

N° d'ordre : 41264

ENS Mines Douai



Université de Lille 1



THÈSE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

GENIE CIVIL

par

Adolphe KIMBONGUILA MANOUNOU

DOCTORAT DELIVRÉ CONJOINTEMENT PAR
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Titre de la thèse :

Modélisation discrète de la microstructure des agglomérats de particules fines en suspension

Soutenue le 29/11/ 2013 devant le jury d'examen composé de :

M.	Jean Louis GALLIAS	Professeur, Université de Cergy Pontoise	Rapporteur
M.	Jérôme FORTIN	Professeur, Université de Picardie Jules Verne	Rapporteur
M.	Jean-Noël ROUX	Chercheur HDR, École des Ponts ParisTech	Examineur
Mme.	Nathalie AZÉMA	Maître assistant HDR, ENS Mines d'Alès	Examinatrice
M.	Denis DAMIDOT	Professeur, ENS Mines Douai	Examineur
M.	Sébastien RÉMOND	Professeur, ENS Mines Douai	Directeur de thèse



Dédicace

*À la mémoire de mon père André KIMBONGUILA qui veille sur moi et aurait été fier
de me voir devenir aujourd'hui Docteur ...*

*À ma mère Suzanne N'DOUNGANI,
À mon frère André MALANDA KIMBONGUILA,
À mon épouse Céline,
À ma très chère fille Lily*

*Vous avez fait de moi l'homme que je suis devenu aujourd'hui, je vous dédie ce travail
de recherche.*

*"... Il m'a fallu du temps pour dessiner les contours de cette recherche, comprendre ce
que je modélisais, simulais et observais, avoir un certain recul, mettre en forme ce
mémoire... Bref, prendre en fait le temps nécessaire à tout travail de recherche..."*

*Je revendique à ce titre d'avoir une certaine forme de sagesse qui se reconnaît à la
volonté de ne pas brusquer la durée, de ne pas se laisser bousculer par elle, pour
augmenter notre capacité à accueillir l'événement. Dans l'esprit du philosophe et
anthropologue Pierre Sansot (1928-2005), dans son ouvrage « Du bon usage de la
lenteur »*



Avant-propos

A l'issue de la rédaction de ce travail de recherche, je suis en mesure de penser que la thèse est loin d'être un travail solitaire, ça été pour moi, à la fois un travail personnel et un travail d'équipe. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail sans le soutien d'un très grand nombre de personnes dont la gentillesse, la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifesté à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate et enrichissante de « *l'apprenti-chercheur* ».

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire ont été menés au **Département Génie-Civil et Environnemental** de l'**École Nationale Supérieure des Mines Douai** connue sous le nom de « **Mines Douai** » sous la direction du professeur **Sébastien RÉMOND** que je tiens à remercier sincèrement pour avoir assuré la direction et l'encadrement scientifique de ces travaux, son implication et toutes les connaissances qu'il m'a transmis durant ces trois années. Merci à toi Sébastien, tu as su me supporter, ce qui est déjà très bien, mais tu as surtout réussi à trouver un juste milieu entre mon autonomie tout au long de ce travail de recherche et la nécessité d'un encadrement de proximité et de qualité. Nos innombrables discussions, tes immenses compétences scientifiques, tes conseils, ta relecture méticuleuse de chacun des chapitres m'ont sans aucun doute permis à la fois de préciser mon propos et d'améliorer la qualité de ce travail. Tout ce travail n'aurait abouti sans ton soutien, ta disponibilité, ta grande patience et tes encouragements constants. J'ai énormément apprécié tes nombreuses qualités humaines parmi lesquelles notamment ton enthousiasme et ta très grande gentillesse. Enfin, je tenais à te remercier aussi d'une part pour l'opportunité que tu m'as donné de pouvoir assurer les travaux pratiques de formulation des bétons frais et d'encadrer des projets de découverte de la recherche sur les thématiques liées aux matériaux granulaires à l'état sec et en suspension et d'autre part, pour ton initiation à la recherche de collaborations scientifiques et de partenariats industriels.

