Synthèse d'agglomérats multi-échelles par précipitation homogène

Mohamed Kamal Mekki Berrada, Frédéric Gruy, Michel Cournil

▶ **To cite this version:**

Mohamed Kamal Mekki Berrada, Frédéric Gruy, Michel Cournil. Synthèse d'agglomérats multi-échelles par précipitation homogène. Récents Progrès en Génie des Procédés, 2005. emse-00612923

HAL Id: emse-00612923

https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00612923

Submitted on 1 Aug 2011

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.

Synthèse d'agglomérats multi-échelles par précipitation homogène

MEKKI BERRADA Mohammed Kamal, GRUY Frédéric, COURNIL Michel

Centre SPIN-LPMG (UMR CNRS 5148) Ecole des Mines de Saint-Etienne
158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2

Résumé

La synthèse d'agglomérats multi-échelles de sulfure de zinc est réalisée par précipitation homogène dans un réacteur agité. La distribution granulométrique et la morphologie des particules sont étudiées en fonction de paramètres de contrôle : le pH, les concentrations en réactifs (thioacétamide et sulfate de zinc), la température et la vitesse d'agitation. Il est observé quatre échelles de taille. La vitesse d'agitation et le pH ont un effet respectivement sur la plus grande et les plus petites échelles de taille. La concentration en thioacétamide a un effet sur les échelles les plus grandes. La température a, quant à elle, un effet sur toutes les échelles de taille.
Mots clés : précipitation homogène, sulfure de zinc, agglomération, morphologie

1. Introduction

A l'issue d'une précipitation, le produit final se présente souvent sous forme d'agrégats ou agglomérats de particules, constituées elles-même de cristaux plus petits. On parle alors d'agglomérats multi-échelles. Cette morphologie particulière est d'un grand intérêt pour l'industrie, qui souhaiterait maîtriser le procédé correspondant. Généralement, trois fonctions sont sollicitées selon l'échelle considérée :

- une fonction essentiellement mécanique : $>20\mu m$ pour la filtration, le transport et le stockage...
- une fonction de transfert aisé de réactifs (adsorbants, solution ionique) dans le milieu poreux : $\approx\mu m$
- une fonction de réactivité : $\approx nm$ pour la réaction et/ou la catalyse

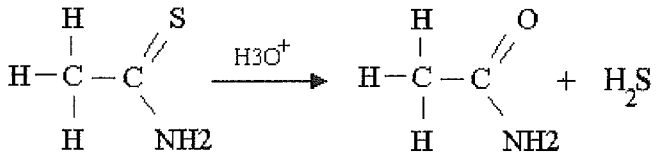
Pour illustrer ce comportement, nous avons choisi le sulfure de zinc, lequel présente quatre échelles quant à la taille des particules dans chaque agglomérat. Le sulfure de zinc sera produit par précipitation homogène pour éliminer les problèmes dus au mélangeage. Ce composé est de grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés optiques et électroniques.

Eshuis et Koning (1994a,1999b) ont montré que le mécanisme de précipitation homogène de ZnS se décompose en plusieurs étapes (germination-croissance et agglomérations successives). Les effets du pH, des contre-ions, de la viscosité et de la vitesse d'agitation (notée N) sur la formation des particules ont été étudiés. Cependant, leur travail reste très qualitatif et n'est pas suffisamment clair pour expliquer en détail l'enchaînement de ces étapes. Nous présentons donc une première étude plus quantitative des effets de certains paramètres opératoires sur la morphologie des particules précipitées.

2. Partie expérimentale

2.1 Présentation du système réactionnel

La précipitation homogène (Celikkaya et Akinc (1990a), Celikkaya et Akinc (1990b), Chiu (1981), Vacassy et al. (1998), Wilhelmy et Matijevic (1984), Williams et al. (1985)) du sulfure de zinc procède au travers de la lente décomposition thermique de la thioacétamide (notée par la suite TAA) dans une solution acide :



Les ions sulfures provenant de la dissociation du sulfure d'hydrogène en solution réagissent rapidement avec les ions zinciques pour donner un précipité de sulfure de zinc :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \Leftrightarrow ZnS_{(s)}$$

2.2 Réactifs chimiques

Le sulfate de zinc ($ZnSO_4.7H_2O$) et la thioacétamide (C_2H_5NS) sont les deux principaux réactifs de cette étude. Ils ont une pureté de 99% (Aldrich). L'acide nitrique à 65% (Merck) permet d'ajuster le pH de la solution. Toutes les solutions sont préparées en utilisant de l'eau pure (18,2 MΩ.cm) à la température ambiante.

