est a priori nettement moins déplacé puisque la densité optique à 353 nm n'est que très légèrement supérieure ( $DO_{353 \text{ nm}} \approx 0,50$ ) à celle dans l'eau et la formation de complexes est moins importante que pour HEC 1% d'après la Figure V.5.

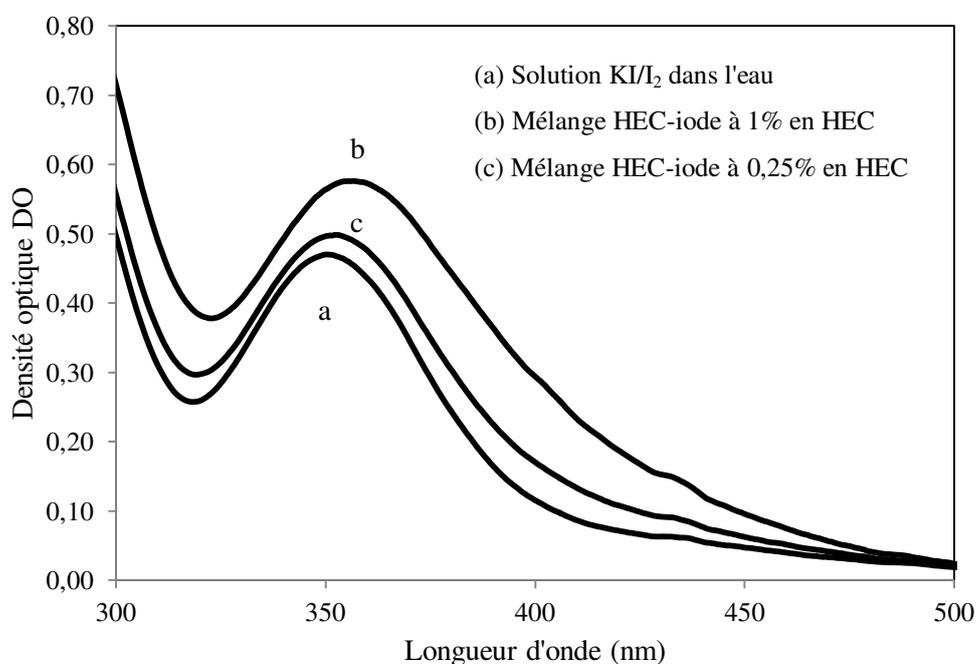


Figure V.4 : Spectre d'absorption de mélanges HEC-iode en solution aqueuse acide ( $\text{pH} = 2-3$ ) à  $20^\circ \text{C}$  avec une solution d'HEC à 1 % ou 0,25 % comme référence et des concentrations en ion iodure et en iode égales à :  $[\text{I}^-]_0 = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  et  $[\text{I}_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

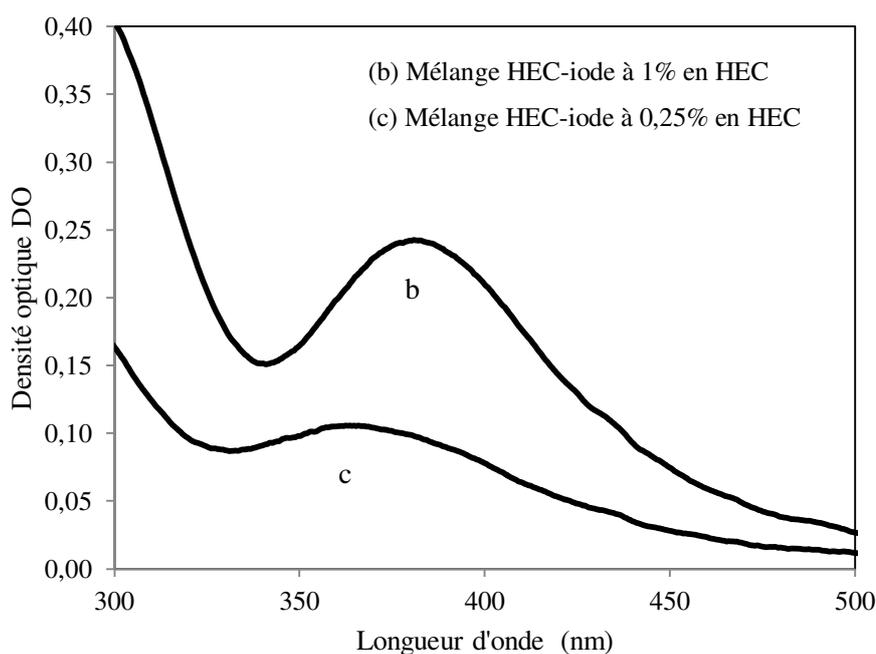


Figure V.5 : Spectre d'absorption de mélanges HEC-iode en solution aqueuse acide (pH = 2-3) à 20° C avec une solution KI/I<sub>2</sub> dans l'eau comme référence et des concentrations en ion iodure et en iode égales à : [I<sup>-</sup>]<sub>0</sub>=8,4.10<sup>-4</sup> M et [I<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 4,5.10<sup>-5</sup> M.

La Figure V.6 montre ce qui se produit pour une concentration plus élevée en ion iodure ([I<sup>-</sup>]<sub>0</sub>=1,16.10<sup>-2</sup> M), correspondant à la concentration choisie dans les conditions de micromélange (cf. chapitre II, paragraphe II.4.2) mais avec la même concentration en iode et toujours en milieu acide. On observe notamment que la densité optique mesurée à 353 nm est légèrement plus faible (DO<sub>353 nm</sub> ≈ 1,10) pour HEC 1 % que celle dans l'eau (DO<sub>353 nm</sub> ≈ 1,12). Dans ce cas, on pourrait penser que l'équilibre n'est plus déplacé vers la droite comme précédemment. La valeur de densité optique attendue, dans le cas de l'eau est de l'ordre de 1,1 en prenant comme constante d'équilibre  $K_3 \approx 786 \text{ M}^{-1}$  à 20° C et comme coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{353 \text{ nm}} \approx 26000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  donc le résultat obtenu est cohérent pour l'eau. Pour HEC 0,25 %, la valeur de la densité optique à 353 nm est quasiment identique (DO<sub>353 nm</sub> ≈ 1,12) à celle dans l'eau. Sur la Figure V.7, on observe également un déplacement du pic de densité optique des ions triiodure à 380 nm au lieu de 353 nm pour HEC à 1 % et à 360 nm pour HEC à 0,25 %, caractéristique de l'existence de complexes dans la solution en milieu acide.

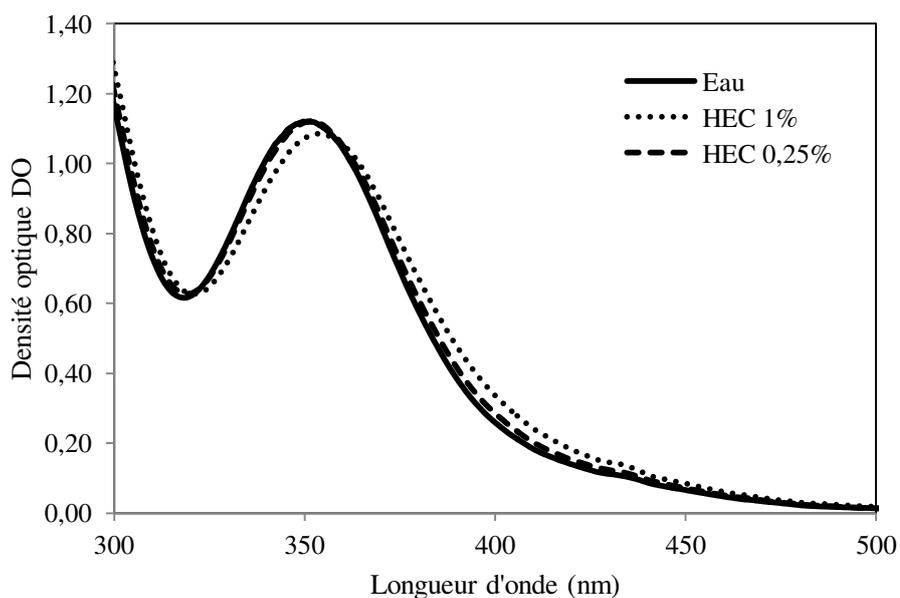


Figure V.6 : Spectre d'absorption de mélange HEC-iodine en solution aqueuse acide (pH = 2-3) à 20° C avec une solution d'HEC à 1 % ou 0,25 % comme référence et des concentrations en ion iodure et en iode égales à :  $[I^-]_0=1,16.10^{-2}$  M et  $[I_2]_0= 4,5.10^{-5}$  M.

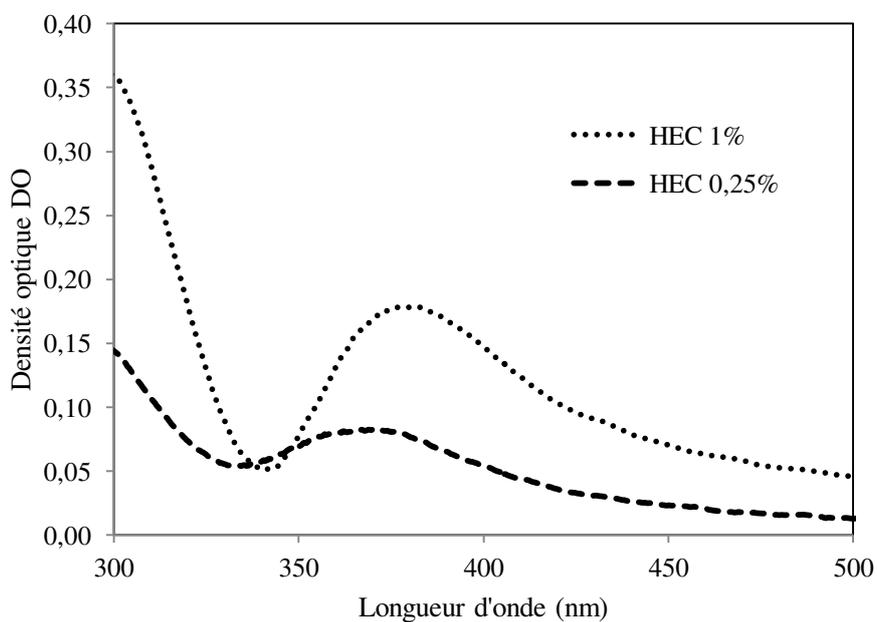


Figure V.7 : Spectre d'absorption de mélange HEC-iodine en solution aqueuse acide (pH = 2-3) à 20° C avec une solution KI/I<sub>2</sub> dans l'eau comme référence et des concentrations en ion iodure et en iode égales à :  $[I^-]_0=1,16.10^{-2}$  M et  $[I_2]_0= 4,5.10^{-5}$  M.

### V.3.2 ETUDE EN MILIEU BASIQUE

Dans cette étude, on se place dans les conditions utilisées pour la caractérisation du micromélange (cf. chapitre II, paragraphe II.4.2) c'est à dire en milieu basique ( $\text{pH} = 7,4-7,8$  avec le tampon phosphate) et avec une concentration en ion iodure élevée ( $[\text{I}^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  M). Par contre, la concentration en iode reste la même et est égale à  $4,5 \cdot 10^{-5}$  M. De même que précédemment, on injecte 10 mL d'une solution mère de  $\text{KI/I}_2$  dans 730 mL d'une solution aqueuse basique ( $\text{pH}=7,4-7,8$ ) contenant du HEC ou non.

D'après la Figure V.8, on remarque que la densité optique mesurée à 353 nm est plus faible ( $\text{DO}_{353 \text{ nm}} \approx 0,93$ ) pour HEC 1 % que celle dans l'eau ( $\text{DO}_{353 \text{ nm}} \approx 1,12$ ). Il semblerait donc que dans ce cas-là, on forme moins d'ions triiodure  $\text{I}_3^-$ . Pour HEC 0,25 %, la valeur de la densité optique à 353 nm est quasiment identique ( $\text{DO}_{353 \text{ nm}} \approx 1,08$ ) à celle dans l'eau. Cette diminution de la densité optique reste inexpliquée jusqu'à présent mais il y a suspicion de l'existence d'une réaction parasite entre les espèces iodées et l'HEC qui serait favorisée en milieu basique mais dont on ne connaît pas pour le moment l'équation. Sur la Figure V.9, on n'observe pas de déplacement du pic de densité optique des ions triiodure pour HEC à 1 % et pour HEC à 0,25 % comme sur la Figure V.5, caractéristique de l'existence de complexes dans la solution. En effet, dans ce cas, la densité optique mesurée à 353 nm étant plus faible en présence d'HEC comparé à celle dans l'eau (cf. Figure V.8), la différence entre les densités optiques devient donc négative dans la gamme de longueur d'onde proche de 353 nm puisque l'eau a été prise comme référence.

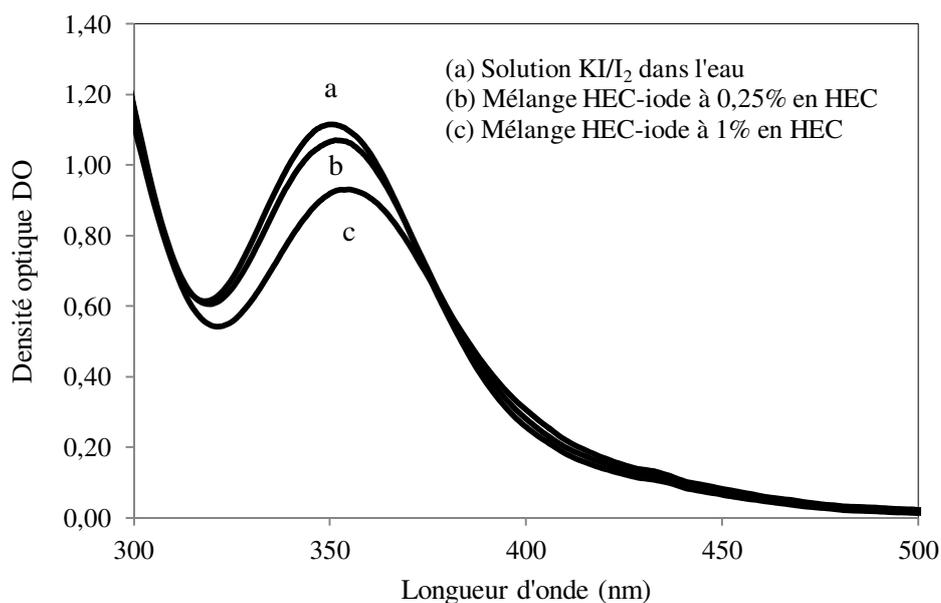


Figure V.8 : Spectre d'absorption de mélanges HEC-iodine en solution aqueuse basique (pH = 7,4-7,8) à 20° C avec une solution d'HEC à 1 % ou 0,25 % comme référence et des concentrations en ion iodure et en iode égales à :  $[I^-]_0=1,16.10^{-2}$  M et  $[I_2]_0=4,5.10^{-5}$  M.

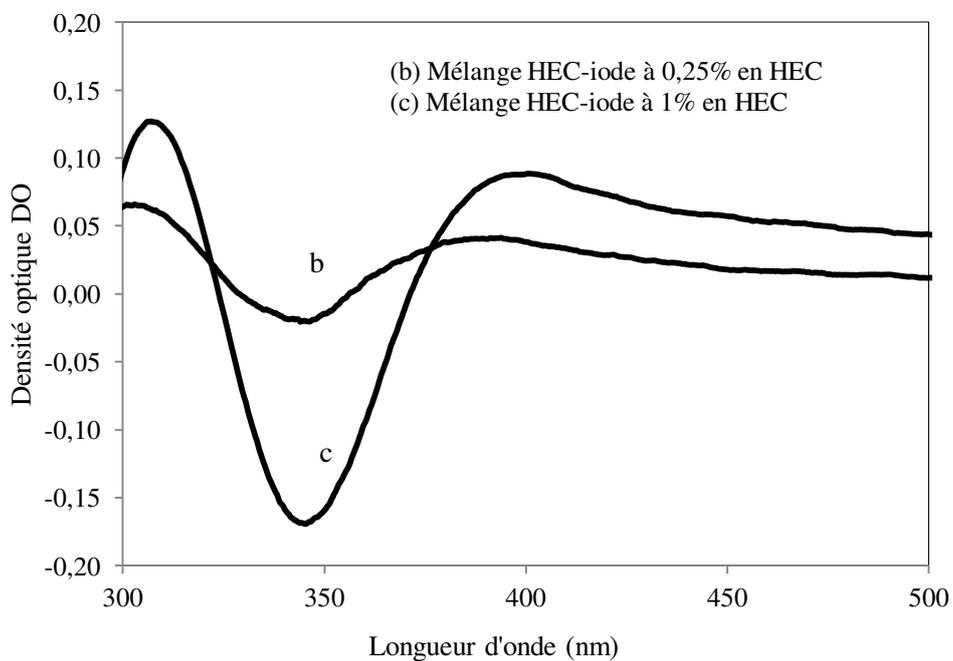


Figure V.9 : Spectre d'absorption de mélanges HEC-iodine en solution aqueuse basique (pH = 7,4-7,8) à 20° C avec une solution KI/I<sub>2</sub> dans l'eau comme référence et des concentrations en ion iodure et en iode égales à :  $[I^-]_0=1,16.10^{-2}$  M et  $[I_2]_0=4,5.10^{-5}$  M.