Je remercie vivement Monsieur **Denis DAMIDOT**, Professeur des Écoles de Mines, chef de département Génie-Civil et Environnemental des Mines Douai pour son accueil dans son laboratoire, pour les moyens matériels et financiers qu'il a mis à ma disposition notamment, l'acquisition d'un ordinateur neuf et puissant rendant le travail numérique très agréable tout au long de ma thèse, la possibilité qu'il m'a offert pour faire connaître mon travail et le confronter aux regards extérieurs à notre laboratoire et à notre école en participant à de nombreuses rencontres scientifiques à l'échelle nationale puis internationale. Je vous remercie pour avoir suivi avec grand intérêt l'avancement de ce travail, pour vos encouragements, vos précieux conseils et nos nombreuses pertinentes discussions tout au long de la thèse mais aussi pour votre soutien lors de la phase de rédaction. Enfin, je vous remercie pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant la présidence du jury.

J'adresse mes remerciements à Messieurs **Jean-Louis GALLIAS**, Professeur des Universités à l'Université de Cergy-Pontoise, Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil

(L2MGC), et **Jérôme FORTIN**, Professeur des Universités à l'Université de Picardie Jules Verne, Laboratoire des Technologies Innovantes (LTI) de m'avoir fait l'honneur d'accepter la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail de recherche. Je vous remercie pour le temps consacré à son évaluation, pour vos regards critiques et constructifs qui ont largement contribué à améliorer la qualité de ce mémoire. J'associe à ces remerciements Monsieur **Jean-Noël ROUX**, Ingénieur en Chef des Ponts et des Eaux et Forêts, Chercheur HDR à l'IFST-TAR, Laboratoire Navier, École des Ponts ParisTech, Université Paris-Est et Madame **Nathalie AZÉMA**, Maître-Assistant HDR à l'École des Mines d'Alès, Centre des Matériaux de l'École des Mines d'Alès pour avoir accepté d'examiner mon travail, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce dernier et pour leurs nombreuses contributions aux échanges post-présentation orale lors de la soutenance.

Je remercie l'ensemble des enseignants-chercheurs du département, Frédéric BECQUART, Vincent THIERY, Patrick PIZETTE, Yannick MAMINDY-PAJANY, Ghislain LOUIS, Christine LORS, Mahfoud BENZERZOUR, Georges AOUDAD et Claire ALARY. Je tiens ensuite à remercier Messieurs Damien BETRANCOURT, Christophe CAPPELAERE, Dominique DUBOIS, Guillaume POTIER et Madame Johanna CABOCHE, respectivement techniciens et technicienne au Département Génie-Civil et Environnemental des Mines Douai pour leur contribution aux résultats de cette thèse, en particulier leur apport technique sur la caractérisation des matériaux minéraux et la préparation des suspensions. Je remercie chaleureusement les secrétaires du Département Génie-Civil et Environnemental, Mesdames Carole DEL-CHAMBRE et Jacqueline WOITRAIN pour leur accueil et leur soutien administratif durant la totalité de mon séjour dans ce département.

– Mes sincères salutations s'adressent également à Monsieur **Nor-Edine ABRIAK**, Professeur à l'École des Mines de Douai, Adjoint chargé de la recherche au Département Génie-Civil & Environnemental pour son soutien et ses encouragements tout au long de cette thèse.

– Un merci tout particulier à Monsieur **David BULTEEL**, Maître Assistant HDR au département Génie-Civil et Environnemental des Mines Douai pour son initiation à la chimie de base et pour tes nombreux conseils autour de cette discipline et pour ta disponibilité en début de thèse.

– Je remercie Monsieur **Rachid ZENTAR**, Professeur des Écoles des Mines, Responsable pédagogique au Département Génie-Civil et Environnemental des Mines Douai pour nos nombreuses discussions et pour ton intérêt particulier sur l'avancement de mon travail et pour m'avoir donné la possibilité d'encadrer les Travaux Pratiques d'Analyse Numérique par la Méthode des Éléments Finis en Tronc Commun du cursus ingénieur généraliste des Mines Douai (Niveau Master 1). Je te remercie pour tes conseils et tes qualités pédagogiques et scientifiques que tu as su me transmettre.