2.3 Montage

Le montage, composé d'un réacteur principal à double enveloppe en verre, cylindrique, à fond profilé et d'un réacteur auxiliaire, est représenté sur la figure 1. Le réacteur principal où se déroule la précipitation a un volume de 2,5L ; il est agité mécaniquement à l'aide d'un mobile constitué de 4 pales inclinées à 45° (diamètre 5 cm) et est muni de 4 contre-pales en téflon. Un capteur de température est placé dans le réacteur. L'acquisition de données est réalisée à l'aide du logiciel LabVIEW. Un faible courant d'azote gazeux (débit : 1NL/h) permet d'évacuer le sulfure d'hydrogène en excès vers le réacteur auxiliaire (volume : 1.5L) où il est absorbé par une solution de soude (concentration : 0.5M).

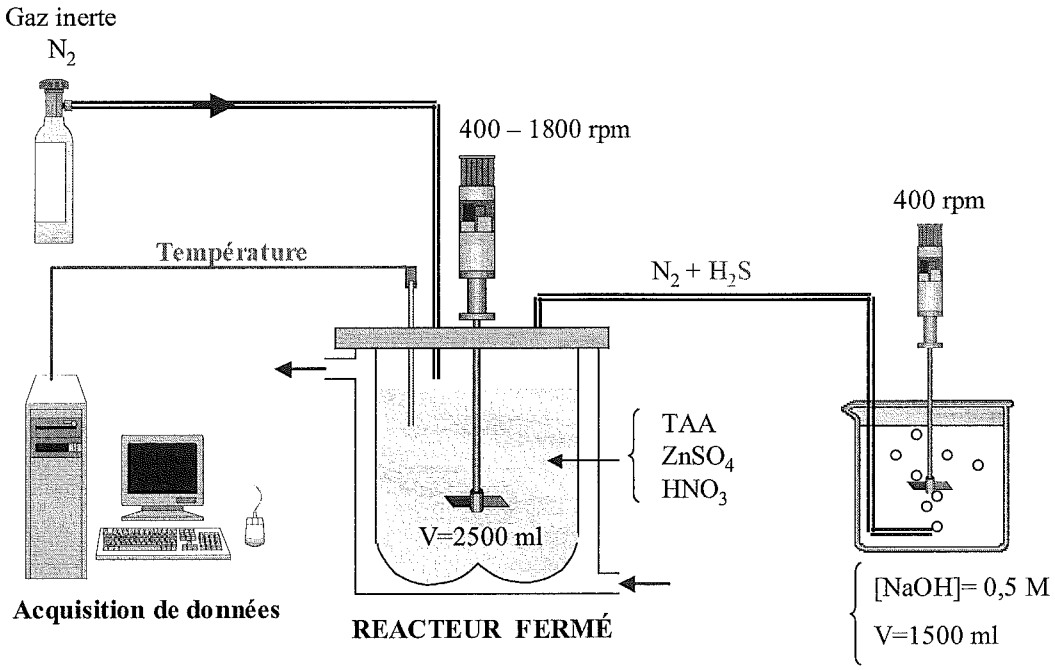


Figure 1 : montage pour la synthèse d'agglomérats de ZnS

2.4 Protocole expérimental

Les réactifs sont d'abord introduits à température ambiante : la thioacétamide (concentration variable) et le sulfate de zinc (concentration constante égale à 0,05M) préparé préalablement dans une solution d'acide nitrique. Le réacteur est thermostaté à 25°C. La réaction sera étudiée à une température donnée T (supérieure à 60°C, de façon à décomposer suffisamment et rapidement la TAA). La programmation en température pour une expérience, dont la durée totale est 330 min, est présentée sur la figure 2.