### V.3.3 ETUDE DE L'ABSORPTION DE L'IODE I<sub>2</sub> EN PRESENCE D'HEC

On s'intéresse dans ce paragraphe à l'absorption de l'iode dans une solution d'HEC en l'absence d'ion iodure pour mettre en évidence l'existence d'une réaction parasite entre l'iode et l'HEC. La concentration en iode est choisie de sorte à ne pas dépasser la limite de solubilité de l'iode dans l'eau (de l'ordre de 293 mg/L soit  $1,15 \cdot 10^{-3}$  M à 20° C, (Kaiho, 2014), car l'iode est seulement légèrement soluble dans l'eau. Sa solubilité est augmentée par l'ajout d'ions iodure, formant ainsi des ions triiodure (cf. réaction V.8). Dans nos conditions, on obtient une concentration en iode dans la cuve égale à  $9,81 \cdot 10^{-5}$  M après injection d'une solution de I<sub>2</sub> aqueuse (73 mL de  $9,81 \cdot 10^{-4}$  M) dans une solution d'HEC à 1 % (657 mL). Sur la Figure V.10, il s'agit du cas du milieu aqueux et typiquement, on observe un pic de densité optique à 460 nm correspondant à l'absorption de I<sub>2</sub>. Le coefficient d'extinction molaire de I<sub>2</sub> étant de l'ordre de  $730,9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 25° C d'après Palmer (1984), la valeur de densité optique attendue est environ 0,072 et on peut lire sur la courbe la valeur d'environ 0,070, ce qui est cohérent au vu des erreurs expérimentales. Cette valeur est obtenue en milieu acide, car dans ce cas, l'ajout d'acide permet de minimiser l'hydrolyse de l'iode (équation (V.1)). En effet, le pic à 460 nm, caractéristique de l'iode diminue quand le pH augmente vers les pH basiques car l'iode I<sub>2</sub> peut s'hydrolyser suivant la réaction (V.5) et donner des ions iodure I<sup>-</sup> qui permettent la formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup>, caractéristique des pics de densité optique à 288 nm et 353 nm (cf. chapitre II, paragraphe II.3.2.5.1, Tableau II.9) d'après la réaction d'équilibre (V.8).

Les principales réactions de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> dans l'eau sont synthétisées dans le Tableau V.1 d'après Gottardi (1985), Atwater et al. (1996) ainsi que Cooper (2007) avec les valeurs des différentes constantes d'équilibre à 20° C. Les valeurs de ces dernières donnent une indication sur les réactions à négliger ou non.

|  |  |   |       |
|--|--|---|-------|
| $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOI} + \text{H}^+ + \text{I}^-$ | Hydrolyse                                | $K_{V.5} = 5,44 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$ | (V.5) |
| $\text{HOI} \leftrightarrow \text{OI}^- + \text{H}^+$                                  | Dissociation                             | $K_{V.6} = 2,30 \cdot 10^{-11} \text{ M}$   | (V.6) |
| $\text{HOI} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{OI}^+$                        | Protonation                              | $K_{V.7} = 0,03 \text{ M}^{-1}$             | (V.7) |
| $\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-$                                 | Formation de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> | $K_{V.8} = 786 \text{ M}^{-1}$              | (V.8) |
| $3\text{HOI} \leftrightarrow \text{IO}_3^- + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$                | Dismutation                              | $K_{V.9} = 0,1 \text{ M}^3$                 | (V.9) |

Tableau V.1 : Principales réactions de l'iode moléculaire dans l'eau avec les valeurs des constantes d'équilibre à 20° C.

On remarque que les espèces iodées principales dans l'eau sont au nombre de sept (Gottardi, 2001) :  $I_2$ ,  $HOI$ ,  $OI^-$ ,  $H_2OI^+$ ,  $I^-$ ,  $I_3^-$  et  $IO_3^-$ . Mais, comme on peut le voir d'après les équations (V.5-9), l'ion  $H^+$  apparaît être un partenaire de réaction dans quatre des cinq équations (V.5), (V.6), (V.7) et (V.9) et l'ion iodure dans trois des cinq équations (V.5), (V.8) et (V.9). On peut donc en conclure que l'état d'équilibre va dépendre très fortement de la valeur du pH et de la concentration en ion iodure. En jouant sur ces deux paramètres, l'état d'équilibre peut donc être facilement changé. Ainsi, par exemple, si on se situe à pH en dessous de 6 et en présence d'ion iodure, uniquement les espèces  $I_2$ ,  $I^-$  et  $I_3^-$  jouent un rôle ou uniquement  $I_2$  en l'absence d'ion iodure. Les espèces comme  $HOI$ ,  $OI^-$  et  $H_2OI^+$  peuvent être négligées sans perte de précisions sur les concentrations à l'équilibre. Par contre, à pH au dessus de la neutralité, des espèces comme  $HOI$  ne sont plus négligeables et deviennent même prépondérantes.

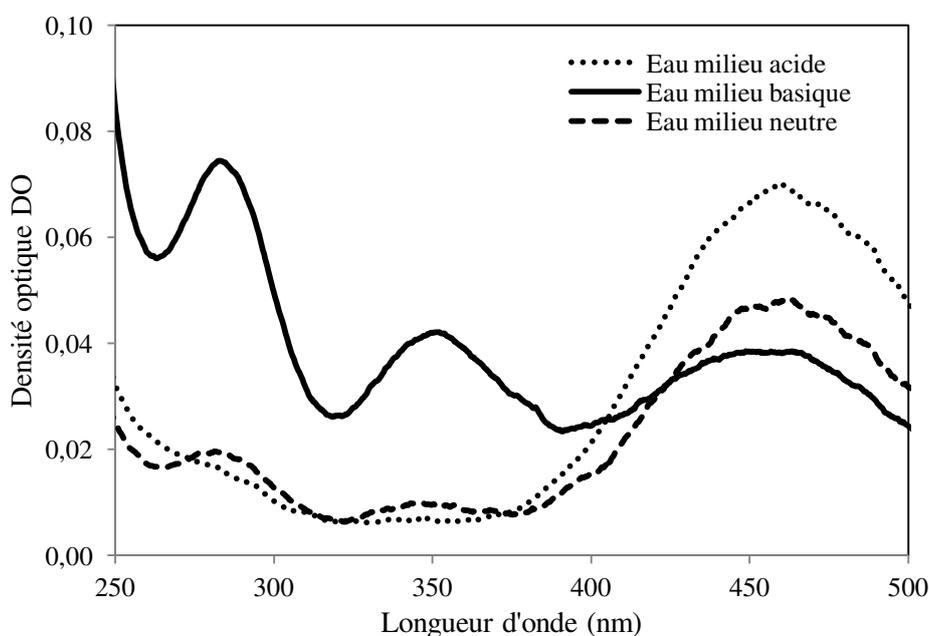


Figure V.10 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant de l'iode  $I_2$  à différents pH (20° C) avec l'eau comme référence et une concentration en iode égale à :  $[I_2]_0 \approx 10^{-4}$  M.

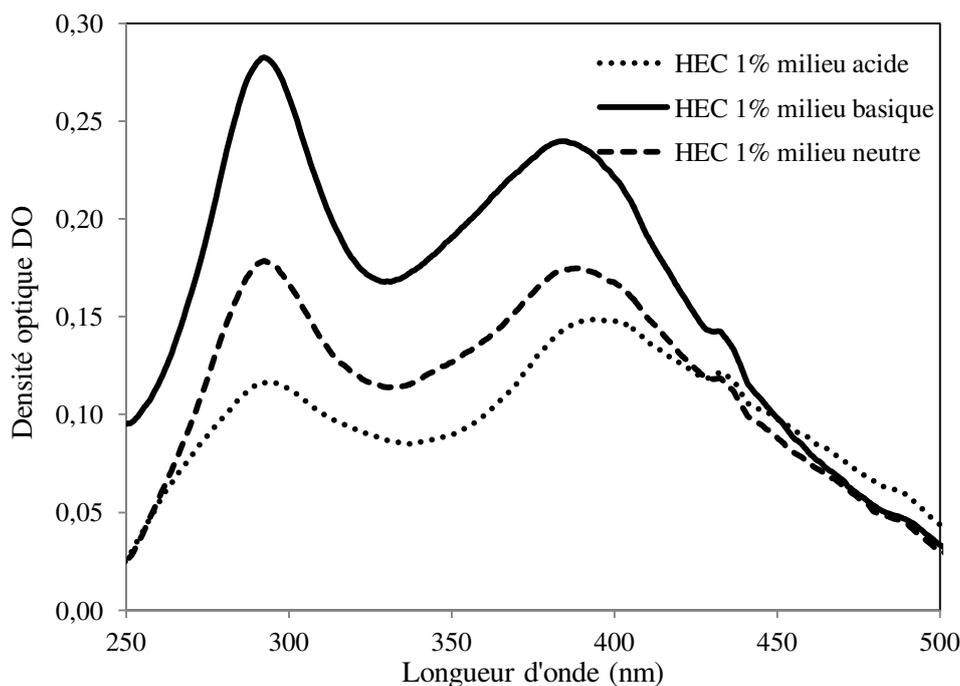


Figure V.11 : Spectre d'absorption d'une solution d'HEC à 1% contenant de l'iode  $I_2$  à différents pH ( $20^\circ C$ ) avec une solution d'HEC à 1 % comme référence et une concentration en iode égale à :  $[I_2]_0 \approx 10^{-4} M$ .

Par contre, sur la Figure V.11, on observe dès les pH acide, l'existence de pics de densité optique absents dans l'eau, notamment à 390 nm, synonymes de la formation d'ion triiodure. Ces pics sont décalés comparé à ceux dans l'eau mais cela est dû à l'existence de complexes entre l'iode et l'HEC. Ils augmentent quand le pH augmente donc les ions triiodure se forment d'autant plus (cf. DO plus grande) lorsqu'on est en milieu basique. Ainsi, l'iode forme non seulement des complexes avec l'HEC mais semble aussi réagir avec lui en l'absence d'ion iodure pour former des ions triiodure. Ainsi, ces informations pourraient nous aider dans la formulation d'hypothèses pour interpréter les résultats inattendus de caractérisation du micromélange obtenus en présence d'HEC (cf. chapitre IV). En effet, cela signifie en particulier donc que dans le milieu, il faut tenir compte des espèces iodées libres mais aussi complexées par le polymère HEC, ces dernières ne réagissant certainement pas de la même manière que les espèces libres.

### V.3.4 INTERPRETATION DES RESULTATS ET CONCLUSION

En conclusion, l'existence de complexes entre l'HEC et l'iode, notamment de la forme  $\text{HEC-I}_3^-$ , a été mise en évidence. Mais toutes les espèces iodées sont sujettes à complexer plus ou moins avec le polymère HEC et plus particulièrement avec ses fonctions O-H. On peut rendre compte de l'existence de ces réactions de complexation par les équations présentées au paragraphe V.2.1. En outre, au vu des différents résultats obtenus et après discussion avec M. Gottardi, spécialiste de la chimie de l'iode et professeur associé au département d'Hygiène, Microbiologie et Médecine sociale au sein de la division d'Hygiène et Microbiologie Médicale à l'Université de Médecine d'Innsbruck en Autriche, l'HEC utilisé comme agent viscosifiant est soupçonné d'être capable de réduire l'iode  $\text{I}_2$  suivant une réaction que M. Gottardi propose de formuler de la manière suivante :



Cette réaction implique donc la substitution d'un hydrogène covalent. L'existence de ce type de réaction est responsable de la stabilité limitée des préparations d'iodophores. Ceci constitue donc une caractéristique commune aux solutions iodophoriques. Dans le cas des préparations à base de povidone iodée (cf. paragraphe V.2.2), cette réaction est vraiment lente pour des solutions avec un pH d'environ 5 (4-6). De plus, il semblerait que la réduction par les composés R-H de l'iode soit causée principalement par des impuretés contenues dans la formulation du HEC, alors que les fonctions C-H du squelette polymérique seraient moins attaquées par l'iode  $\text{I}_2$  car les liaisons C-H aliphatiques sont plutôt très résistantes aux réactions de substitution à température ambiante et en l'absence de lumière UV. Par exemple, pour les résultats de la Figure V.4, on peut en donner une interprétation possible : dans ce cas, la concentration en ion iodure est faible, c'est pourquoi l'augmentation causée par la réaction (V.10) conduit à une augmentation observable de la concentration en ion triiodure, bien que la concentration totale en iode diminue. Pour la Figure V.6, en présence d'une concentration élevée en ion iodure et à pH acide, l'augmentation en  $\text{I}^-$  dérivant de la réaction (V.10), n'a que peu d'effet et donc la concentration en ion triiodure est quasiment la même dans l'eau et l'HEC 1 %. Pour ce qui est des résultats de la Figure V.8, on peut supposer que comme la concentration en ion iodure est élevée, l'effet de son augmentation par la réaction (V.10) peut

être contrecarré par la diminution de la concentration totale en iode et donc la concentration en ion triiodure diminue comparé à celle dans l'eau pure. La complexation n'a pas d'effet car il s'agit d'un équilibre.

La réaction (V.10) peut être suivie analytiquement par potentiométrie en mesurant la concentration en ion iodure (électrode à iodure), le pH (électrode de pH) et la concentration en iode (électrode Redox), c'est pourquoi nous allons, dans un second temps, présenter les résultats obtenus avec cette méthode pour rendre compte de l'existence de cette réaction et confirmer ou non les interprétations données précédemment. Les principaux effets à observer sont la diminution de la concentration en iode et l'augmentation de la concentration en ion iodure. Une diminution du pH devrait également être observée.

## **V.4 RESULTATS OBTENUS AVEC LA POTENTIOMETRIE**

L'idée d'utiliser la potentiométrie est de mettre en évidence une réaction parasite entre le polymère HEC et l'iode  $I_2$  que nous suspectons d'exister au vu des différents résultats obtenus lors de l'étude de l'équilibre  $I_2/I/I_3^-$  par spectrophotométrie UV-Visible dans le paragraphe précédent. Ceci s'est fait en étroite collaboration avec M. Gottardi. En effet, les expériences ont été réalisées pendant 4 jours à Innsbruck avec les appareils de mesure prêtés par M. Gottardi. A noter qu'à la différence de la spectrophotométrie UV-Visible, la méthode potentiométrique permet de mesurer uniquement les espèces iodées libres, c'est-à-dire non complexées par le polymère HEC (Gottardi, 1983). Après comparaison des deux méthodes de mesures, on peut également espérer avoir une idée de la concentration en espèces iodées complexées par rapport à celle totale.

### **V.4.1 PRINCIPE DE LA METHODE POTENTIOMETRIQUE**

#### **V.4.1.1 Appareillage**

Pour les mesures de potentiel, un millivoltmètre (PHM250, Ion analyser, MeterLab®, n°1 sur la Figure V.12 a été utilisé. Les solutions sont placées dans un réacteur en verre thermostaté à 25° C, agité avec un barreau magnétique et ayant un couvercle avec 4 ouvertures dans lesquelles sont introduites 4 électrodes (électrode sélective à l'ion iodure I<sup>-</sup> ISE25I n°2, électrode de référence REF401 n°4, électrode de platine M21PT n°3 et électrode de pH PHG201-7 n°5, Radiometer®). L'électrode de référence choisie est une électrode au calomel

saturée en KCl, communément appelée ECS, très utilisée en pratique. Toutes les mesures ont été réalisées à 25° C.

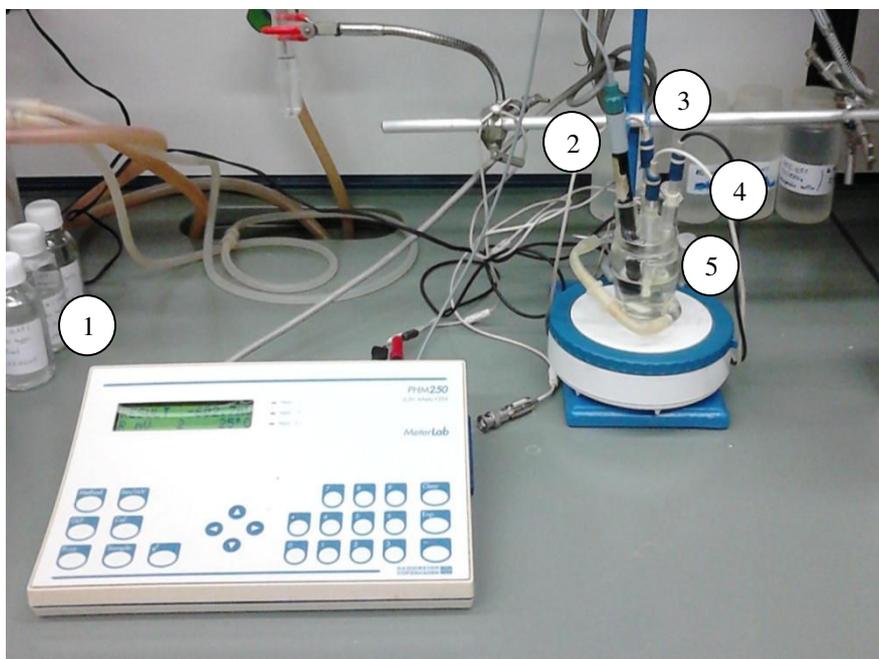


Figure V.12 : Montage expérimental utilisé pour les mesures par potentiométrie.

#### V.4.1.2 Détermination de la concentration libre en iode

##### V.4.1.2.1 Théorie

Le potentiel Redox  $E_{Pt}$  est mesuré par l'intermédiaire de l'électrode de platine.



$$E_{Pt} = E_{Pt}^o - \frac{RT_K}{2F} \ln \left( \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \right) \quad (V.12)$$

Le potentiel à iodure  $E_{I^-}$  est mesuré par l'intermédiaire de l'électrode sélective aux ions iodure. Celle-ci possède une membrane à l'état solide, consistée d'un cristal double AgI/Ag<sub>2</sub>S.



$$E_{I^-} = E_{I^-}^o - \frac{RT_K}{F} \ln([I^-]) \quad (V.14)$$

On en déduit ainsi l'expression de la concentration en ion iodure libre à 25° C :

$$[I^-] = 10^{[(E_{I^-}^{\circ} - E_{I^-})/59,2]} \quad (V.15)$$

avec  $E_{I^-}^{\circ} = -398$  mV obtenu après calibration de l'électrode dans la gamme de concentration en ion iodure entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  M. Ce potentiel standard est donc exprimé par rapport à l'ECS et on peut comparer la valeur obtenue avec celle issue de la littérature ( $E_{I^-}^{\circ} = -152$  mV exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH). Or le potentiel de l'ECS par rapport à l'ENH est de 241 mV à 25° C (Haynes, 2014). Ainsi, on trouve, d'après la littérature, un potentiel standard  $E_{I^-}^{\circ}$  égal à -393 mV par rapport à l'ECS. La valeur obtenue est donc cohérente avec celle issue de la littérature.