– Un immense merci à Monsieur **Michaël D'HELFT**, technicien au département Génie-Civil et Environnemental des Mines Douai pour ton aide très précieuse lors des TP formulation des Bétons frais/Bétons durci que nous avons réalisés ensemble pendant deux années consécutives dans la bonne humeur. J'ai beaucoup appris à tes côtés sur l'utilisation des moyens d'essais mécaniques du laboratoire. J'ai rencontré un collègue devenu aujourd'hui un ami pour ne pas dire un membre de ma famille, merci Michaël pour ta gentillesse, pour toutes nos discussions très ouvertes et pour toutes les fois où tu es venu à mon secours notamment lors de mes nombreux déménagements intra-régionaux. Je profite de cette occasion pour

remercier également ta famille que j'ai eu le privilège de rencontrer.

Je remercie mes très chers amis et collègues pour les bons moments et l'ambiance agréable que nous avons partagés au sein de l'École des Mines de Douai, du Département GCE, mais surtout en dehors de la sphère professionnelle, pour l'amitié dont ils ont et font encore preuve même après ces trois années de thèse. Merci donc à nos chers docteurs Samira BRAKNI-BECQUART, Thomas DESCHAMPS, Stéphane BERGER, Mohamed MIRAOU, Idriss MOUNDOUNGOU, Yongdong MENG, Nassim SEBAIBI, Caroline VANSI-MAEYS, Abdeljalil ZRI, Mohamad HAJJ CHEHADE, Nathalie GINEYS, Hung Ngoc LE, Younes BOUKARI, Erwan SIMON, Marius DUNCIANU, Dongxing WANG, Moussa DIA, Eminence Dorelle HONDJUILA MIOKONO, Raouf ACHOUR, Alexandra BOURDOT, Zengfeng ZHAO. Mes collègues doctorants et stagiaires, à savoir Abdelillah ELLAOUNI, Hassane AZRAR, Jean DUCASSE-LAPEYRUSSE, Khadija EL-CHEIKH, Coralie HAMIEZ, Abdelhafid KASMI, Issameddine KHEZAMI, Thomas VALEYRE, kai WU, Estelle DALOD, Caroline DEPARIS, je termine par Abdelfeteh SADOK et Maxime RENAUT qui viennent de rejoindre le département GCE. Je vous souhaite à tous bonne continuation.

Que mes amis et ma nouvelle famille, Docteurs Eminence Dorelle HONDJUILA MIOKONO, Samira BRAKNI-BECQUART, Frédéric BECQUART, Jules Voguelin SIMO TALA, Laurent BAKO, Hung Ngoc LE, Moussa DIA, Viet-Dung NGUYEN et Amavi Mawule Guissou LANGUEH et Messieurs Victor POLLA TEKEU, Jean Childéric Privat MANOUNOU, Guy BOUKET, Audran ZOLA et Jeannet BATSIMBA, Mesdames Fyfy KADIMA TSHIKUNA, Cathy FAUVEAU, Cathy FERREIRA et leurs familles trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour leurs amitiés, leurs encouragements, leur joie de vivre, leur bonne humeur et leurs nombreux conseils avisés.

Le volet expérimental de ce travail de recherche a été réalisé en quasi-totalité au sein du pôle « **Matériaux et Structures du Génie-Civil (MSGC)** » du **Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA)** de l'École des Mines d'Alès. A ce titre, je tiens à remercier Monsieur **Éric GARCIA-DIAZ**, Professeur des Écoles des Mines, Directeur de ce pôle qui a rendu possible cette collaboration entre les deux Écoles des Mines. Merci à toi pour nos nombreuses discussions matinales et pour tes conseils durant mon séjour à Alès qui fût très court. Merci au C2MA qui a supporté en partie le coût financier de ce séjour et m'a offert des bonnes conditions possibles de travail.

Je renouvelle mes vifs remerciements à Madame **Nathalie AZÉMA**, Maître-Assistant HDR au **Centre des Matériaux des Mines d'Alès**, pôle « **Matériaux et Structures du Génie-Civil** » de l'École des Mines d'Alès, pour sa relecture enrichissante de la partie expérimentale et pour ses nombreux conseils toujours très pertinents sur le travail expérimental (de la préparation des matériaux, suspensions à la réalisation des expériences, jusqu'à l'exploitation des résultats). Tu m'as permis d'apprendre énormément de choses en très peu de temps malgré ton emploi du temps très chargé.