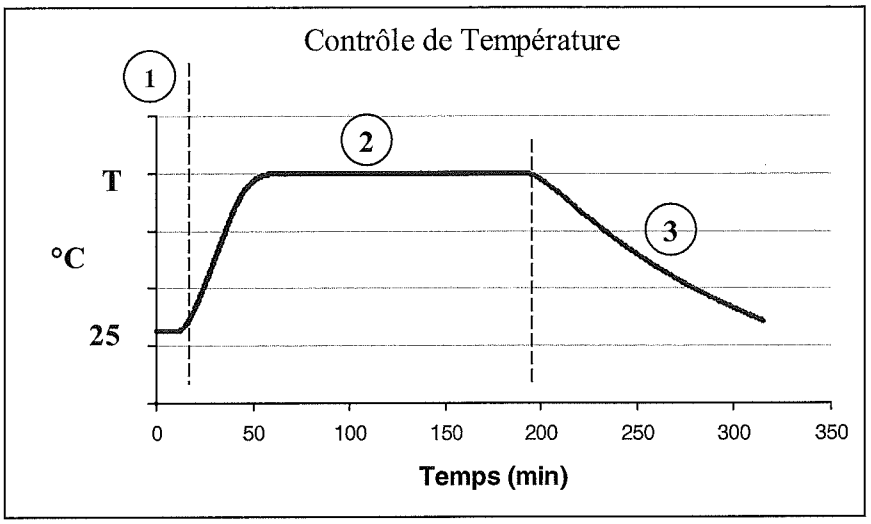


Figure 2 :contrôle de température par régulation PID,

(1) Stabilisation à 25°C

(2) chauffage $T(t) = 25 + 55(1 - e^{[-0.085(t-10)]})$ $(°C)$

(3) refroidissement $T(t) = 25 + 55.e^{[-0.022(t-210)]}$ $(°C)$

2.5 Caractérisation des suspensions

Des échantillons de suspensions sont collectés à la fin de la synthèse. Ils sont filtrés sur microfiltre ($d_{pores} = 0.45\mu m$), lavés au moins 5 fois avec de l'eau distillée et enfin séchés dans une étuve à 50°C pendant 12h. La poudre obtenue est observée au microscope électronique à balayage (JSM 6500 FEG), caractérisée à l'aide d'un diffractomètre de RX (Siemens D5000) et d'un granulomètre (Malvern Mastersizer 2000).

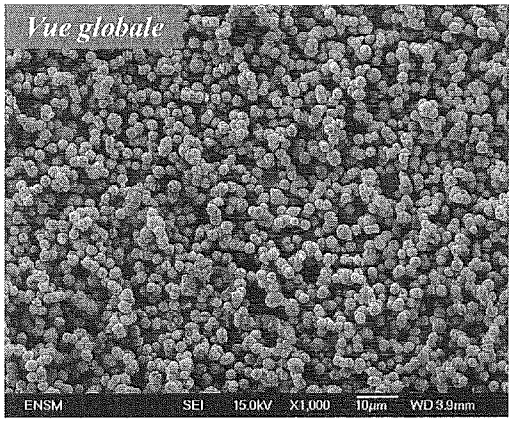
Les diffractogrammes et les distributions granulométriques permettent de déterminer respectivement la taille de cristallites (échelle 1) et celle des agglomérats (échelle 4). Les images obtenues au MEB sont utilisées pour mesurer la taille des particules sphériques (échelle 3) constituant ces agglomérats. Elles permettent aussi de rendre compte de la porosité des différentes échelles. Une étude quantitative est en cours. Nous ne présenterons dans ce texte que des interprétations qualitatives quant à la porosité.