On peut ensuite définir la tension de cellule  $U_{I^-/Pt}$  comme la différence de potentiel entre l'électrode sélective aux ions iodure et l'électrode de platine :

$$\Delta E = U_{I^-/Pt} = E_{I^-} - E_{Pt} \quad (V.16)$$

$$U_{I^-/Pt} = E_{I^-}^{\circ} - E_{Pt}^{\circ} - \frac{RT_K}{2F} \ln([I_2])$$

Or, on peut remplacer  $E_{I^-}^{\circ} - E_{Pt}^{\circ}$  par  $U_{I^-/Pt}^{\circ}$  définie comme la tension à vide entre l'électrode sélective aux ions iodure et l'électrode de platine et on obtient l'expression suivante pour la concentration en iode libre à 25° C :

$$[I_2] = 10^{[(U_{I^-/Pt}^{\circ} - U_{I^-/Pt})/29,6]} \quad (V.17)$$

avec  $U_{I^-/Pt}^{\circ} = -765,4$  mV, valeur obtenue après calibration de l'électrode. D'après la littérature, on connaît les valeurs de  $E_{I^-}^{\circ}$  et  $E_{Pt}^{\circ}$  à 25° C par rapport à l'électrode normale à hydrogène respectivement égales à -152 mV et 621 mV donc on obtient -773 mV pour  $U_{I^-/Pt}^{\circ}$ . La valeur obtenue est donc proche de celle issue de la littérature.

#### V.4.1.2.2 Application aux mesures

Pour une même solution, d'une part, la tension  $U_{I^-/Pt}$  est mesurée au cours du temps. Pour ce faire, seules l'électrode sélective aux ions iodure ainsi que celle de platine sont connectées au potentiomètre. D'autre part, alternativement, le potentiel Redox est également mesuré  $E_{Pt}$  au cours du temps. Dans ce cas, l'électrode de mesure est celle de platine et l'électrode de référence, celle au calomel saturé. On peut ainsi en déduire directement la concentration en iode libre avec la mesure de  $U_{I^-/Pt}$  et l'équation (V.17). Pour calculer la concentration en ion iodure à partir de l'équation (V.15), le potentiel  $E_{I^-}$  doit être connu, il s'obtient d'après l'équation (V.16) en faisant la somme de la tension  $U_{I^-/Pt}$  et du potentiel  $E_{Pt}$  mesurés. Pour ce qui est de la concentration en ion triiodure, celle-ci est calculée comme le produit des concentrations en iode et ion iodure multipliée par la constante d'équilibre de la réaction (3). Pour prendre la mesure du potentiel, on attend que la valeur affichée soit suffisamment stable mais le fait que les solutions soient visqueuses est un problème car plus la viscosité augmente et plus le temps de stabilisation du potentiel mesuré est long.

En théorie, ce ne sont pas les concentrations en ions iodure et triiodure que nous obtenons mais bien les activités d'après la relation de Nernst. Il s'agirait donc de tenir compte du coefficient d'activité des espèces concernées qui dépend de la force ionique de la solution et qui n'est donc pas accessible facilement. Pour les solutions diluées, on peut le prendre égal à 1, c'est-à-dire l'activité de l'ion à mesurer est égale à sa concentration. Mais pour les solutions plus concentrées, on ne peut plus assimiler l'activité à la concentration. Ainsi, pour permettre l'accès à la concentration ionique désirée par une simple mesure de la tension, des méthodes analytiques ont été développées rendant superflue une connaissance exacte du coefficient d'activité. En effet, la force ionique de la solution à mesurer est maintenue constante en ajoutant une solution d'un électrolyte inerte dont la force ionique est bien plus élevée que celle de l'échantillon de manière à ce que la force ionique de l'échantillon soit négligeable. Souvent, cette solution est utilisée pour stabiliser la valeur du pH et éliminer les ions perturbateurs en même temps. Ces solutions sont appelées TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Ici, aucun TISAB n'a été utilisé, l'étude ayant été réalisée en très peu de temps et à titre indicatif pour rendre compte ou non de l'existence d'une réaction parasite entre l'HEC et l'iode, susceptible d'impacter les résultats obtenus lors de la caractérisation du micromélange en milieu visqueux dans la cuve agitée (cf. chapitre IV).

Dans la suite de l'étude, l'incertitude liée à la mesure des concentrations par potentiométrie correspond à un écart relatif compris entre 5 et 10 % sur la valeur de la concentration obtenue.

## V.4.2 ETUDE REALISEE EN MILIEU ACIDE

### V.4.2.1 Cas de la concentration faible en ion iodure

Une solution mère de KI/I<sub>2</sub> est préparée de manière à obtenir, après dilution, les concentrations en iode et ion iodure initiales suivantes :  $[I^-]_0=8,4 \cdot 10^{-4}$  M et  $[I_2]_0= 4,5 \cdot 10^{-5}$  M. Elles correspondent à celles utilisées lors de l'étude de l'équilibre I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> par spectrophotométrie UV-Visible au paragraphe V.3.1. On injecte 205 μL de cette solution mère à 15 mL d'une solution aqueuse contenant ou non du HEC. L'idée est de rester dans les mêmes proportions que lors de l'étude de l'équilibre I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> par spectrophotométrie UV-Visible pour essayer de comparer les différents résultats même s'ils n'ont pas été obtenus en même temps et exactement dans les mêmes conditions. Les valeurs théoriques attendues pour les différentes concentrations mesurées à l'équilibre sont :  $[I^-]_{eq}=8,2 \cdot 10^{-4}$  M,  $[I_2]_{eq}= 2,8 \cdot 10^{-5}$  M et  $[I_3^-]_{eq}= 1,7 \cdot 10^{-5}$  M dans le cas de l'eau.

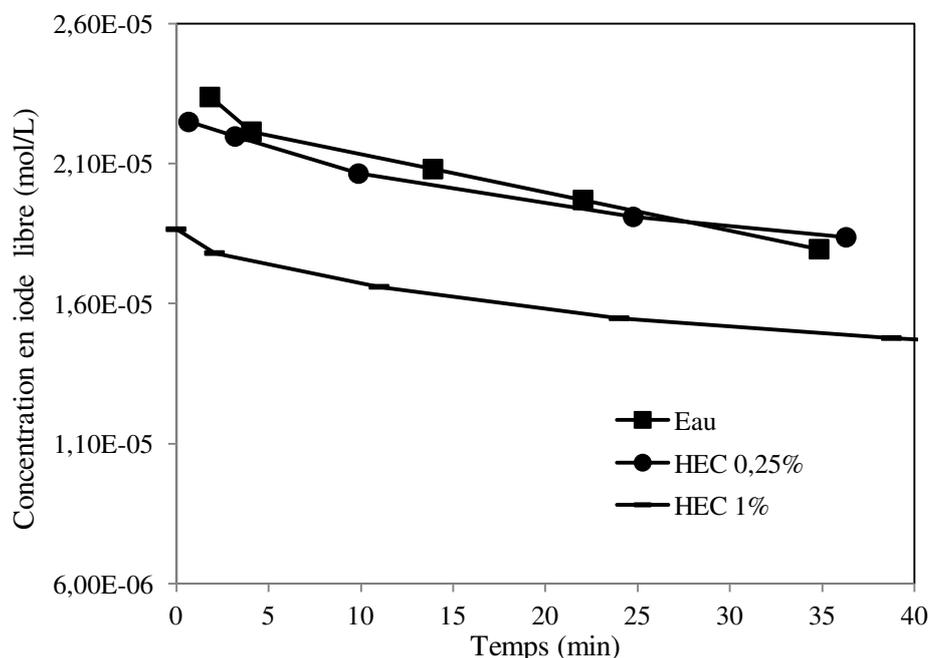


Figure V.13 : Evolution de la concentration en iode libre au cours du temps en milieu acide (pH = 2-3) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :  $[I^-]_0=8,4 \cdot 10^{-4}$  M et  $[I_2]_0= 4,5 \cdot 10^{-5}$  M.

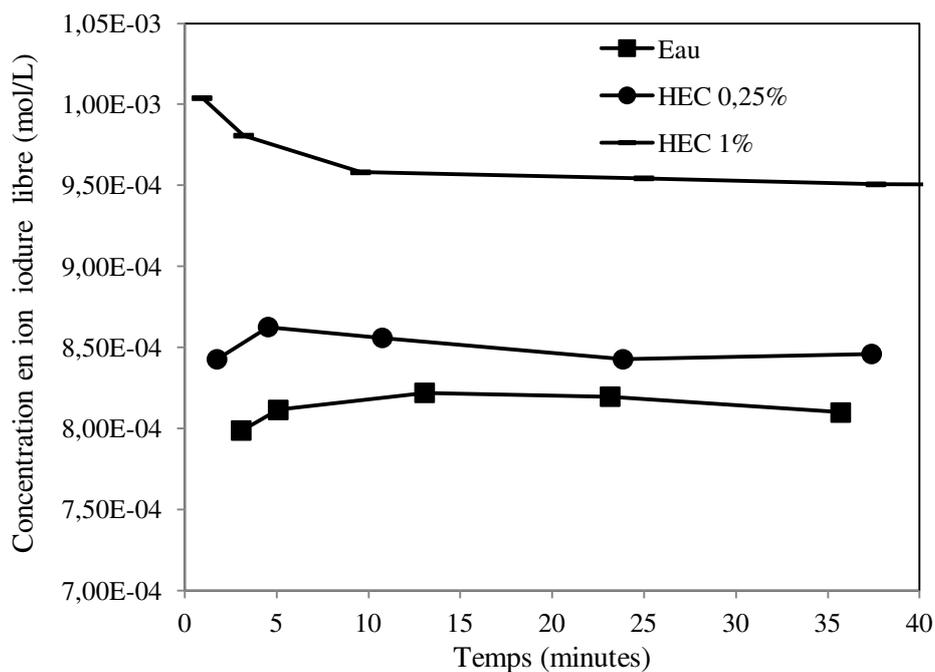


Figure V.14 : Evolution de la concentration en ion iodure au cours du temps en milieu acide (pH = 2-3) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :

$$[I^-]_0 = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M et } [I_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

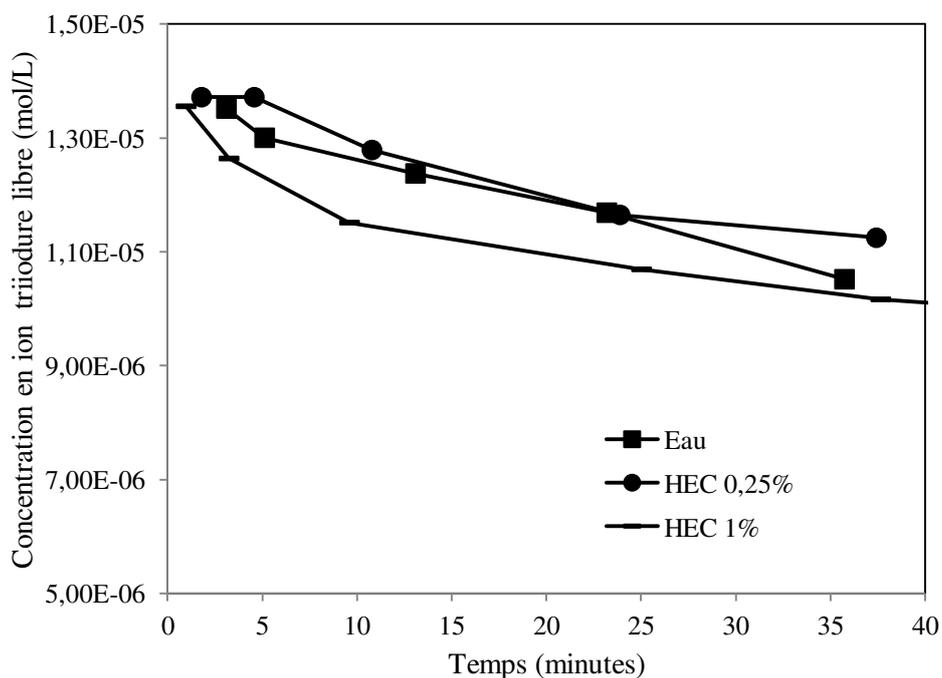


Figure V.15 : Evolution de la concentration en ion triiodure au cours du temps en milieu acide (pH = 2-3) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :

$$[I^-]_0 = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M et } [I_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Sur la Figure V.13, la concentration en iode  $I_2$  diminue aussi bien dans l'eau que dans l'HEC au cours du temps mais la valeur de la concentration reste plus faible pour HEC 1% que pour l'eau et HEC 0,25 % avec un écart relatif de 20 % en moyenne. Cela est certainement dû non seulement à la formation de complexes iode/polymère qui entraîne la diminution de la concentration en iode libre mesurée mais également à la réaction parasite formulée par l'équation (V.10) qui consomme l'iode  $I_2$ . La formation de complexes ainsi que la réaction parasite sont d'autant plus importantes que le pourcentage massique en polymère augmente comme on a pu déjà le pressentir lors de l'étude précédente sur la Figure V.5 notamment. D'après la Figure V.14, la concentration en ion iodure est légèrement plus grande dans l'HEC 1 % que dans l'HEC 0,25 % et l'eau, cela signifie qu'il s'est formé des ions iodure probablement dus à la réaction parasite formulée par l'équation (V.10) avec un écart relatif de 14% en moyenne. Pour la concentration en ion triiodure libre, celle-ci est du même ordre de grandeur dans l'eau et dans l'HEC avec un écart relatif de 10 % au maximum d'après la Figure V.15. En effet, la concentration en iode libre ayant diminué quasiment d'autant que la concentration en ion iodure libre a augmenté, les deux effets se compensent et cela donne une concentration en ion triiodure libre quasiment la même dans l'eau et l'HEC 1 %.

Pour rendre compte de l'existence de complexes entre les ions triiodure et l'HEC de la forme  $HEC.I_3^-$ , on peut postuler la relation suivante :

$$[I_3^-]_{eq\ totale}^{HEC\ 1\%} = [I_3^-]_{eq\ libre}^{HEC\ 1\%} + [I_3^-]_{eq\ complexé}^{HEC\ 1\%} \quad (V.18)$$

Or, d'après l'étude précédente par spectrophotométrie UV-Visible, l'écart relatif entre les concentrations en ion triiodure à l'équilibre respectivement dans l'eau et l'HEC 1 % serait de l'ordre de 20 % ( $[I_3^-]_{eq} = 1,8.10^{-5}$  M pour l'eau et  $[I_3^-]_{eq\ totale} = 2,3.10^{-5}$  M pour HEC 1 % cf. Figure V.4) donc on peut écrire la relation suivante :

$$[I_3^-]_{eq\ totale}^{HEC\ 1\%} = 1,2 \times [I_3^-]_{eq}^{eau} \quad (V.19)$$

Et d'après les résultats obtenus par potentiométrie, on peut également écrire la relation suivante :

$$[I_3^-]_{eq\ libre}^{HEC\ 1\%} = 0,9 \times [I_3^-]_{eq}^{eau} \quad (V.20)$$

Ainsi, on pourrait estimer grossièrement la concentration en ion triiodure  $I_3^-$  complexé qui serait de l'ordre de 30 % de la concentration en ion triiodure à l'équilibre dans l'eau, soit 25 % de la concentration totale en ion triiodure dans la solution de polymère HEC 1 %.

Dans ces conditions de pH acide, peu d'ions triiodure sont consommés par la réaction parasite, ce qui pourrait expliquer la plus grande valeur de la densité optique mesurée à 353 nm pour HEC 1 % qui comprend la mesure de la part d'ions triiodure non complexés.

#### V.4.2.2 Cas de la concentration élevée en ion iodure

Une solution de  $KI/I_2$  est préparée de manière à obtenir après dilution, les concentrations en iode et ion iodure initiales suivantes :  $[I]_0=1,16 \cdot 10^{-2}$  M et  $[I_2]_0= 4,5 \cdot 10^{-5}$  M. Elles correspondent à celles utilisées lors de l'étude de l'équilibre  $I_2/I/I_3^-$  par spectrophotométrie UV-Visible au paragraphe V.3.2. On procède de même que précédemment pour les manipulations. Les valeurs théoriques attendues pour les différentes concentrations mesurées sont :  $[I]_{eq} \approx [I]_0$ ,  $[I_2]_{eq}= 4,8 \cdot 10^{-6}$  M et  $[I_3^-]_{eq}= 4,0 \cdot 10^{-5}$  M dans le cas de l'eau.

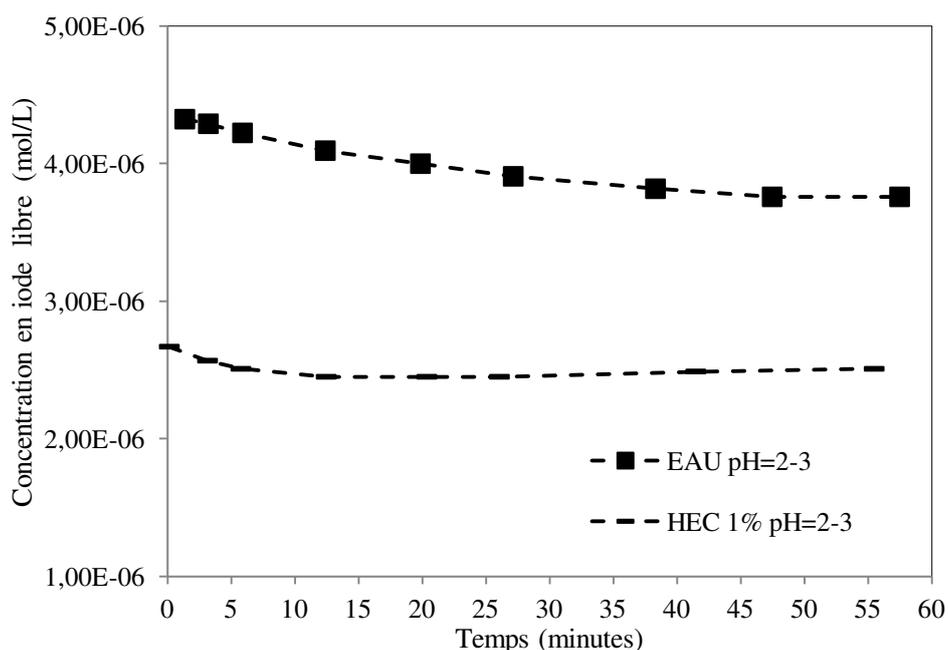


Figure V.16 : Evolution de la concentration en iode libre au cours du temps en milieu acide (pH = 2-3) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :  $[I]_0=1,16 \cdot 10^{-2}$  M et  $[I_2]_0= 4,5 \cdot 10^{-5}$  M.