Je remercie Monsieur **Kevin ROQUES**, technicien supérieur au **Centre des Matériaux des Mines d'Alès**, pôle « **Matériaux et Structures du Génie-Civil** », qui m'a été d'un grand secours durant mon séjour expérimental. En effet, sa contribution à la production des résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit est inestimable. Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du Centre des Matériaux des Mines d'Alès pour l'accueil et les conditions de travail qui m'ont été offertes. J'adresse aussi mes remerciements aux collègues cotoyés pendant mon séjour aux Mines Alès, je pense en particulier à **Loïc DUMAZERT**

(technicien de laboratoire), **Caroline AUTIER**, te voilà Docteur, et **Fanny COULON**, à qui je souhaite bon courage pour cette dernière ligne droite...

Ma gratitude est adressée à toutes les autorités des « **Mines Douai** » et à ARMINES pour avoir permis le financement de cette thèse à travers le projet européen SETARMS, co-financé par le Fonds Européen de Développement Économique Régional (FEDER) via le programme européen Interreg IVa France (Manche)-Angleterre). Ma reconnaissance s'adresse à la direction de la recherche des Mines Douai, en particulier à Messieurs Alain DE METS et Emmanuel LEMELIN et à Madame Brigitte AGACINSKI, responsable des manifestations à l'Écoles des Mines de Douai pour leur aide et leur soutien indispensables dans l'organisation de la 5ème journée régionale des Doctorants du domaine Mécanique, Génie-Civil, Énergétique et Matériaux de l'École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur du PRES Université Lille Nord de France que j'ai eu l'opportunité de co-organiser dans les locaux des « **Mines Douai** » le jeudi 28 juin 2012 avec mes collègues Doctorants de l'époque, Moussa DIA et Bruno FURIERI à qui s'adresse également mes remerciements.

Je témoigne ma reconnaissance à Messieurs **Pierre NAPROUX**, Responsable marchés et développement produits chez SIBELCO et **Pascal GONNON**, Ingénieur chez OMYA SAS qui ont mis à notre disposition, gracieusement, respectivement les fillers siliceux et calcaire étudiés dans le travail expérimental.

Mes remerciements vont aussi à ma famille, ma belle-famille et mes amis qui, avec cette question récurrente, « *quand est-ce que tu la soutiens cette thèse?* », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Vous avez toujours été derrière ma réussite. Trouvez ici l'expression de mon amour et de mon éternelle reconnaissance pour votre grand soutien et vos sacrifices.

Un grand merci à mon grand frère **André MALANDA KIMBONGUILA**, le premier Docteur de la famille qui restera pour moi un exemple à suivre. Il n'y a pas de mots pour te témoigner ma reconnaissance pour m'avoir donné cette belle opportunité de poursuivre toutes mes études supérieures en France et de les avoir entièrement pris en charge jusqu'à ce que je débute cette aventure doctorale. Je remercie également ma belle soeur Edwige MALANDA KIMBONGUILA qui a permis ce soutien sans faille. Merci à mes deux neveux Yann et Max MALANDA KIMBONGUILA et à ma nièce Flora MALANDA KIMBONGUILA issus de cette union, qui ont contribué à leur façon à l'aboutissement de ce parcours personnel, universitaire et professionnel. Mes remerciements vont également à mes frères et cousins Docteurs Léonide MESSO et Alain Marc BOUSSANA, à Ya Anthyme BAYIMINA, à ma nièce Ya Anne-Marie MOUANDZA, à mes neveux Gaylord Landry BOUNDA et Yanick Belveron BANGUI-MAHOUNGOU (à qui je souhaite beaucoup de succès pour ses études en pharmacie entamées depuis 2 ans), à ma nièce Patricia BOUNDA (née ROCHA DE FREITAS), à mon filleul Matthis Samuel Joaquim BOUNDA, à ma petite fille Délira MAKOUANGOU, à ma soeur adoptive Mireille Vianel ZOLA, à ma belle-soeur Laurentine BOUSSANA, à mon grand frère adoptif John MABIALA d'être venu en grand nombre (de toute la France et pour certains de la République du Congo) assister à ma soutenance de thèse, merci à vous tous pour contribution au repas familial et amical post-soutenance. Je remercie également ceux qui n'ont pas pu faire le déplacement, je pense à toutes mes soeurs **KIMBONGUILA** (Henriette LOUFOUMA, Francheline MBÉKA, Pauline NGOMBO, Marie BOUSSANA, Nadège NKÉNGUÉ, Marceline MILANDOU, Monique NKÉNGUÉ, Charlotte MOUTOULA, Elisabeth MBINDA, Louise KITATOU) et à leurs familles respectives, à mes **frères de sang** (l'inspecteur Paul MAYOUDI KIMBONGUILA, Docteur Luc André MALANDA KIMBONGUILA, « Joe