3. Résultats expérimentaux

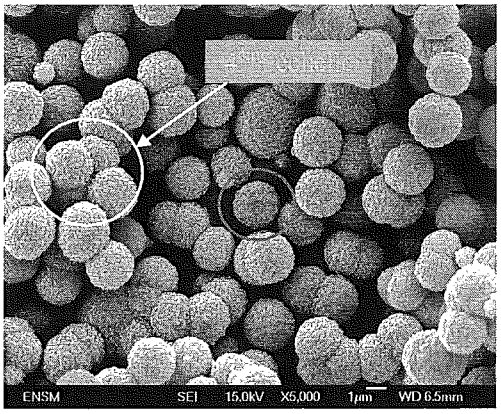
3.1 Généralités

La figure 3 présente quelques micrographies de particules de ZnS obtenues en fin de précipitation ([TAA]=0,5M ; pH=1,5 ; T=80°C ; sans agitation). On observe bien quatre échelles de taille.

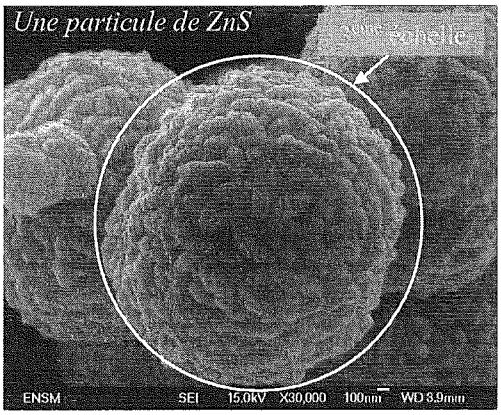
(a) vue d'ensemble



(b) quatrième échelle



(c) troisième échelle



(d) deuxième et première échelle

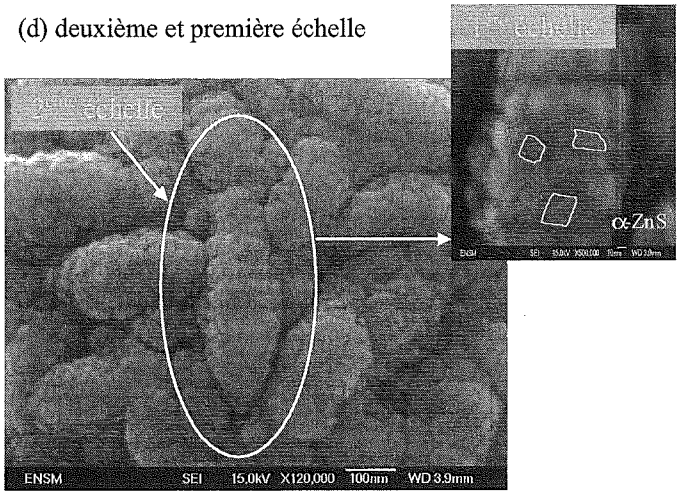


Figure 3: morphologie d'agglomérats de ZnS

Pour illustrer les étapes supposées de leur formation selon Eshuis et al. (1999b), nous présentons sur la figure 4 un schéma où apparaissent les cristallites (échelle 1), les agglomérats primaires (échelle 2), secondaires (échelle 3) et tertiaires (échelle 4). Les tailles caractéristiques expérimentales, que nous avons mesurées pour chaque échelle, sont aussi indiquées.