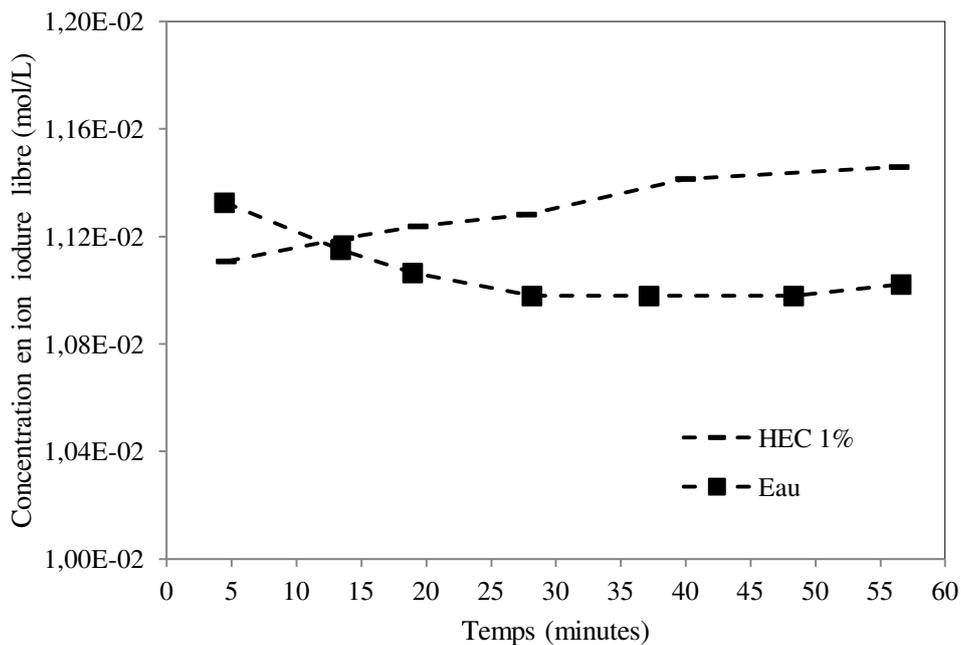


Figure V.17 : Evolution de la concentration en ion iodure libre au cours du temps en milieu acide (pH = 2-3) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :  $[I]_0=1,16.10^{-2}$  M et  $[I_2]_0= 4,5.10^{-5}$  M.

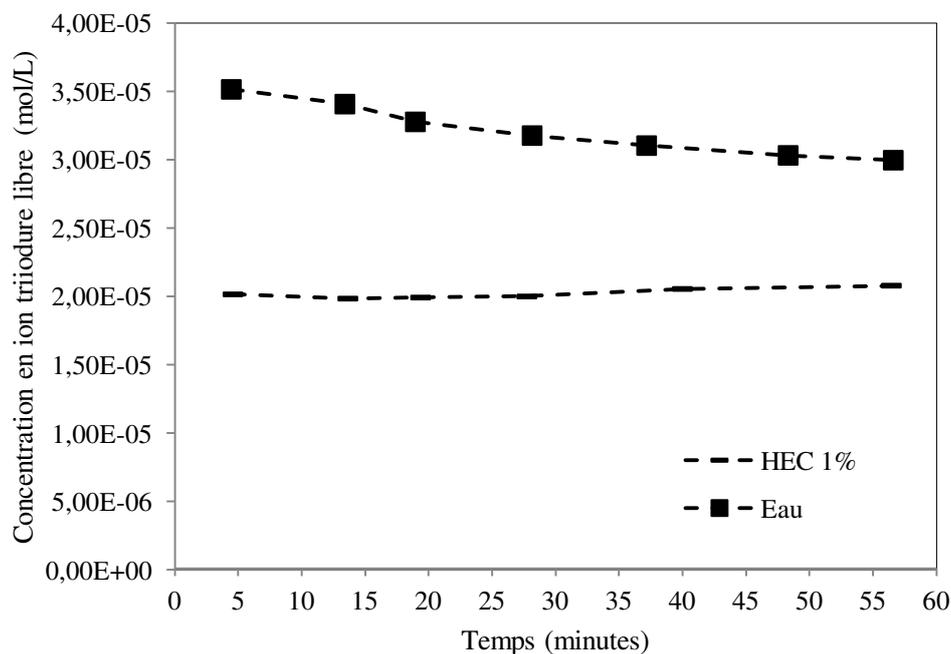


Figure V.18 : Evolution de la concentration en ion triiodure libre au cours du temps en milieu acide (pH = 2-3) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :  $[I]_0=1,16.10^{-2}$  M et  $[I_2]_0= 4,5.10^{-5}$  M.

Sur la Figure V.16, la concentration en  $I_2$  diminue légèrement plus dans l'eau au cours du temps (9,6 % écart relatif entre la première et la dernière valeur) que dans l'HEC (8 % écart relatif entre la première et la dernière valeur) mais on ne peut pas dire que cette différence entre les écarts relatifs est réellement significative au vu de l'incertitude expérimentale comprise entre 5 et 10 %. La concentration en iode libre reste néanmoins plus faible dans une solution d'HEC 1 % que dans l'eau avec un écart relatif de 38 % en moyenne. Comme précédemment, ce phénomène est certainement lié à la fois à l'existence de complexes iode/polymère et à la réaction parasite (V.10). D'après la Figure V.17, on remarque que la concentration en ion iodure est très légèrement plus grande dans l'HEC 1 % que dans l'eau avec un écart relatif de 3 %, ce qui n'est pas du tout significatif. Ainsi, on ne parvient pas à observer une réelle augmentation de la concentration en ion iodure due à la réaction parasite proposée par l'équation (V.10). Cela peut être dû au fait que la concentration en ion iodure est déjà très élevée donc on ne verra pas de manière significative son augmentation par la mesure du potentiel. Quant à la concentration en ion triiodure libre, celle-ci est plus petite dans l'HEC que dans l'eau avec un écart relatif de l'ordre de 38 % comme on peut le voir sur la Figure V.18. Ceci est cohérent puisque comme la concentration en ion iodure est quasiment la même dans l'eau et l'HEC 1%, il en découle d'après l'écriture de la relation d'équilibre entre  $I^-$ ,  $I_2$  et  $I_3^-$ , une diminution similaire de  $I_3^-$  et  $I_2$ . On peut également comparer la concentration  $I_3^-$  libre et celle totale en utilisant les mesures réalisées d'après la Figure V.6 et ainsi estimer grossièrement mais à titre indicatif la concentration en ion triiodure  $I_3^-$  complexé qui serait de l'ordre de 36% de la concentration totale en ion triiodure  $I_3^-$  dans la solution de polymère. Le même raisonnement que dans le paragraphe précédent a été employé en sachant que d'après la Figure V.6, l'écart relatif entre les deux concentrations en ion triiodure à l'équilibre dans l'eau et l'HEC 1 % serait de l'ordre de 2 % ( $[I_3^-]_{eq} = 4,3 \cdot 10^{-5}$  M pour l'eau et  $[I_3^-]_{eq\ totale} = 4,2 \cdot 10^{-5}$  M pour HEC 1 %).

### V.4.3 ETUDE REALISEE EN MILIEU BASIQUE

Une solution de  $KI/I_2$  est préparée de manière à obtenir, après dilution, les concentrations en iode et ion iodure initiales suivantes :  $[I^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  M et  $[I_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$  M. Elles correspondent à celles utilisées dans le paragraphe précédent V.4.2.2. On procède également de la même manière que précédemment pour les manipulations. Les valeurs théoriques

attendues pour les différentes concentrations mesurées sont:  $[I^-]_{eq} \approx [I^-]_0$ ,  $[I_2]_{eq} = 4,8 \cdot 10^{-6}$  M et  $[I_3^-]_{eq} = 4,0 \cdot 10^{-5}$  M dans le cas de l'eau.

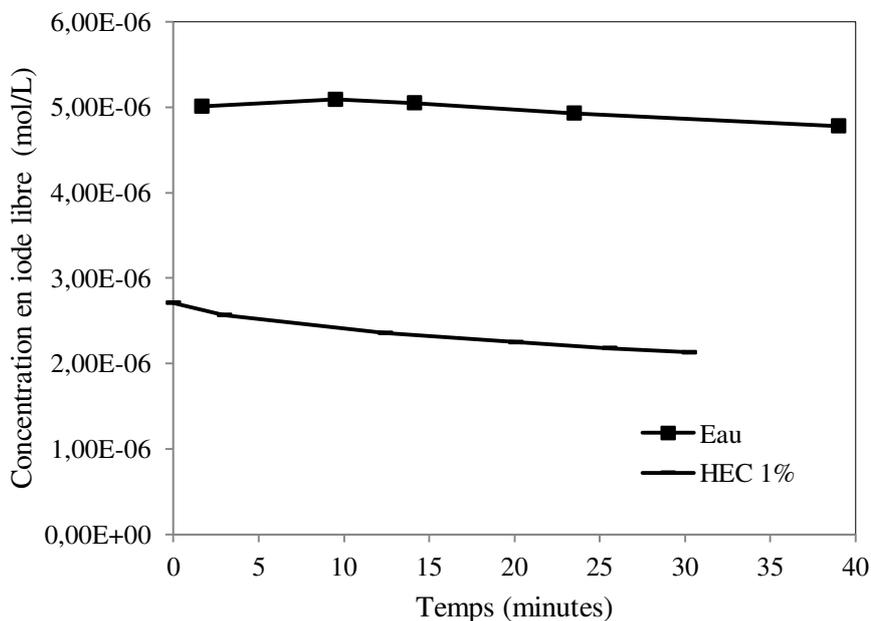


Figure V.19 : Evolution de la concentration en iode libre au cours du temps en milieu basique (pH = 7,4-7,8) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :  $[I^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  M et  $[I_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$  M.

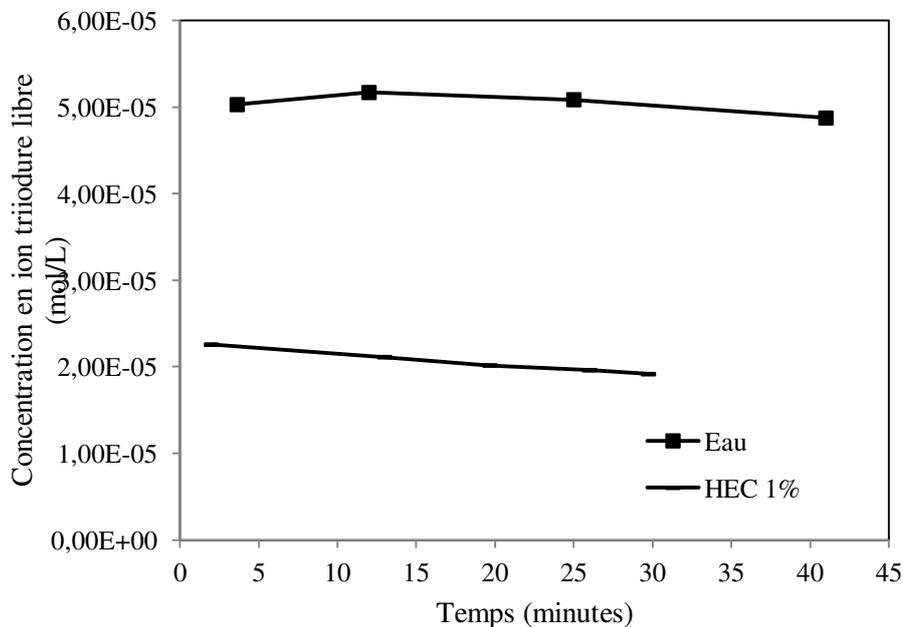


Figure V.20 : Evolution de la concentration en ion triiodure libre au cours du temps en milieu basique (pH = 7,4-7,8) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :  $[I^-]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  M et  $[I_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$  M.

Sur la Figure V.19, on remarque que la concentration en iode  $I_2$  semble légèrement diminuer déjà dans l'eau au cours du temps (10% d'écart relatif entre la première et la dernière valeur) mais cette diminution n'est pas réellement significative au vu de la valeur de l'écart relatif. Par contre, la concentration en iode  $I_2$  diminue davantage en présence d'HEC (20 % d'écart relatif entre la première et la dernière valeur) au cours du temps. De plus, on observe toujours une valeur de concentration en iode libre  $I_2$  plus faible pour HEC 1% que pour l'eau avec un écart relatif de 50% en moyenne donc beaucoup plus grand que dans les conditions de pH acide. On doit donc dans ce cas-là tenir compte non seulement de la formation de complexes iode/polymère mais également de la réaction parasite qui consomme davantage l'iode  $I_2$  en milieu basique (cf. Figure V.21). Pour ce qui est de la concentration en ion iodure (non représentée), celle-ci est plus petite dans l'HEC 1 % que dans l'eau avec un écart relatif de 12% environ. Ce résultat ne semble pas cohérent avec l'hypothèse de l'existence de la réaction parasite qui entraînerait la formation d'ions iodure mais il faut tout de même tenir compte de l'incertitude importante liée à la mesure de concentration par potentiométrie qui est de l'ordre de 10 % et ainsi on peut en conclure que la concentration en ion iodure n'est pas réellement plus petite dans l'HEC que dans l'eau. Des expériences pour confirmer ou infirmer cette tendance devraient malgré tout être poursuivies lors d'une étude ultérieure. Sur la Figure V.20, la concentration en ion triiodure libre est plus petite dans l'HEC 1 % que dans l'eau avec un écart relatif très important de l'ordre de 60 %. Ceci est en lien direct avec le fait que la concentration en iode  $I_2$  est diminuée de 50 % comparée à celle dans l'eau donc on forme moins d'ions triiodure. D'après la Figure V.9, l'écart relatif entre les concentrations en ion triiodure à l'équilibre dans l'eau et l'HEC 1 % étant de l'ordre de 20% ( $[I_3^-]_{eq} = 4,3 \cdot 10^{-5}$  M pour l'eau et  $[I_3^-]_{eq} = 3,6 \cdot 10^{-5}$  M pour HEC 1 % ), on pourrait ainsi estimer comme précédemment, la concentration d'ions triiodure  $I_3^-$  complexés qui serait de l'ordre de 40 % de la concentration en ion triiodure à l'équilibre dans l'eau, soit environ 50 % de la concentration totale en ion triiodure dans la solution de polymère. Malheureusement, il est difficile de réaliser une telle comparaison et l'estimation de la concentration en ion triiodure complexé s'avère être faussée car il aurait fallu prendre les mesures de densité optique à chaque instant et donc en même temps que la mesure de potentiel.

Pour comparer avec le milieu acide dans le cas d'une solution d'HEC 1 %, on peut observer que la concentration en iode libre continue de diminuer en milieu basique alors qu'elle cesse de diminuer en milieu acide après environ 10 minutes de mesure d'après la Figure V.21. La réaction parasite est donc favorisée en milieu basique et la solution est alors plus stable à pH

acide. De plus, il ne faut pas négliger le fait qu'en fonction du pH (acide ou basique), l'iode est présent sous différentes formes ( $\text{HIO}$ ,  $\text{IO}^-$ ) comme on a pu le voir au paragraphe V.3.3 et que la réaction parasite proposée n'est certainement pas uniquement responsable de la décroissance de l'iode dans la solution. D'autres phénomènes plus complexes jouent probablement un rôle.

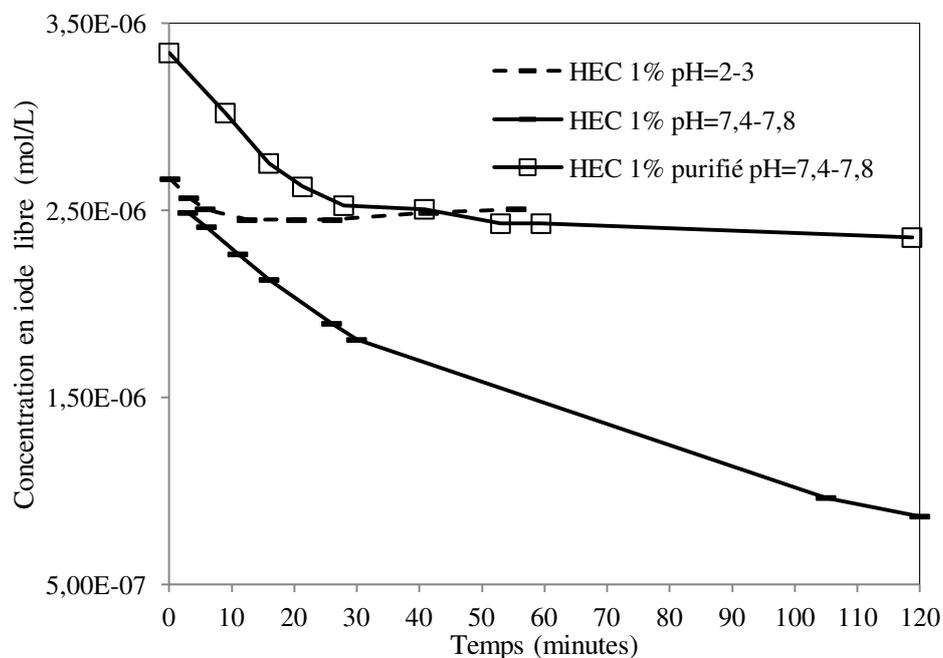


Figure V.21 : Evolution de la concentration en iode libre au cours du temps en milieu basique (pH = 7,4-7,8) à 25° C avec des concentrations en ion iodure et en iode initiales égales à :

$$[\text{I}]_0 = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ M} \text{ et } [\text{I}_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Une expérience a été réalisée en milieu basique avec une solution d'HEC 1 % contenant du HEC purifié pour comparer avec la solution d'HEC 1 % non purifié. Un seul essai a pu être effectué car après la purification, une toute petite quantité d'HEC avait été récupérée (moins de 1 g). Pour ce faire, une solution d'HEC 1 % a été dialysée avec de l'eau Millipore pendant une semaine (Maleki, 2005) pour ôter les impuretés de faible masse molaire, susceptible de favoriser la réaction parasite suspectée d'après le paragraphe V.3.2. Pour faire la dialyse, une membrane à base de cellulose régénérée avec un seuil de masse molaire (MWCO) égal à 25000 (Spectrum® Labs) a été choisie. Après la dialyse, les solutions ont été lyophilisées pendant 24 h. Visuellement, l'HEC purifié semble beaucoup plus blanc alors que l'HEC non purifié est plutôt de couleur beige comme on peut le constater sur la Figure V.22. Des expériences de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont également été réalisées avant et après purification dans du

D<sub>2</sub>O et du DMSO-d<sub>6</sub> mais aucune différence significative n'a pu être observée. En effet, le polymère HEC ayant une grande masse molaire (720 000 g.mol<sup>-1</sup>) et les impuretés étant certainement en faible quantité, la technique d'analyse par RMN ne permet pas de distinguer les deux. D'après la Figure V.21, concernant l'HEC 1% purifié, on remarque d'une part qu'en termes de concentration en iode libre mesurée, celle-ci est plus grande que dans l'HEC 1 % non purifié; cela laisse à penser qu'il se forme moins de complexes iode/polymère et que la réaction parasite est moins importante. D'autre part, la diminution de la concentration de l'iode libre est à peu près identique pendant les 20-30 premières minutes puis, l'iode semble cesser d'être consommé dans l'HEC 1 % alors qu'il continue à l'être dans la solution d'HEC 1 % non purifié. On peut en conclure que l'iode est plus stable dans l'HEC 1 % purifié. Ainsi le fait d'avoir purifié le polymère donne un résultat différent donc on peut dire que les impuretés de faible masse molaire présentes dans la formulation du HEC commercial jouent un rôle dans la diminution de l'iode au cours du temps.



Figure V.22 : Illustration de l'apparence de la poudre d'HEC avant (à gauche) et après (à droite) purification.

#### V.4.4 ETUDE REALISEE EN L'ABSENCE D'ION IODURE

##### V.4.4.1 Influence du pourcentage massique en HEC

Une solution d'iode I<sub>2</sub> saturée est préparée ayant les concentrations en iode et ion iodure suivantes : [I<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1,24.10<sup>-3</sup> M et [I<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 7,11.10<sup>-6</sup> M avant d'être ajoutée dans la solution HEC-eau. Ces concentrations ont été déduites de la mesure par spectrophotométrie UV-Visible respectivement des densités optiques à 353 nm et 460 nm (DO<sub>353nm</sub> = 0,2127 et DO<sub>460nm</sub> = 0,9297) de la solution avec le spectrophotomètre sur place. On injecte 2 mL de cette solution à 15 mL d'une solution aqueuse avec et sans HEC. Initialement, après dilution, les concentrations en iode et triiodure devraient être de l'ordre des valeurs suivantes : [I<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1,46.10<sup>-4</sup> M et [I<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 8,36.10<sup>-7</sup> M dans le cas de l'eau. L'idée est de mettre en évidence la réaction entre l'HEC et l'iode proposée par M. Gottardi par l'équation (V.10) en l'absence d'ion

iodure initialement. En effet, la présence d'ion iodure rend plus compliquée l'analyse des résultats puisque celle-ci dépend dans ce cas de la concentration en ion iodure (faible ou élevée) comme on a pu le constater dans les paragraphes précédents.

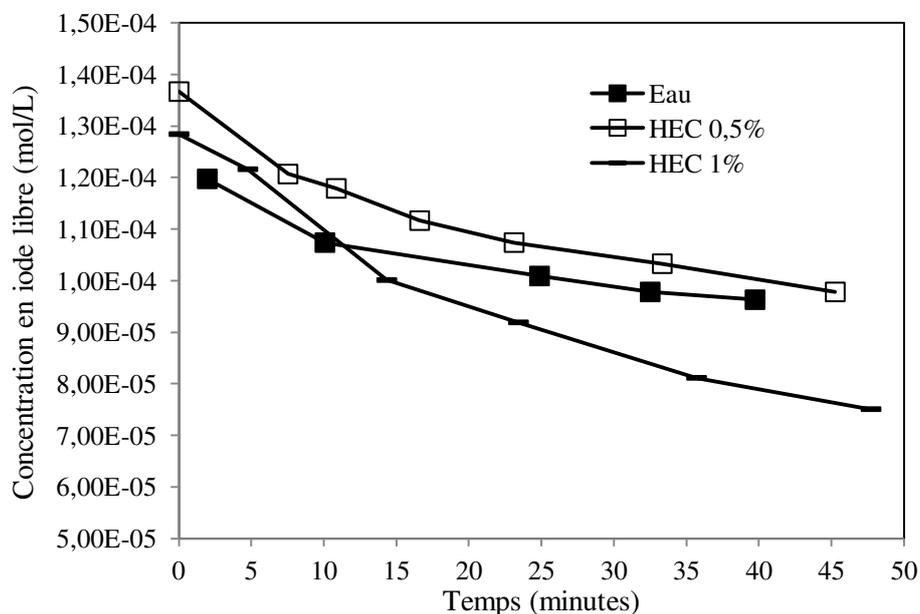


Figure V.23 : Evolution de la concentration en iode libre au cours du temps en milieu neutre (pH = 6,8-7) à 25° C avec une concentration en iode initiale égale à :  $[I_2]_0 = 1,41.10^{-4}$  M.

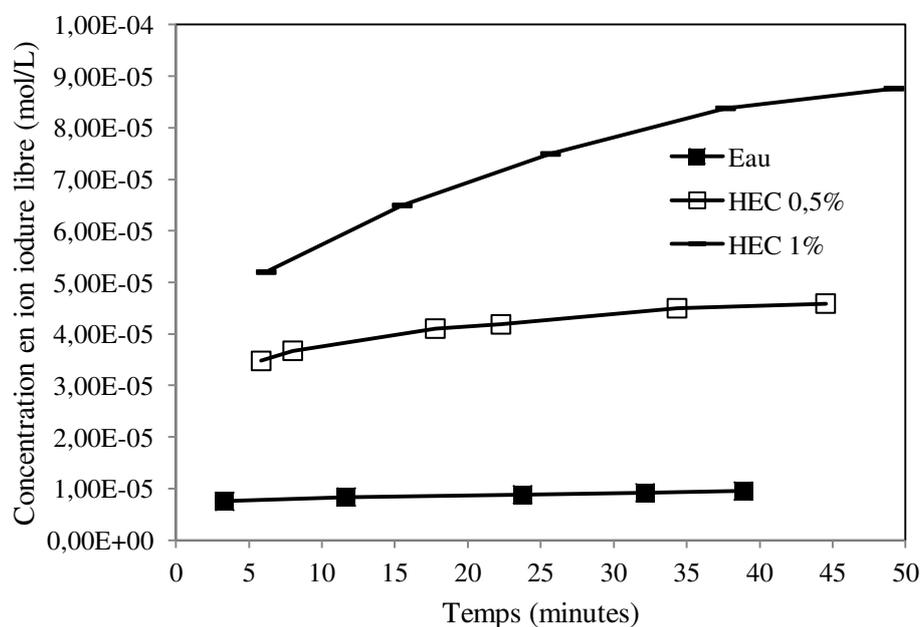


Figure V.24 : Evolution de la concentration en ion iodure libre au cours du temps en milieu neutre (pH = 6,8-7) à 25° C avec une concentration en iode initiale égale à :  $[I_2]_0 = 1,41.10^{-4}$  M.

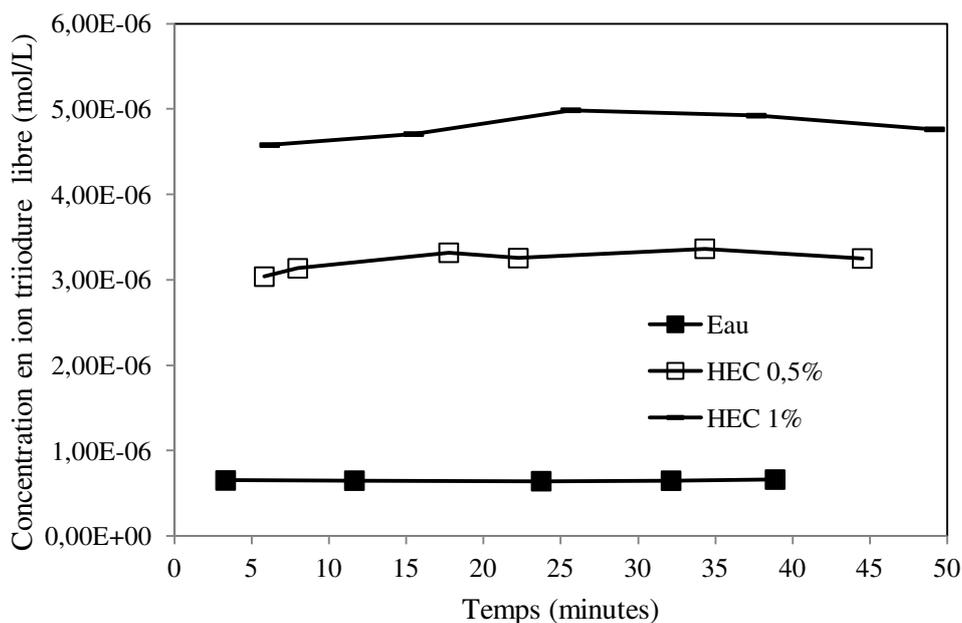


Figure V.25 : Evolution de la concentration en ion triiodure libre au cours du temps en milieu neutre (pH = 6,8-7) à 25° C avec une concentration en iode initiale égale à :

$$[I_2]_0 = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Sur les Figures V.23 et V.24, on observe que la concentration en iode  $I_2$  diminue au cours du temps tandis que la concentration en ion iodure  $I^-$  augmente d'autant plus que le pourcentage en HEC augmente. Ceci confirme l'existence d'une réaction parasite formulée par l'équation (V.10). Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure V.25, cela entraîne une augmentation de la concentration en ion triiodure à l'équilibre dans la solution de polymère comparé à l'eau. Par contre, malgré l'utilisation d'une électrode de pH, aucune diminution significative du pH, indiquant une formation d'acide n'a pu être observée. La réaction qui a lieu entre l'iode et l'HEC ne correspond peut-être pas exactement à la réaction formulée par l'équation (V.10). Dans le cas de l'eau, la diminution de la concentration en iode  $I_2$  ainsi que l'augmentation en ion iodure  $I^-$  sont plutôt à attribuer à la réaction d'évaporation de l'iode. En effet, l'iode est très volatile car il possède une pression de vapeur saturante à 25° C relativement faible de l'ordre de 40 Pa. On peut également remarquer qu'initialement, il y a un problème de mélange en milieu visqueux dans le réacteur agité par un barreau magnétique car la concentration en iode apparaît être plus élevée dans la solution d'HEC 1 % comparé à l'eau. Ceci signifie donc que la solution visqueuse n'est pas complètement homogène au départ et qu'il aurait fallu attendre plus longtemps pour prendre les premières valeurs de potentiels.

#### V.4.4.2 Influence du pH pour une solution d'HEC 1 %

Il s'agit ici de la même solution de  $I_2$  saturée, qui a été gardée un jour de plus et dont les concentrations en iode et ion triiodure ont été à nouveau évaluées. Naturellement, il s'est formé davantage d'ion triiodure et la concentration en iode a diminué due à la réaction d'hydrolyse lente de l'iode dans l'eau à pH neutre. Les concentrations obtenues à partir de la mesure des densités optiques respectivement à 353 nm et 460 nm ( $DO_{353nm} = 1,733$  et  $DO_{460nm} = 0,841$ ) sont les suivantes :  $[I_2]_0 = 1,04 \cdot 10^{-3}$  M et  $[I_3^-]_0 = 6,48 \cdot 10^{-5}$  M. De même, on injecte 2 mL de cette solution à 15 mL d'une solution aqueuse avec et sans HEC. Initialement, après dilution, les concentrations en iode et triiodure devraient être de l'ordre des valeurs suivantes :  $[I_2]_0 = 1,22 \cdot 10^{-4}$  M et  $[I_3^-]_0 = 7,62 \cdot 10^{-6}$  M pour l'eau.

D'après la Figure V.26, on constate que la concentration en iode libre diminue au cours du temps quel que soit le pH. Par contre, la valeur de la concentration en iode libre est plus faible quand le pH augmente. Quant à la concentration en ion iodure libre, celle-ci augmente au cours du temps quel que soit le pH mais sa formation est d'autant plus importante que le pH augmente. On peut donc en conclure que la réaction parasite entre le polymère et l'iode est bien favorisée à pH basique comme pressenti sur la Figure V.11. Ainsi, la formation des ions triiodure  $I_3^-$  est plus importante quand le pH augmente comme montré sur la Figure V.28, ce qui est cohérent avec l'augmentation des pics en fonction du pH sur la Figure V.11, correspondant à la formation de l'espèce  $I_3^-$  totale c'est-à-dire à la fois libre et complexée. Par contre, les ions triiodure libres ne semblent pas stables à pH basique mais des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour valider ou non ce résultat.

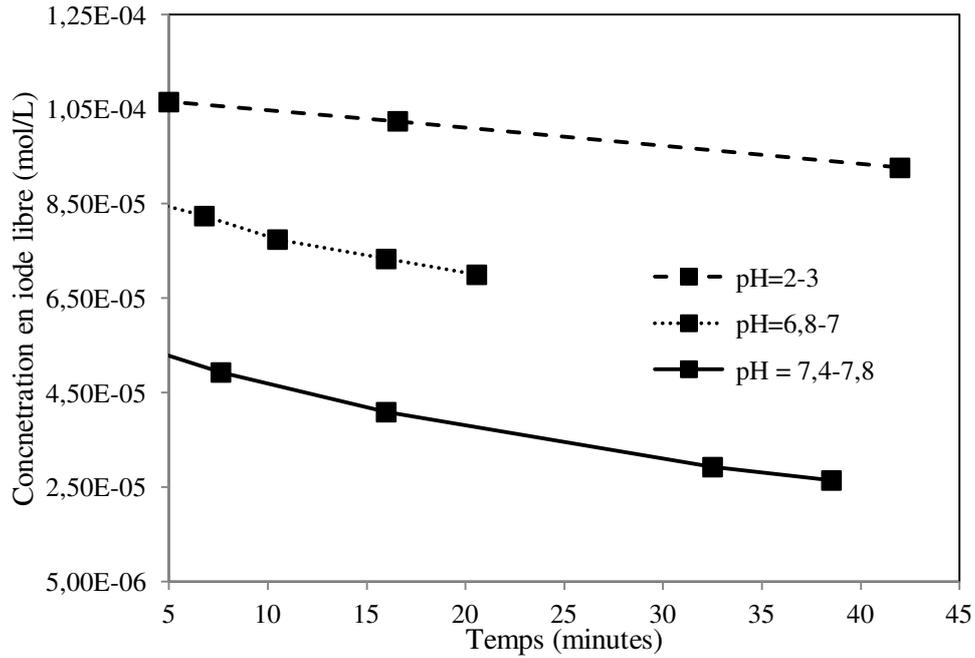


Figure V.26 : Evolution de la concentration en iode libre dans une solution d'HEC 1 % à différents pH (25° C) avec une concentration en iode initiale égale à :  $[I_2]_0 \approx 1,22 \cdot 10^{-4}$  M.

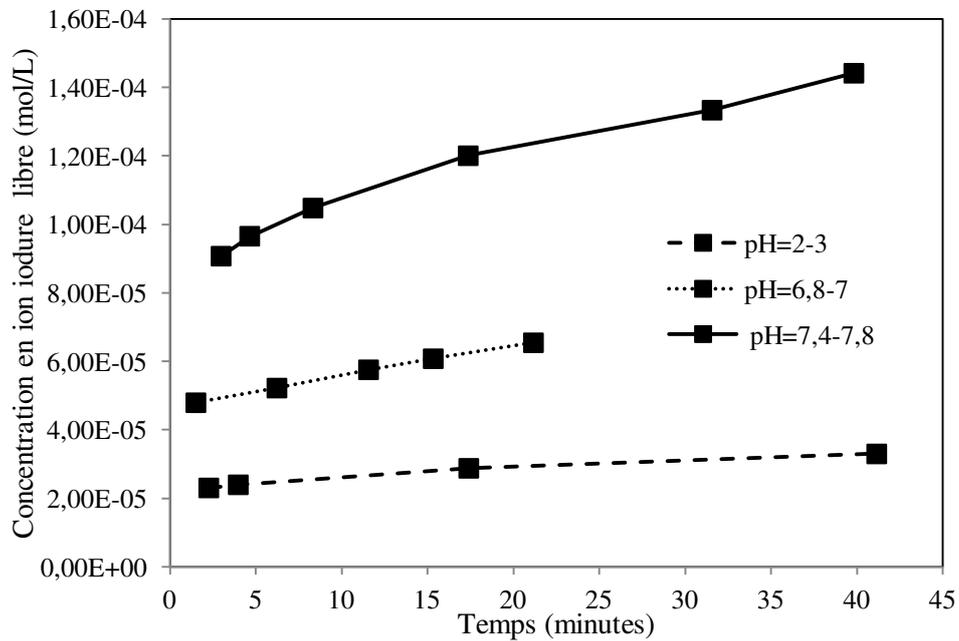


Figure V.27 : Evolution de la concentration en ion iodure libre dans une solution d'HEC 1 % à différents pH (25° C) avec une concentration en iode initiale égale à :  $[I_2]_0 \approx 1,22 \cdot 10^{-4}$  M.