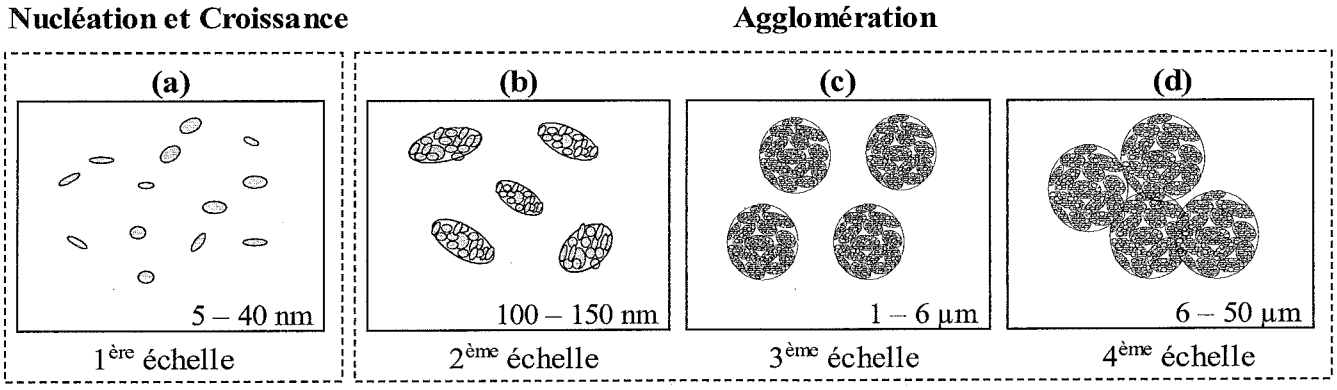


Figure 4 : agglomérats multi-échelles ;(a) cristallites, (b) agglomérats primaires, (c) agglomérats secondaires, (d) agglomérats tertiaires

Les deux phases de ZnS sont la wurtzite (hexagonale) et la sphalérite (cubique). Nous avons constaté que, dans tous les cas, seule, la sphalérite a été obtenue (>95%).

3.2. Étude paramétrique

Nous avons réalisé une étude paramétrique, dont le but est de relier les paramètres morphologiques (particulièrement la taille et la porosité des différentes échelles) du produit final aux paramètres opératoires. La porosité, que nous commenterons ci-dessous, est évaluée qualitativement et est seulement associée aux échelles 2 et 3 (intervalle [0.1µm-6µm]). Le tableau 1 archive les intervalles de valeurs des paramètres dont les effets sont étudiés (pH, [TAA], T, N).

Table 1 : intervalles de valeurs de pH, [TAA], T, N

Paramètre opératoire	Intervalle de valeurs
pH	0,5 – 2,5
Concentration en TAA (mole/L) [TAA]/[Zn]	0,05 – 0,8 1-16
Température (°C)	65 – 80
Vitesse d'agitation (tours/min)	400 – 1800

La comparaison est relative au diamètre des cristallites (échelle 1), à celui des sphères de l'échelle intermédiaire (échelle 3) et au diamètre volumique moyen D[4,3] de la grande échelle (échelle 4). Le tableau 2 présente l'effet des paramètres opératoires sur ces diamètres moyens. Un effet important sur le diamètre ,c-à-d couvrant tout l'intervalle observé (Figure 4), est indiqué par +++. Un faible effet (+) est relatif à une variation visible du diamètre, mais excédant de peu les barres d'incertitudes. Un effet moyen est indiqué par ++.

Table 2 : effet des paramètres (pH, [TAA], T et N) sur le diamètre de cristallites et agglomérats

Échelle	PH	[TAA]	T	N
I	+++	+	++	+
III	+++	+++	+++	+
IV	+	++	+++	+++

a) La vitesse d'agitation a un effet seulement sur l'échelle la plus grande (>6µm). Cet effet bien connu se traduit par une relation simple entre le diamètre des agglomérats et l'échelle de Kolmogorov, caractérisant la taille des plus petits tourbillons dans un écoulement turbulent :La figure 5 représente le diamètre moyen $d_v(0.5)$ en fonction de l'échelle de Kolmogorov $\lambda_K = \left(\nu^3 / \varepsilon\right)^{1/4}$, où ν est la viscosité cinématique et ε la dissipation d'énergie turbulente.