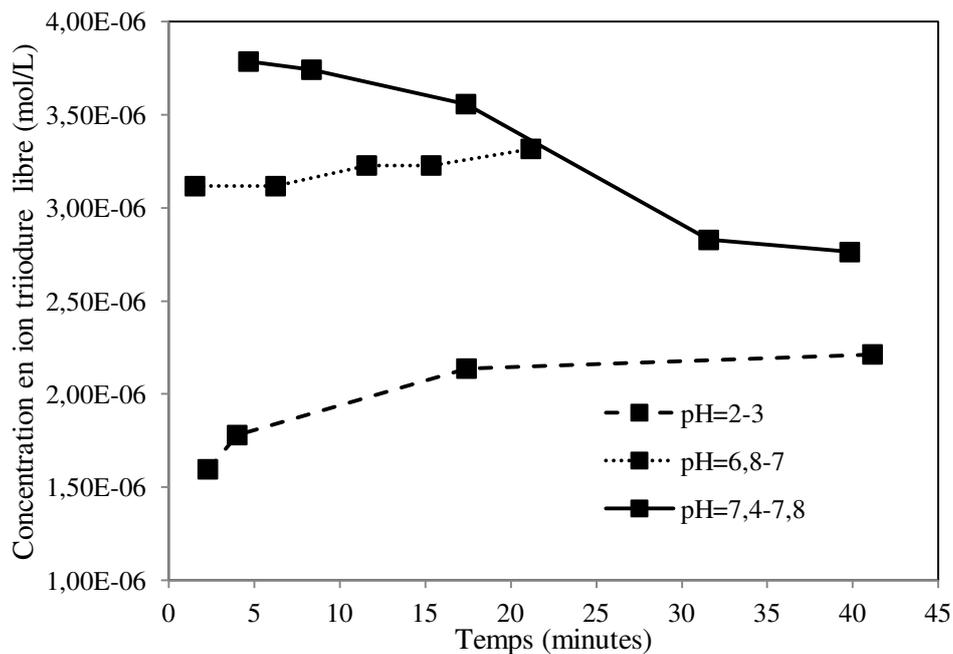


Figure V.28 : Evolution de la concentration en ion triiodure libre dans une solution d'HEC 1% à différents pH (25° C) avec une concentration en iode initiale égale à :  $[I_2]_0 \approx 1,22 \cdot 10^{-4}$  M.

#### V.4.5 CONCLUSION

D'après les différentes études réalisées, nous pouvons affirmer, de manière qualitative, que des complexes HEC-iode se forment et qu'une réaction entre l'iode et l'HEC existe que nous n'avions pas soupçonnée donc pas prise en compte dans les chapitres précédents (cf. Figure 29). Cependant, une étude plus approfondie et quantitative serait nécessaire pour comprendre exactement les phénomènes mis en jeu notamment avec le polymère HEC, inconnus jusqu'à présent et effectuer davantage d'expériences de répétabilité. En effet, la chimie de l'iode est un sujet plutôt difficile déjà dans l'eau pure, alors en présence de polymères organiques, tout devient très complexe et nous ne parvenons finalement qu'à avoir une vague idée de ce qui se passe réellement. Idéalement, le suivi par potentiométrie devrait être réalisé en même temps que la mesure par spectrophotométrie UV-Visible avec une sonde plongeante dans la solution. Ainsi, nous pourrions déduire la part d'ions triiodure complexés de celle libre à chaque instant. Nous pourrions même faire ces mesures pendant une expérience de caractérisation du micromélange dans la cuve agitée.

Malgré les différentes études menées, il reste difficile d'interpréter les résultats de micromélange obtenus au chapitre IV : d'une part, nous pourrions formuler comme hypothèse que les ions iodate, susceptibles de former un complexe avec l'HEC seraient moins disponibles pour réagir avec l'acide injecté car il y aurait moins d'ions iodate libres. Ainsi, d'une expérience à une autre en fonction du pourcentage en HEC, il y aurait moins d'iode potentiel donc potentiellement moins d'iode formé. Cette hypothèse part du principe que les ions iodate forment un complexe avec le polymère, ce qui n'a pas pu être vérifié. De plus, nous supposons dans ce cas que les espèces complexées ne réagiraient pas dans la réaction de *Dushman* mais seules les espèces libres. Cependant, nous ne connaissons pas la vitesse de la réaction de complexation et nous ne savons donc pas si celle-ci est rapide ou pas au regard de la vitesse de réaction de micromélange qui est quasiment instantanée. D'autre part, la deuxième hypothèse que nous pourrions formuler concerne l'impact sur la caractérisation du micromélange de l'existence d'une réaction parasite entre l'iode et le polymère qui consommerait ainsi l'iode formé durant la réaction et le temps que celui-ci s'homogénéise dans la cuve, l'iode formé pourrait être significativement consommé au vu des différents résultats présentés.

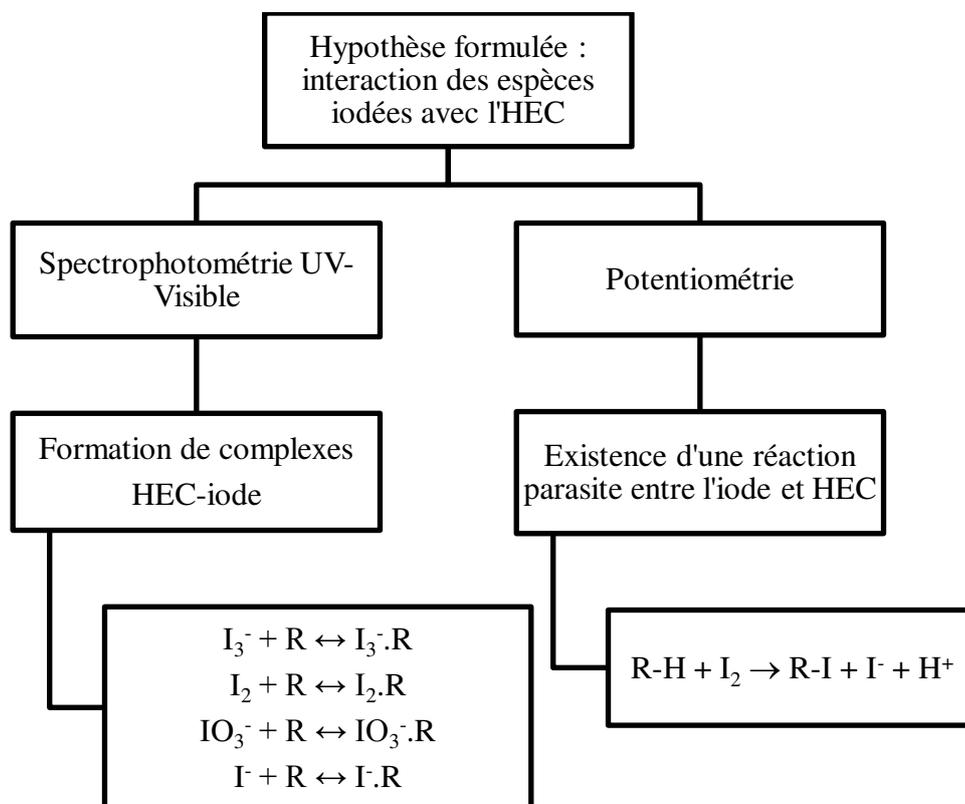


Figure V.29 : Organigramme de synthèse.

## V.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Atwater, J. E., Sauer, R.L., 1996. Numerical simulation of iodine speciation in relation to water disinfection aboard manned spacecraft I. Equilibria. *J. Environ. Sci. Health Part Environ. Sci. Eng. and Toxic Hazard. Subst. Control* A31 8, 1965–79.
- Burgot, J.-L., 2012. *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer Science & Business Media, p 317.
- Cooper, R.A., 2007. Iodine revisited. *Int. Wound J.* 4, 124–137.
- Gottardi, W., 2001. Chapter 8, Iodine and iodine compounds in: *Disinfection, Sterilization, and Preservation*. Block S.S., Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, p 159-183.
- Gottardi, W., 1985. The influence of the chemical behaviour of iodine on the germicidal action of disinfectant solutions containing iodine. *J. Hosp. Infect., Proceedings of the III World Congress on Antisepsis* 6, Supplement 1, 1–11.
- Gottardi, W., 1983. Potentiometric evaluation of the equilibrium concentrations of free and complex bound iodine in aqueous solutions of Polyvinylpyrrolidone-iodine (Povidone-iodine). *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 314, 582-858.
- Haynes, W.M., 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition, CRC Press, London.
- Horn, D., Ditter, W., 1984. Physikalisch-chemische Grundlagen der mikrobiziden Wirkung wässriger PVP-Jod-Lösungen, in: Hierholzer, P.D. med G., Görtz, A.-P.D.G. (Eds.), *PVP-Jod in der operativen Medizin*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 7–19.
- Hugo, W.B., 1991. A brief history of heat and chemical preservation and disinfection. *J. Appl. Bacteriol.*, 71, 9-18.
- Kaiho, T., 2014. *Iodine Chemistry and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, p 12.
- Lugol, J.G.A., 1829. *Mémoire sur l'emploi de l'iode dans les maladies scrofuleuses*. Paris.
- Maleki, A., 2005. *Structural and Dynamical Features in Microscopic and Macroscopic Hydrogels Prepared through Chemical Cross-Linking* (Master thesis). University of Oslo, Oslo.
- Mizrahi, B., Domb, A.J., 2007. Mucoadhesive tablet releasing iodine for treating oral infections. *J. Pharm. Sci.* 96, 3144–3150.
- Naorem, H., Singh, N.S., 2007. Effect of an Anionic Surfactant on the Complexation of Some Nonionic Polymers with Iodine in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. B* 111, 4098–4102.
- Palmer, D.A., Ramette, R.W., Mesmer, R.E., 1984. Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution. *J. Solut. Chem.* 13, 673–683.
- Pearce, J.N., Eversole, W.G., 1923. The Equilibrium between Iodine and Barium Iodide in Aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 28, 245–255.
- Tamura, Z.. Disinfection composition. United States Patent. US005256701A, 26 octobre 1993.
- Yu, X., Houtman, C., Atalla, R.H., 1996. The complex of amylose and iodine. *Carbohydr. Res.* 292, 129–141.



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de recherche visait un double objectif : développer et utiliser un système chimique pour caractériser l'efficacité du micromélange à des viscosités supérieures à 200 mPa.s. En effet, à l'heure actuelle, si les systèmes chimiques existants sont bien adaptés à l'étude du micromélange de produits faiblement visqueux, il n'existe pas de méthode simple et opérationnelle pour les fluides plus visqueux. Inscrite dans le cadre du projet ANR PROCIP, l'étude a consisté à mettre en place une nouvelle méthode de quantification de l'efficacité du micromélange en milieu visqueux dans des réacteurs agités.

Dans un premier temps, le choix du système chimique s'est orienté vers le système de réaction test iodure-iodate, notamment pour sa facilité d'analyse des produits de réaction obtenus par spectrophotométrie UV-Visible comparé aux autres systèmes test rencontrés dans la littérature. Le choix de l'agent viscosifiant s'est tourné vers l'HydroxyEthlyCellulose (HEC) de masse molaire  $720\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  qui possède un plus fort pouvoir viscosifiant que la glycérine, déjà utilisée auparavant, permettant ainsi d'augmenter significativement la viscosité sans en ajouter plus de 1% en masse dans le milieu (300 mPa.s pour 1 % d'HEC et 170 mPa.s pour 90% de glycérine dans l'eau). Les caractéristiques des solutions HEC-eau ont été étudiées : celles-ci présentent en particulier un comportement rhéologique non-newtonien et en l'occurrence rhéofluidifiant et la compatibilité de l'agent choisi avec le milieu réactionnel a été également vérifiée. L'ajout d'HEC entre 0,12 % et 1 % en masse dans l'eau, permet ainsi de couvrir une large gamme de viscosité allant de 3 mPa.s à 800 mPa.s en majorant la viscosité par sa valeur sur le plateau newtonien.

Dans un second temps, un nouveau protocole adapté du système de réaction iodure-iodate test existant a été mis en place pour l'étude du micromélange en milieu visqueux dans une cuve agitée avec le remplacement du tampon borate utilisé habituellement par le tampon phosphate pour améliorer la stabilité des produits de la réaction formés dans les solutions HEC-eau. La cinétique des réactions a aussi été étudiée en présence d'HEC pour savoir si la présence d'HEC a une influence sur la cinétique des réactions mises en jeu. D'une part, l'ordre 5 de la réaction a été validé et permet ainsi de représenter les points expérimentaux sur la gamme de conditions opératoires choisie. L'influence d'un sel sur la cinétique de la réaction de *Dushman* a également été confirmée en faisant varier la force ionique. D'autre part, la présence d'HEC n'a donc pas d'influence sur la cinétique de la réaction dans les conditions de concentrations

étudiées mais a une légère influence sur l'équilibre de la réaction (3). En l'occurrence, la constante d'équilibre augmente légèrement avec le pourcentage en HEC. Ainsi, il n'y a pas d'effet de la viscosité sur la cinétique de la réaction : la diffusion des ions au travers du milieu HEC-eau n'est donc pas limitante d'après les mesures de diffusion réalisées par RMN.

L'application du protocole établi, en présence d'HEC, a permis d'étudier le micromélange en milieu visqueux jusqu'à des viscosités de l'ordre de 300 mPa.s. Malgré certains résultats inattendus et difficiles à interpréter, les différents essais de caractérisation du micromélange en cuve agitée ont montré l'influence de la viscosité ainsi que des conditions hydrodynamiques sur le micromélange. En particulier, les résultats obtenus ont mis en évidence le ralentissement du micromélange au fur à mesure que la viscosité augmente pour des pourcentages en HEC inférieurs à 0,5 %. Par contre, pour des pourcentages en HEC supérieurs à 0,5 %, une « amélioration » du micromélange a été observée dans une large gamme de conditions expérimentales (différentes concentrations de réactifs, positions de l'injection, vitesses d'agitation et mobiles d'agitation).

Plusieurs causes potentielles ont été formulées en vue d'expliquer ce phénomène inattendu et difficile à interpréter. Les tests correspondant à leur validation ont été réalisés mais le phénomène observé demeure, malgré tout, inexpliqué jusqu'à présent. Des mesures de caractérisation du macromélange ont également été effectuées et même si l'existence de macro-hétérogénéités a été mise en évidence par la méthode LIF pour la solution HEC-eau à 1% comparé à celle à 0,5 %, nous n'avons pas pu prouver qu'il s'agissait de la cause à l'origine de la chute de densité optique mesurée à 353 nm à partir de 0,5 % en HEC. Nous avons donc décidé d'étudier si ce phénomène était lié à une interaction des espèces iodées avec l'HEC non détectée auparavant, pour rendre compte ou non de l'existence d'une réaction parasite qui pourrait expliquer le phénomène observé. Suite à cette étude, nous pouvons ainsi affirmer, de manière qualitative, que des complexes HEC-iodure se forment et qu'une réaction entre l'iodure et l'HEC existe que nous n'avions pas soupçonnée. Cependant, une étude plus approfondie et quantitative serait nécessaire pour comprendre exactement les phénomènes mis en jeu notamment avec le polymère HEC et pour faire le lien avec les résultats de micromélange obtenus. Ainsi, malgré les différentes études réalisées, il reste difficile d'interpréter certains des résultats obtenus.

Pour conclure, l'HEC choisi comme agent viscosifiant ne semble pas convenir totalement pour caractériser le micromélange avec la réaction test iodure-iodate en milieu visqueux. En fait, le protocole proposé est valable uniquement dans une certaine gamme de pourcentage

massique en HEC compris entre 0,12 % et 0,5 %. En outre, au-delà des processus de micromélange, il faudrait notamment davantage tenir compte des processus de macromélange en milieu visqueux, responsables plus particulièrement de la difficulté à homogénéiser parfaitement une solution visqueuse.

Ce travail ouvre plusieurs voies d'étude pour poursuivre les travaux de thèse. Pour expliquer les différents phénomènes observés, il serait intéressant d'étudier les macro-hétérogénéités dans la cuve en essayant notamment de les quantifier voire modéliser. D'un point de vue cinétique, d'une part, il serait important d'en connaître davantage sur les réactions de complexation pour mieux comprendre leur impact sur les réactions de micromélange et peut-être en tirer profit. D'autre part, il serait essentiel de trouver comment mesurer la cinétique des réactions de micromélange dans les vraies conditions de macromélange. Enfin, il serait aussi utile d'expliquer quel rôle la viscoélasticité du fluide pourrait jouer sur le micromélange, ce qui n'a jamais été étudié jusqu'à présent.



# **ANNEXES**



## ANNEXE 1 DIAGRAMME POTENTIEL - pH DU SYSTEME EAU/IODE

La détermination de la qualité du micromélange implique l'utilisation de la réaction de *Dushman* présentée ci-dessous.



La réaction (A1.1) est une réaction d'oxydo-réduction entre les couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ . Elle est obtenue en faisant la somme des deux demi-équations d'oxydo-réduction suivantes :



La réaction inverse à (A1.1) est la réaction de dismutation de l'iode et elle se produit à partir d'un certain pH, appelé pH de dismutation  $\text{pH}^*$ . Il s'agit de déterminer la valeur de ce pH à partir duquel l'iode n'est plus stable. Pour ce faire, on trace le diagramme potentiel-pH du système eau/iode simplifié en ne considérant comme espèces uniquement l'iode moléculaire  $\text{I}_2$ , les ions iodure  $\text{I}^-$ , les ions iodate  $\text{IO}_3^-$  et les ions triiodure  $\text{I}_3^-$ . Comme convention, on choisit de fixer la concentration totale en élément I, notée  $C_t$  avec égalité des concentrations atomiques des deux espèces sur la frontière. Pour le calcul de  $\text{pH}^*$ , la concentration totale en élément I est prise égale à 0,014 M correspondant aux conditions de micromélange choisies pour les expériences de caractérisation du micromélange dans une cuve agitée (cf. chapitre II, paragraphe II.4.2).

### A1.1 CALCUL DES POTENTIELS DES COUPLES MIS EN JEU

Selon la données de la littérature (Pourbaix, 1963), les couples mis en jeu sont :





L'écriture des demi-équations (A1.4) et (A1.6) ne comporte aucun proton  $\text{H}^+$  donc les potentiels liés à ces demi-équations sont indépendants du pH et les frontières correspondantes sont des horizontales situées respectivement à l'ordonnée 0,655 V et 0,727 V dans le diagramme  $E = f(\text{pH})$ . En effet, selon la loi de Nernst, le potentiel lié à la demi-équation (A1.4) s'écrit :

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} \right) \quad (\text{A1.9})$$

Celle-ci peut se simplifier, puisque sur la frontière, les concentrations atomiques en  $\text{I}_3^-$  et  $\text{I}^-$  sont égales ( $[\text{I}^-] = 3[\text{I}_3^-]$ ) et qu'on a fixé par convention la concentration totale en élément I à  $C_t$  avec  $C_t = [\text{I}^-] + 3[\text{I}_3^-]$ . Dans ce cas, on obtient :

$$E = E_1^0 + 0,03 \log \left( \frac{4}{3C_t^2} \right) \quad (\text{A1.10})$$

On applique le même raisonnement pour la demi-équation (A1.6) et on obtient ce qui suit :

$$E = E_3^0 + 0,03 \log \left( \frac{9C_t}{16} \right) \quad (\text{A1.11})$$

Par contre, les potentiels liés aux demi-équations (A1.5), (A1.7) et (A1.8) sont fonctions du pH d'après la loi de Nernst. En effet, pour le couple  $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ , on obtient :

$$E = E_2^0 + \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]} \right) \quad (\text{A1.12})$$

et après simplification sur la frontière, le potentiel s'écrit :

$$E = E_2^0 - 0,06 \text{ pH} \quad (\text{A1.13})$$

Pour le couple  $\text{IO}_3^- / \text{I}_3^-$ , on obtient :

$$E = E_4^0 + \frac{0,06}{16} \log \left( \frac{[\text{IO}_3^-]^3 [\text{H}^+]^{18}}{[\text{I}_3^-]} \right) \quad (\text{A1.14})$$

et après simplification sur la frontière, le potentiel s'écrit :

$$E = E_4^0 - 0,0675 \text{pH} + 0,0037 \log \left( \frac{6C_t^2}{8} \right) \quad (\text{A1.15})$$

Pour le couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ , on obtient :

$$E = E_5^0 + \frac{0,06}{10} \log \left( \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} \right) \quad (\text{A1.16})$$

et après simplification sur la frontière, le potentiel s'écrit :

$$E = E_5^0 - 0,072 \text{pH} + 0,006 \log(C_t) \quad (\text{A1.17})$$

On peut déterminer le pH à l'intersection des droites sur le diagramme  $E=f(\text{pH})$  correspondant aux équations (A1.11) et (A1.17) en écrivant l'égalité entre les deux équations. On obtient pour le pH une valeur de l'ordre de 6,1. On peut faire de même pour déterminer le pH à l'intersection des droites correspondant aux équations (A1.10) et (A1.15) et on obtient pour le pH une valeur de l'ordre de 7,1. Ce pH correspond au pH de dismutation  $\text{pH}^*$  dans les conditions de micromélange choisies. Ainsi, on doit vérifier que le pH de la solution où on fait la réaction test est bien supérieur au  $\text{pH}^*$  pour que l'iode formé soit uniquement dû à un mauvais micromélange et qu'il ne s'en forme pas thermodynamiquement. C'est pour cela qu'on a choisi de fixer le pH de la solution avec une solution tampon faisant intervenir le couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  ayant un  $\text{pK}_a$  de 7,2 à 25° C . Les solutions préparées avec un mélange d'ions dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate aux concentrations respectivement égales à 0,02 M et 0,09 M ont un pH de l'ordre de 7,8. Le pH du milieu réactionnel est donc globalement légèrement supérieur au  $\text{pH}^*$  mais beaucoup moins supérieur que dans le cas du couple  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$  avec un pH de l'ordre de 9,14 pour des concentrations respectivement égales à 0,09 M et 0,09 M. Ainsi, l'iode formé est plus stable dans le temps ce qui permet de le doser plus facilement après la fin de la réaction.

## A1.2 TRACE DU DIAGRAMME POTENTIEL - pH

Sur la base des formules d'équilibre établies précédemment, le diagramme potentiel-pH représentant les équilibres thermodynamiquement stables du système eau/iode est représenté sur la Figure A1.1 à 25° C pour une concentration totale en élément I,  $C_t$  égale à 0,014 M. On remarque que le changement de pente entre les droites séparant les couples  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ ,  $\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-$  et le couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  est à peine perceptible sur la Figure A1.1, ce qui donne l'impression que la variation du potentiel en fonction du pH est quasiment uniforme dans tout le domaine de pH.

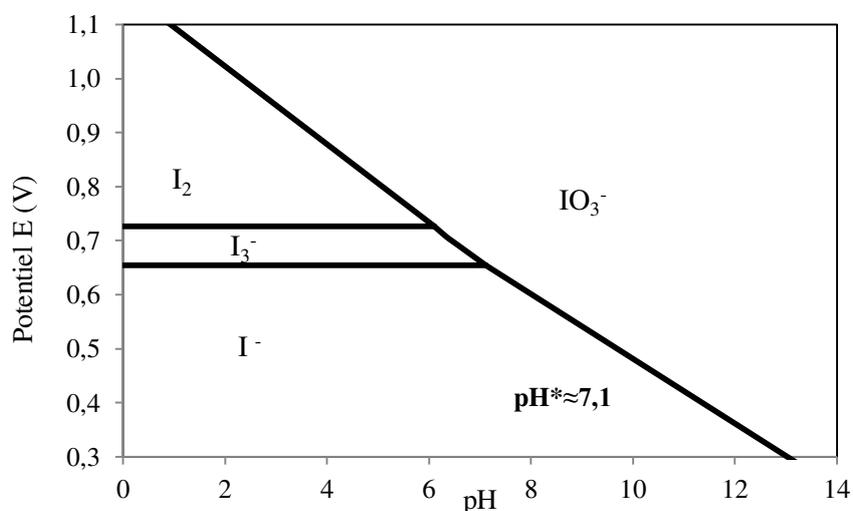


Figure A1.1 : Tracé du diagramme potentiel-pH du système eau/iode pour une concentration totale en élément I : 0,014 M.

## A1.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Pourbaix, M., 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques. Ed. Gauthier-Villars, Paris.

## ANNEXE 2 ANALYSE DES IONS TRIODURE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

### A2.1 GENERALITES SUR LA FORMATION DES IONS TRIODURE

Il s'agit de s'intéresser à la formation du complexe triiodure entre l'iode et l'ion iodure. En effet, l'iode réagit « instantanément » avec l'ion iodure pour former l'ion triiodure selon la réaction (3) :



On définit la constante d'équilibre de la réaction (3)  $K_3$  par

$$K_3 = \frac{a_{I_3^-}}{a_{I_2} a_{I^-}} = \frac{f_{I_3^-} [I_3^-]_{eq}}{f_{I_2} [I_2]_{eq} \times f_{I^-} [I^-]_{eq}} \quad (A2.2)$$

Où  $f_{I_2}$ ,  $f_{I^-}$ ,  $f_{I_3^-}$  sont les coefficients d'activité de  $I_2$ ,  $I^-$  et  $I_3^-$ .

Selon les auteurs (Lewis et Randal, 1923), le coefficient d'activité de  $I_3^-$  est plus faible que celui de  $I^-$ . Par contre, les auteurs (Jones et Kaplan, 1928) considèrent qu'ils sont égaux. Quant aux auteurs (Davies et Guynne, 1952), ils ont montré que le coefficient de  $I_2$  ne variait pas avec la force ionique  $I$  dans la gamme qui les intéressait ( $I_{max} = 1$  M). Ils l'ont ainsi pris égal à 1. Par la suite, les auteurs (Palmer et al., 1984) ont conclu que le ratio des coefficients d'activité  $\frac{f_{I_3^-}}{f_{I^-}}$  dans le perchlorate de sodium  $NaClO_4$  varie de 1,150 pour  $I$  égale à 0,514 M à 3,787 pour  $I$  égale à 6,61 M. Autrement dit, il varie de manière importante quand la force ionique augmente. Cependant, ce phénomène est compensé par l'augmentation dans le même temps du coefficient d'activité de  $I_2$  de 1,117 à 3,876. En conclusion, le rapport  $\frac{f_{I_3^-}}{f_{I_2} \times f_{I^-}}$  reste quasiment égal à 1 quand on augmente la force ionique. Ainsi, par la suite, l'expression suivante pour  $K_3$  est utilisée :

$$K_3 = \frac{[I_3^-]_{eq}}{[I_2]_{eq} \times [I^-]_{eq}} \quad (A2.3)$$

Dans le Tableau A2.1, sont rassemblées les différentes valeurs de constante d'équilibre  $K_3$  relatives à la réaction (3).

| Constante d'équilibre $K$ ( $M^{-1}$ )                | Référence               |
|---|-------------------------|
| $\log(K) = -48,622 + 16,725\log(T_K) + 3018,8(1/T_K)$ | Davies et Gwynne (1952) |
| 768 à 24° C   | Morrison et al. (1972)  |
| $\log(K) = 555/T_K + 7,355 - 2,575\log(T_K)$          | Palmer et al. (1984)    |

Figure A2.1 : Valeurs de la constante d'équilibre de la réaction impliquant les espèces iodure, iode et triiodure (Température  $T_K$  exprimée en K).

## A2.2 DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE DE L'ION TRIIODURE

### A2.2.1 CAS DU MILIEU AQUEUX

Le coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure noté  $\epsilon_{353nm}$  est obtenu en mesurant la densité optique d'une solution contenant initialement l'ion iodure et l'iode. La concentration à l'équilibre de l'ion triiodure est déterminée en utilisant la valeur de la constante d'équilibre issue de la littérature :  $786 M^{-1}$  à 20° C ((Palmer et al., 1984) cf. Tableau A2.1). Elle permet ainsi de tracer la courbe représentant la densité optique en fonction de la concentration en ion triiodure appelée courbe d'étalonnage et d'en déduire par lecture de la pente, la valeur de  $\epsilon_{353nm}$ . En effet, la concentration en ion triiodure à l'équilibre est reliée à la densité optique à 353 nm,  $DO_{353 nm}$ , par la loi de Beer-Lambert :

$$[I_3^-]_{eq} = \frac{DO_{353 nm}}{\epsilon_{353 nm} \times l} \quad (A2.4)$$

avec  $l$ , la longueur du trajet optique en cm ( $l=1$  cm).

Pour calculer la valeur de la concentration en ion triiodure à l'équilibre, on procède de la manière suivante : soit  $\xi$  la concentration à l'équilibre en iode (le volume est supposé constant) de la réaction (3), on a :

$$K_3 = \frac{[I_2]_0 - \xi}{\xi \times ([I^-]_0 - [I_2]_0 + \xi)} \quad (\text{A2.5})$$

On obtient donc, après réarrangement, l'équation du second degré en  $\xi$  à résoudre :

$$K_3 \times \xi^2 + (K_3 \times ([I^-]_0 - [I_2]_0) + 1) \times \xi - [I_2]_0 = 0 \quad (\text{A2.6})$$

On pose :

$$a = K_3 ; b = K_3 \times ([I^-]_0 - [I_2]_0) + 1 ; c = - [I_2]_0 \text{ et } \Delta = (b^2 - 4 \times a \times c).$$

On a ainsi,

$$\xi = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \quad (\text{A2.7})$$

En effet, on garde uniquement la racine positive car il s'agit d'une concentration.

Finalement,

$$[I_3^-]_{\text{eq}} = [I_2]_0 - \xi = [I_2]_0 - \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \quad (\text{A2.8})$$

| $[I_2]_0$ (M)        | $[I^-]_0$ (M)        | $[I_3^-]_{\text{eq}}$ (M) | DO (353 nm) |
|----------------------|----------------------|---------------------------|-------------|
| $7,60 \cdot 10^{-5}$ | $8,08 \cdot 10^{-3}$ | $6,55 \cdot 10^{-5}$      | 1,794       |
| $6,65 \cdot 10^{-5}$ | $7,07 \cdot 10^{-3}$ | $5,63 \cdot 10^{-5}$      | 1,513       |
| $5,70 \cdot 10^{-5}$ | $6,06 \cdot 10^{-3}$ | $4,70 \cdot 10^{-5}$      | 1,220       |
| $4,75 \cdot 10^{-5}$ | $5,05 \cdot 10^{-3}$ | $3,79 \cdot 10^{-5}$      | 0,989       |
| $3,80 \cdot 10^{-5}$ | $4,04 \cdot 10^{-3}$ | $2,88 \cdot 10^{-5}$      | 0,757       |
| $2,85 \cdot 10^{-5}$ | $3,03 \cdot 10^{-3}$ | $2,00 \cdot 10^{-5}$      | 0,565       |
| $1,90 \cdot 10^{-5}$ | $2,02 \cdot 10^{-3}$ | $1,16 \cdot 10^{-5}$      | 0,300       |
| $1,42 \cdot 10^{-5}$ | $1,52 \cdot 10^{-3}$ | $7,72 \cdot 10^{-6}$      | 0,204       |
| $9,50 \cdot 10^{-6}$ | $1,01 \cdot 10^{-3}$ | $4,19 \cdot 10^{-6}$      | 0,114       |
| $4,75 \cdot 10^{-6}$ | $5,05 \cdot 10^{-4}$ | $1,35 \cdot 10^{-6}$      | 0,0347      |

Tableau A2.3 : Mesures d'étalonnage effectuées avec le spectrophotomètre Anthélie Light Secoman.

| $[I_2]_0$ (M)        | $[I^-]_0$ (M)        | $[I_3^-]_{\text{eq}}$ (M) | DO (353 nm) |
|----------------------|----------------------|---------------------------|-------------|
| $8,44 \cdot 10^{-5}$ | $9,00 \cdot 10^{-3}$ | $7,39 \cdot 10^{-5}$      | 1,938       |
| $7,50 \cdot 10^{-5}$ | $8,00 \cdot 10^{-3}$ | $6,47 \cdot 10^{-5}$      | 1,697       |

|                      |                      |                      |        |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| $6,56 \cdot 10^{-5}$ | $7,00 \cdot 10^{-3}$ | $5,55 \cdot 10^{-5}$ | 1,454  |
| $5,63 \cdot 10^{-5}$ | $6,00 \cdot 10^{-3}$ | $4,64 \cdot 10^{-5}$ | 1,199  |
| $4,69 \cdot 10^{-5}$ | $5,00 \cdot 10^{-3}$ | $3,73 \cdot 10^{-5}$ | 0,971  |
| $3,75 \cdot 10^{-5}$ | $4,00 \cdot 10^{-3}$ | $2,84 \cdot 10^{-5}$ | 0,745  |
| $2,81 \cdot 10^{-5}$ | $3,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,97 \cdot 10^{-5}$ | 0,514  |
| $1,88 \cdot 10^{-5}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,14 \cdot 10^{-5}$ | 0,305  |
| $1,41 \cdot 10^{-5}$ | $1,50 \cdot 10^{-3}$ | $7,59 \cdot 10^{-6}$ | 0,196  |
| $9,38 \cdot 10^{-6}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | $4,12 \cdot 10^{-6}$ | 0,102  |
| $4,69 \cdot 10^{-6}$ | $5,00 \cdot 10^{-4}$ | $1,32 \cdot 10^{-6}$ | 0,0288 |

Tableau A2.2 : Mesures d'étalonnage effectuées avec le spectrophotomètre AvaSpec-3648.

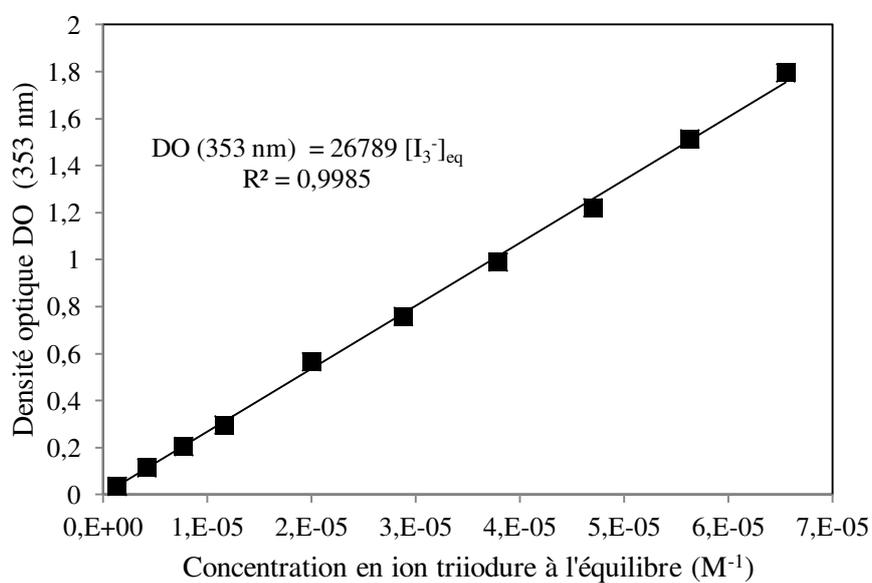


Figure A2.1 : Tracé de la courbe d'étalonnage en milieu aqueux avec le spectrophotomètre Anthélie Light Secoman®.

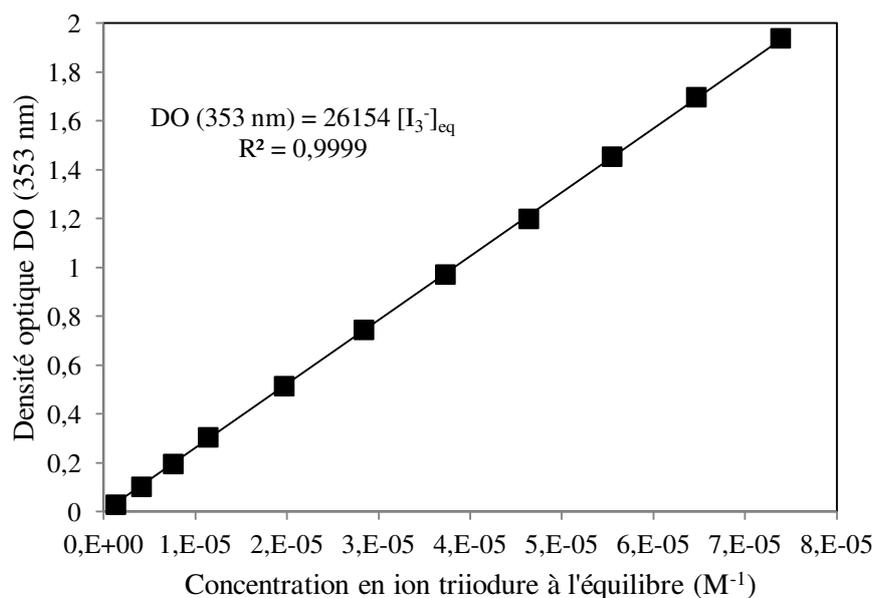


Figure A2.2 : Tracé de la courbe d'étalonnage en milieu aqueux avec le spectrophotomètre AvaSpec-3648.