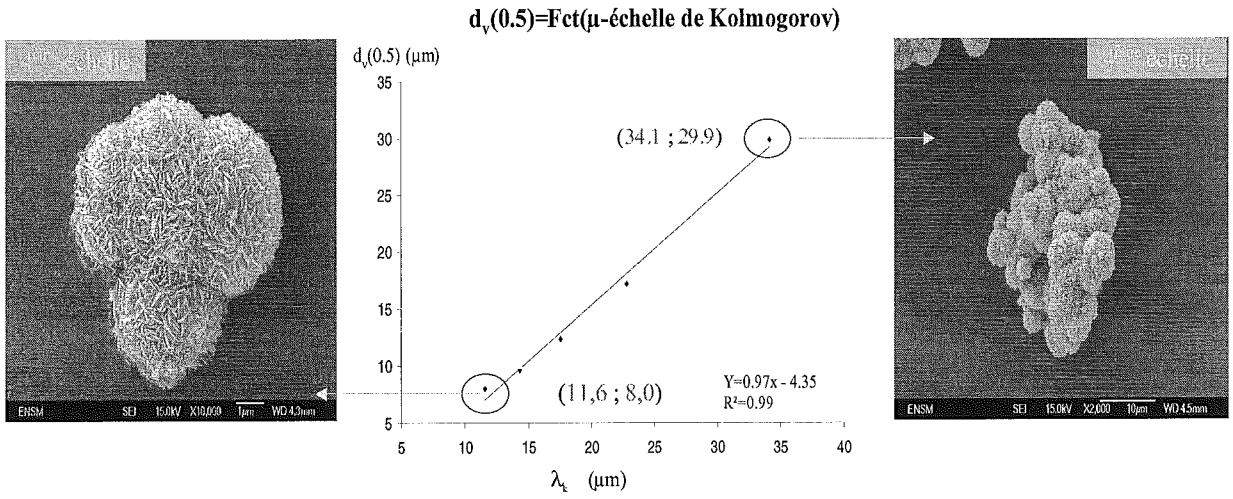


Figure 5 : diamètre des agglomérats $d_v(0.5)$ en fonction de l'échelle de Kolmogorov. ([TAA]=0,2M ; pH=1,5 ; T=80°C)

L'examen visuel des micrographies obtenues au MEB montre que la porosité des échelles 2 et 3 ne dépend pas de la vitesse d'agitation.

b) La température a un effet sur toutes les échelles de taille (figure 6). Pour rendre concise la présentation des résultats, le diamètre adimensionné par la moyenne des diamètres obtenus pour toutes les températures est montré en fonction de la température pour chaque échelle. Ces diamètres sont des fonctions croissantes de la température. Il semble qu' une relation homothétique soit conservée quand on change la température. La porosité des échelles 2 et 3 est une fonction décroissante de la température. On constate un point singulier pour T=75°C quelle que soit l'échelle de taille. Celui-ci est aussi associé à une compacité plus grande des échelles 2 et 3.

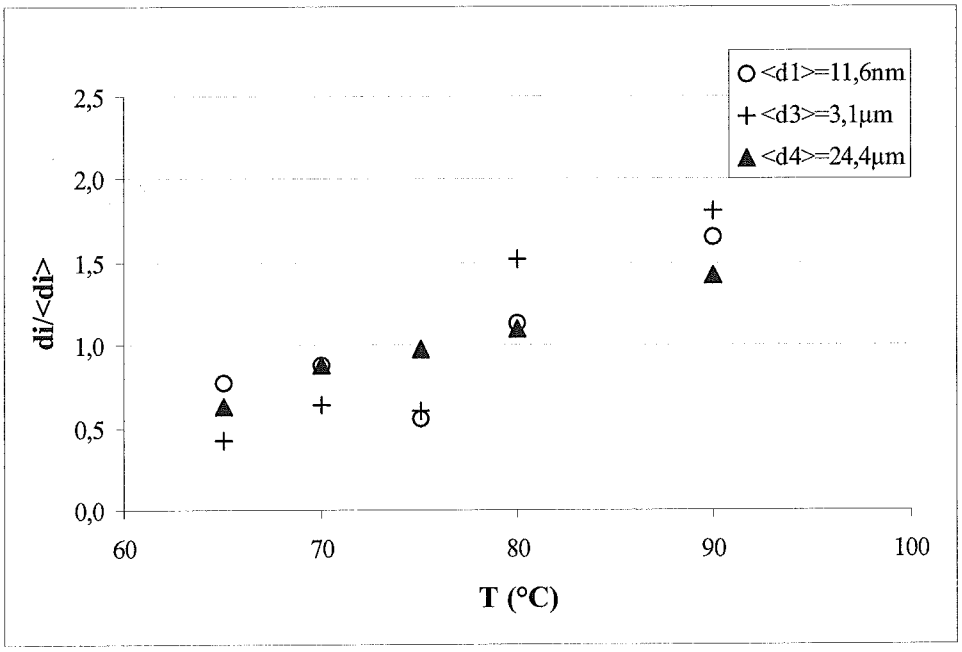


Figure 6 : diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/<d_1>$, $d_3/<d_3>$, $d_4/<d_4>$) en fonction de T. pH=1,5 [TAA]=0,2M N=700T/min