D'après les Figures A2.1 et A2.2, la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée dans le domaine exploré et on obtient pour  $\epsilon_{353 \text{ nm}}$  les valeurs qui figurent dans le Tableau A2.4.

| Longueur d'onde $\lambda$ (nm) | Coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|--|
| 353                            | 26800<br><i>pour le spectrophotomètre Anthélie Light Secoman®</i>                            |
| 353                            | 26200<br><i>pour le spectrophotomètre AvaSpec-3648</i>                                       |

Tableau A2.4 : Valeurs obtenues pour le coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure à 353 nm en milieu aqueux avec deux spectrophotomètres différents.

Deux déterminations du coefficient d'extinction de l'ion triiodure ont été effectuées : l'une avec le spectrophotomètre Anthélie Light Secoman® (cuve de mesure) et l'autre avec le spectrophotomètre AvaSpec-3648 Avantes® (sonde de mesure). L'écart relatif entre les deux valeurs obtenues est de l'ordre de 2 %.

## A2.2.2 CAS DU MILIEU VISQUEUX

Il s'agit de déterminer le coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure à 353 nm en présence de l'agent viscosifiant choisi, l'HEC et de comparer cette valeur à celle obtenue en milieu aqueux. Pour calculer la concentration en ion triiodure à l'équilibre, dans un premier temps, la constante d'équilibre est supposée la même qu'en milieu aqueux. Cette hypothèse sera à vérifier par la suite et la constante d'équilibre sera déterminée en fonction du pourcentage en HEC dans le chapitre III. Pour l'étude, les différents pourcentages massiques en HEC choisis sont 0,12 %, 0,25 %, 0,5 % et 1 %.

| $[I_2]_0$ (M)        | $[I^-]_0$ (M)        | $[I_3^-]_{eq}$ (M) si $K_3 = 786 \text{ M}^{-1}$<br>à 20° C | DO (353 nm)<br>Pour 0,12 % | DO (353 nm)<br>Pour 0,25 % |
|----------------------|----------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| $5,79 \cdot 10^{-5}$ | $6,04 \cdot 10^{-3}$ | $4,84 \cdot 10^{-5}$  | 1,250                      | 1,220                      |
| $4,83 \cdot 10^{-5}$ | $5,03 \cdot 10^{-3}$ | $3,89 \cdot 10^{-5}$  | 0,985                      | 0,975                      |
| $3,86 \cdot 10^{-5}$ | $4,02 \cdot 10^{-3}$ | $2,96 \cdot 10^{-5}$  | 0,760                      | 0,745                      |
| $2,90 \cdot 10^{-5}$ | $3,02 \cdot 10^{-3}$ | $2,06 \cdot 10^{-5}$  | 0,565                      | 0,525                      |
| $1,93 \cdot 10^{-5}$ | $2,01 \cdot 10^{-3}$ | $1,19 \cdot 10^{-5}$  | 0,285                      | 0,355                      |

Tableau A2.5 : Mesures d'étalonnage effectuées avec le spectrophotomètre AvaSpec-3648.

Cas des solutions HEC-eau à 0,12 % et 0,25 %.

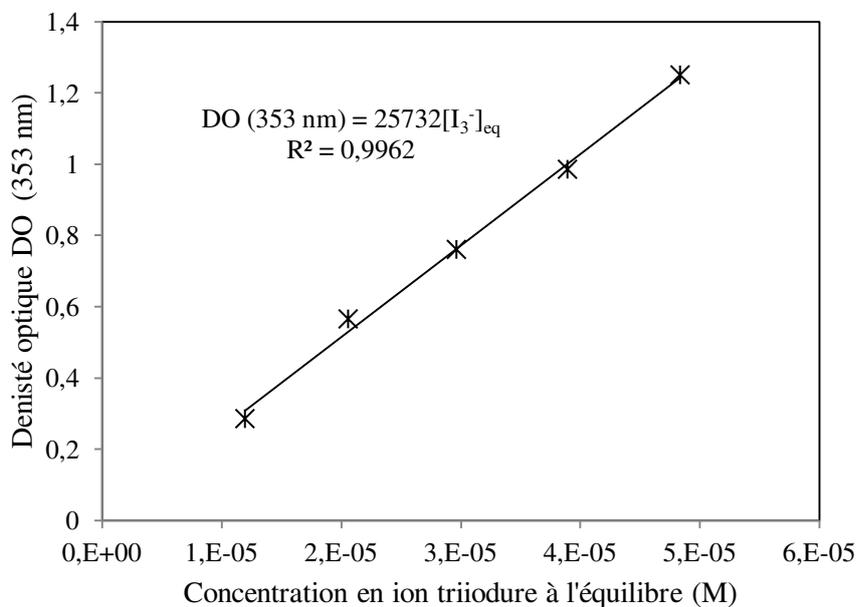


Figure A2.3 : Tracé de la courbe d'étalonnage en présence de 0,12 % d'HEC (Spectrophotomètre AvaSpec-3648).

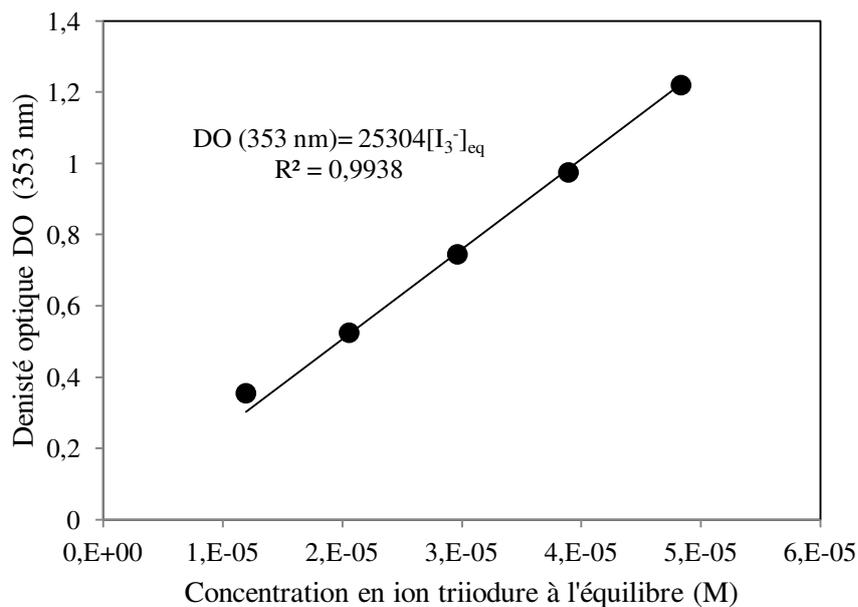


Figure A2.4 : Tracé de la courbe d'étalonnage en présence de 0,25 % d'HEC (Spectrophotomètre AvaSpec-3648).

| $[I_2]_0$ (M)        | $[I^-]_0$ (M)        | $[I_3^-]_{eq}$ (M) si $K_3 = 786 \text{ M}^{-1}$ à $20^\circ \text{C}$ | DO (353 nm) |
|----------------------|----------------------|--|-------------|
| $5,84 \cdot 10^{-5}$ | $6,04 \cdot 10^{-3}$ | $4,82 \cdot 10^{-5}$   | 1,205       |
| $4,87 \cdot 10^{-5}$ | $5,03 \cdot 10^{-3}$ | $3,88 \cdot 10^{-5}$   | 0,965       |
| $3,89 \cdot 10^{-5}$ | $4,02 \cdot 10^{-3}$ | $2,95 \cdot 10^{-5}$   | 0,735       |
| $2,92 \cdot 10^{-5}$ | $3,02 \cdot 10^{-3}$ | $2,05 \cdot 10^{-5}$   | 0,505       |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | $2,01 \cdot 10^{-3}$ | $1,19 \cdot 10^{-5}$   | 0,285       |

Tableau A2.6 : Mesures d'étalonnage effectuées avec le spectrophotomètre AvaSpec-3648.

Cas des solutions HEC-eau à 0,5 % .

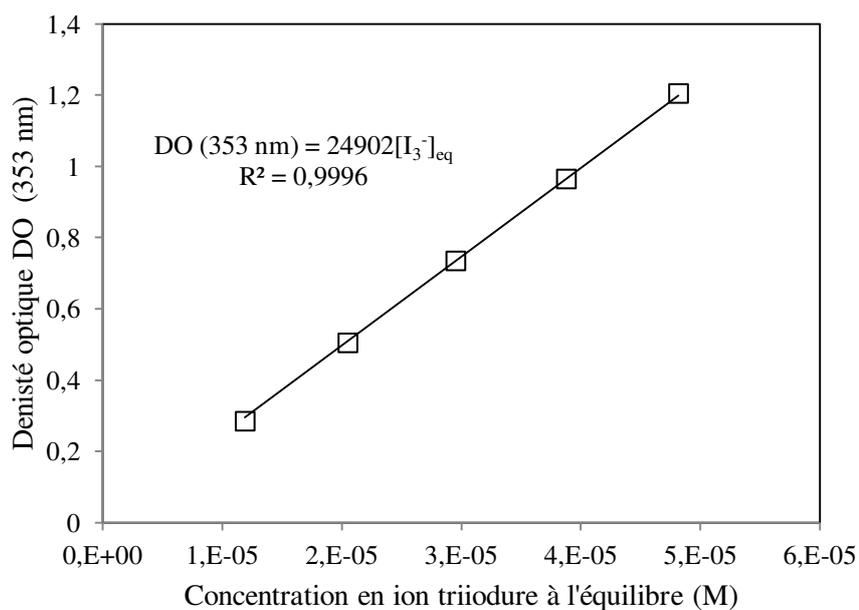


Figure A2.5 : Tracé de la courbe d'étalonnage en présence de 0,5 % d'HEC (Spectrophotomètre AvaSpec-3648).

| $[I_2]_0$ (M)        | $[I^-]_0$ (M)        | $[I_3^-]_{eq}$ (M) si $K_3 = 786 \text{ M}^{-1}$ à $20^\circ \text{C}$ | DO (353 nm) |
|----------------------|----------------------|--|-------------|
| $5,79 \cdot 10^{-5}$ | $6,04 \cdot 10^{-3}$ | $4,78 \cdot 10^{-5}$   | 1,225       |
| $4,83 \cdot 10^{-5}$ | $5,03 \cdot 10^{-3}$ | $3,85 \cdot 10^{-5}$   | 1,000       |
| $3,86 \cdot 10^{-5}$ | $4,02 \cdot 10^{-3}$ | $2,93 \cdot 10^{-5}$   | 0,755       |
| $2,90 \cdot 10^{-5}$ | $3,02 \cdot 10^{-3}$ | $2,03 \cdot 10^{-5}$   | 0,505       |
| $1,93 \cdot 10^{-5}$ | $2,01 \cdot 10^{-3}$ | $1,18 \cdot 10^{-5}$   | 0,295       |

Tableau A2.7 : Mesures d'étalonnage effectuées avec le spectrophotomètre AvaSpec-3648.

Cas des solutions HEC-eau à 1 % .

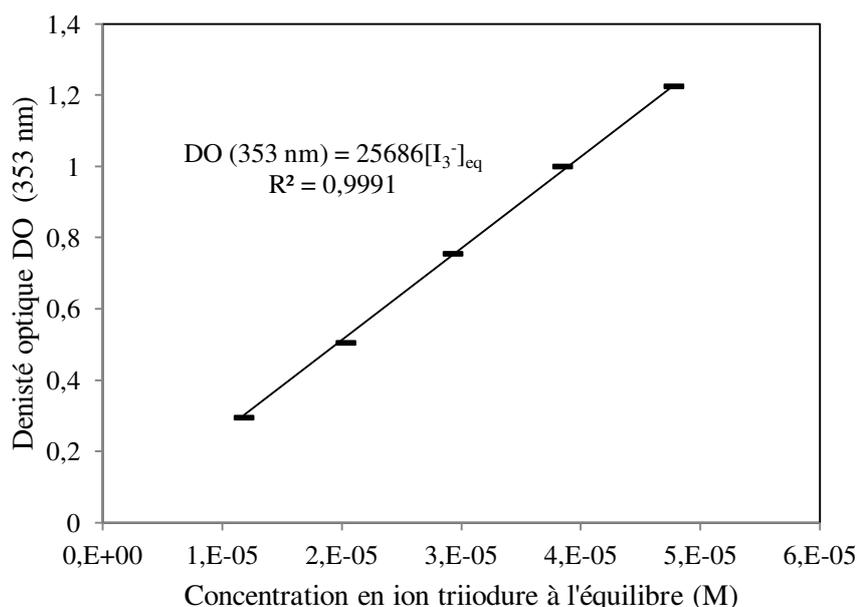


Figure A2.6 : Tracé de la courbe d'étalonnage en présence de 1 % d'HEC (Spectrophotomètre AvaSpec-3648).

| % HEC  | 0,12  | 0,25  | 0,50  | 1     |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure (20° C) (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) | 25700 | 25200 | 24900 | 25700 |

Tableau A2.8 : Valeurs obtenues pour le coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure à 353 dans des solutions HEC-eau à différents pourcentages en HEC.

## A2.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Awtrey, A., Connick, R., 1951. Absorption spectra of I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, and S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Heat of the reaction I<sub>3</sub><sup>-</sup> = I<sub>2</sub> + I<sup>-</sup>. J. Am. Chem. Soc. 73, 1842–3.
- Custer, J.J., Natelson, S., 1949. Spectrophotometric Determination of Microquantities of Iodine. Anal Chem 21, 1005–1009.
- Davies, M., Gwynne, E., 1952. The Iodine—Iodide Interaction. J. Am. Chem. Soc. 74, 2748–2752.
- Jones, G., Kaplan, B.B., 1928. THE IODIDE, IODINE, TRI-IODIDE EQUILIBRIUM AND THE FREE ENERGY OF FORMATION OF SILVER IODIDE. J. Am. Chem. Soc. 50, 1845–1864.
- Lewis, G.N., Randall, M., 1923. Thermodynamics and the free energy of chemical substances. McGraw-Hill.
- Morrison, M., Bayse, G.S., Michaels, A.W., 1971. Determination of spectral properties of aqueous I<sub>2</sub> and I<sub>3</sub><sup>-</sup> and the equilibrium constant. Anal. Biochem. 42, 195–201.
- Palmer, D.A., Ramette, R.W., Mesmer, R.E., 1984. Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution. J. Solut. Chem. 13, 673–683.





## **RESUME : Caractérisation du micromélange par la réaction iodure-iodate en milieu visqueux**

---

Le micromélange, ou mélange à l'échelle moléculaire, a une influence déterminante sur la qualité des produits, la sélectivité, et le rendement de réactions d'importance industrielle comme les réactions de polymérisation. A l'heure actuelle, les systèmes chimiques existants sont bien adaptés à l'étude du micromélange de produits faiblement visqueux, mais il n'existe pas de méthode simple et opérationnelle pour les fluides plus visqueux.

Inscrite dans le cadre du projet ANR PROCIP, l'étude a consisté à mettre en place une nouvelle méthode de quantification de l'efficacité du micromélange en milieu visqueux dans des réacteurs agités. La méthode utilisée s'inspire d'un système chimique basé sur deux réactions concurrentes, le système de réaction test iodure-iodate, dont la sélectivité d'un des produits est une mesure de l'efficacité du micromélange. L'approche propose un nouveau protocole basé sur le choix d'un tampon phosphate et l'utilisation de l'HydroxyEthylCellulose (HEC, 720 000 g/mol) comme agent viscosifiant inerte, qui possède un fort pouvoir viscosifiant permettant d'augmenter significativement la viscosité sans en ajouter plus de 1 % en masse dans le milieu.

Des essais de caractérisation du micromélange en réacteur agité ont mis en évidence le ralentissement du micromélange au fur et à mesure que la viscosité augmente pour des pourcentages en HEC inférieurs à 0,5 %. Par contre, au-delà de 0,5 %, une « amélioration » du micromélange a été observée dans une large gamme de conditions expérimentales (différentes concentrations de réactifs, positions de l'injection, vitesses d'agitation et mobiles d'agitation). Plusieurs causes potentielles ont été formulées en vue d'expliquer ce phénomène et les cinétiques des réactions mises en jeu ont également été étudiées en présence de l'agent viscosifiant HEC et s'avèrent être inchangées. Enfin, une étude des interactions possibles entre les espèces iodées et l'HEC a été réalisée pour étudier l'existence d'une réaction parasite qui pourrait expliquer les résultats obtenus.

---

**Mots-clés :** Micromélange, milieu visqueux, HEC, réaction test iodure-iodate, réacteur agité.

## **SUMMARY : Characterization of micromixing by the iodide-iodate reaction in viscous medium**

---

Micromixing, or mixing at the molecular scale, has a decisive influence on product quality, selectivity and yield of industrially important reactions such as polymerization reactions. Currently, the existing chemical systems are well suited to the study of micromixing of low viscosity products, but no reliable characterization method exists for highly viscous media.

As a part of the ANR project PROCIP, the study consisted in developing a new method to quantify the efficiency of micromixing in viscous media in stirred reactors. The method used is inspired by a chemical system based on two competitive reactions, the iodide-iodate test reaction system whose selectivity of a product is a measure of the micromixing efficiency. The approach proposes a new protocol based on a phosphate buffer and the use of HydroxyEthylCellulose (HEC, 720,000 g / mol) as an inert viscosifying agent, enabling to significantly increase the viscosity without adding more than 1 % by mass in the medium.

Characterization of micromixing in a stirred reactor showed the slowing down of micromixing as viscosity increases for percentages of HEC below 0.5 %. By contrast, above 0.5 %, an "improvement" of micromixing has been observed in a wide range of experimental conditions (different concentrations of reactants, injection positions, stirring speeds and impellers). Several possible causes have been made to explain this phenomenon unexpected and the kinetics of the reactions involved were also studied in the presence of the viscosifying agent HEC and appeared to be unchanged. Finally, a study of possible interactions between iodine species and HEC was performed to study the existence of a secondary reaction which could explain the results.

---

**Keywords :** Micromixing, viscous medium, HEC, iodide-iodate test reaction, stirred tank reactor.