c) Le pH a un effet sensible sur les plus petites échelles particulièrement à pH<1 (figure 7). Le diamètre des cristallites est une fonction décroissante du pH. Le diamètre des sphères correspondant à l'échelle 3 est une fonction croissante, puis décroissante du pH. La porosité des échelles 2 et 3 est une fonction croissante du pH. Le comportement à pH = 0.5 semble donc original ; il est associé à une morphologie des agglomérats secondaires du type rose des sables, où les agglomérats primaires sont des feuillets composés des cristallites.

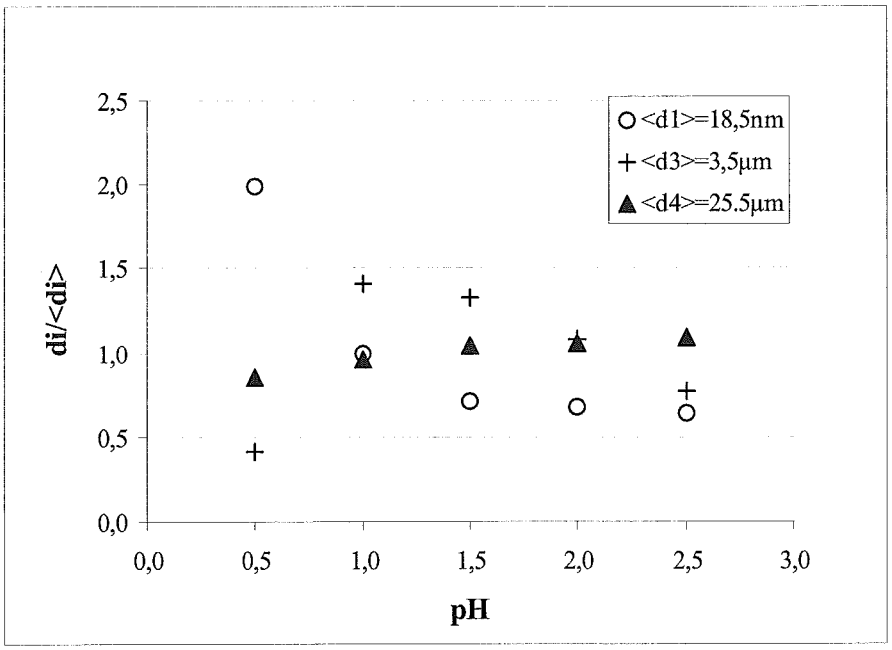


Figure 7 : diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/<d_1>$, $d_3/<d_3>$, $d_4/<d_4>$) en fonction du pH. [TAA]=0,2M T=80°C N=700T/min

d) La concentration en TAA a un effet significatif sur les échelles 3 et 4, particulièrement à faible excès en TAA par rapport au sulfate de zinc (Figure 8). Les diamètres correspondants sont des fonctions croissantes de [TAA]. La porosité des échelles 2 et 3 est une fonction décroissante de [TAA].

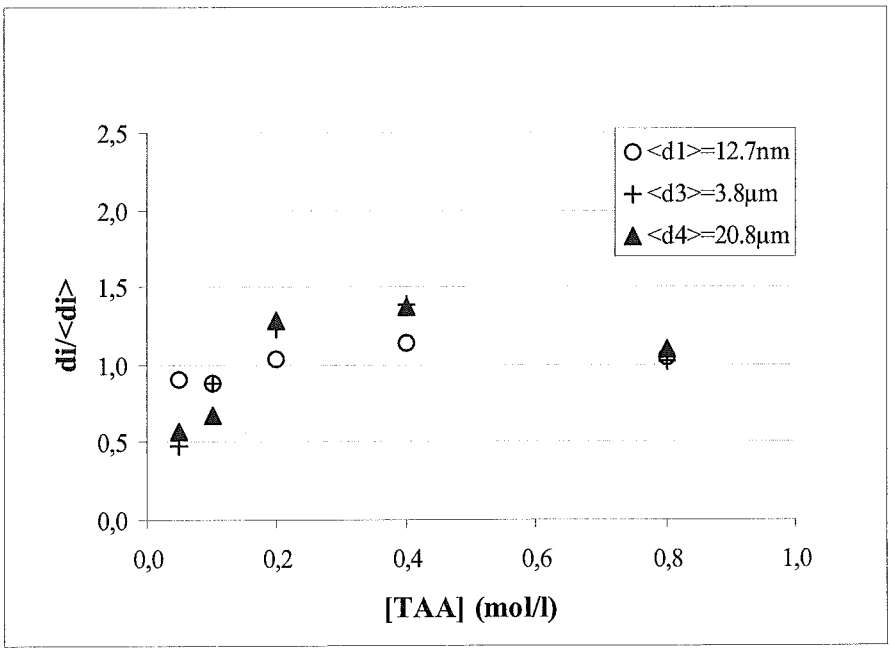


Figure 8 : diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/<d_1>$, $d_3/<d_3>$, $d_4/<d_4>$) en fonction de [TAA]. pH=1,5 T=80°C N=700T/min

4. Discussion et conclusion

La précipitation homogène du sulfure du zinc conduit à des agglomérats, dans lesquels on peut distinguer quatre échelles. La première est essentiellement sensible au pH et à la température, les deuxième et troisième à la température, au pH et à la concentration en TAA, la quatrième à la concentration en TAA, à la température et à

la vitesse d'agitation. Ces résultats sont à comparer à ceux de Eshuis et al. (1994a, 1999b). Ces derniers forment des agglomérats dont la morphologie est identique aux nôtres. Ils ont mesuré grossièrement un temps d'induction (correspondant à l'apparition d'une couleur bleue associée à la présence de nanoparticules), sensé être inversement proportionnel à la vitesse de germination, et la taille finale de chaque échelle. Seule, cette dernière sera discutée : l'effet de la température n'a pas été étudié, celui de la vitesse d'agitation n'est visible que sur la quatrième échelle tandis que le pH semble en avoir sur toutes les échelles. Ces tendances sont donc en agrément avec nos résultats. Le travail de Eshuis ne comporte pas de résultats quantitatifs, mais permet de proposer un mécanisme en quatre étapes où la première est une germination-croissance diffusionnelle suivie de 3 étapes d'agglomération (étapes sensibles, entre autres, à la viscosité et à la nature des anions). Nos résultats quantitatifs sont une première étape pour conforter le mécanisme proposé, mais surtout pour comprendre pourquoi il apparaît plusieurs échelles d'agglomérats, autrement dit pourquoi l'agglomération d'une certaine échelle s'arrête pour continuer d'une autre façon. La sensibilité différenciée des quatre échelles aux paramètres opératoires devrait conduire à leurs mécanismes de formation.

5. Références

Celikkaya A., M. Akinc , 1990a, J. Am. Ceram. Soc., 73, 245-50.
Celikkaya A., M. Akinc , 1990b, J. Am. Ceram. Soc., 73, 2360-65.
Chiu G., 1981, J. of Colloid and Interface Science, 83(1), 309-10
Eshuis A., C.A.J. Koning, 1994a, Colloid Polym. Sci., 272, 1240.
Eshuis A., G.R.A. Van Elderen, C.A.J Koning, 1999b, Colloids and Surfaces, 151, 505-512.
Vacassy R., S.M. Scholz, J. Dutta, C.J.G. Plummer, R. Houriet, H. Hofmann, 1998, J. Am. Ceram. Soc., 81(10), 2699-705.
Wilhelmy D.M., E. Matijevic, 1984, J. Chem. Soc., 80, 536-70.
Williams R. et al., 1985, J. of Colloid and Interface Science, 106.(2), 388-98