Caleçon » NKOUANDZI KIMBONGUILA, Mayanith NZOUZI) et leurs familles respectives. Vous avez tous été incontestablement une source d'inspiration pour l'accomplissement de ce parcours et vous continuerez à en être pour mes prochaines aventures.

J'aimerais adresser toute ma reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à ma belle-famille pour leur amour, leur gentillesse, leur bonne humeur, leurs aides et leurs encouragements, en particuliers belle-maman **Marie-José WALASIAK** (épouse MELVEDEVE), Bertrand MERLEVEDE, mon beau-frère Rémi DUCHEMIN, ma belle-soeur Justine ROSE pour sa relecture et son enthousiasme pour ce travail de recherche, mon beau-frère Rémi DUCHEMIN, ma belle-soeur Audrey DUCHEMIN, Christophe, ma Babcia Francesca (Françoise) pour ses délicieux gâteaux polonais dominicains (Babka, makotch, et tartes aux pommes) dont elle conserve soigneusement et jalousement le secret. J'espère qu'elle me transmettra ce lourd secret. Un grand Merci aux familles **WALASIAK** (Parrain Jean-Marie, ciocia Claudine, Matthieu, Amandine, Antoine, Julie et Arnaud), **LEDEE** (Jean-Jacques, Marie-Thérèse WALASIAK, Éric, Franck), **RUDNICKI** (Henry et marraine Lucile) et **DUCHEMIN** (mamie Danielle, Pascal, Sylvie, Ludivine, Cyril, Roland), enfin à Ludovic BELENCONTRE.

Enfin, je ne peux évidemment pas conclure ces remerciements sans avouer ma gratitude à l'égard de mon épouse **Céline KIMBONGUILA MANOUNOU (DUCHEMIN)** qui a toujours été à mes côtés dans les moments heureux et difficiles de toutes ces années passées à résoudre des problèmes scientifiques et techniques passionnants. Elle ne s'est jamais lassée de m'aimer, de m'épauler et de me supporter malgré mes humeurs trop variables pendant la thèse et surtout pendant la rédaction. Je te remercie ma chère épouse pour ton soutien quotidien indéfectible depuis 8 ans. Notre couple a grandi en même temps que mon projet scientifique, le premier servant de socle à l'épanouissement du second.

J'ai sûrement oublié une ou plusieurs personnes dans ces remerciements, tant j'ai été bien entouré durant ces dernières années. Je crois que si je le pouvais, je rajouterais sans doute encore plusieurs noms... Que ces dernières lignes puissent tenir lieu de sincères excuses auprès de tous ces oubliés et qu'ils trouvent ici le témoignage de ma très grande reconnaissance.



Modélisation discrète de la microstructure des agglomérats de particules fines en suspension

MOTS CLÉS

Agglomération, agglomérat fractal, fragmentation, restructuration, demande en eau, fines minérales, Méthode des éléments discrets, cisaillement, suspensions, dimension fractale, floccs, Agrégation amas-amas.

RÉSUMÉ

L'agglomération des fines entraîne une augmentation importante de la demande en eau des mélanges cimentaires et constitue un frein à la valorisation des sous-produits contenant des proportions élevées de fines. Une modélisation discrète de la microstructure des agglomérats de fines particules est développée. Le modèle intègre les forces de contact avec prise en compte du frottement et du roulement, les forces physico-chimiques et les forces hydrodynamiques calculées avec l'approximation de drainage libre. Le processus d'agglomération, de fragmentation et de restructuration sous cisaillement d'agglomérats fractals de fines particules minérales est étudié en vue de quantifier l'eau immobilisée dans les floccs. Un agglomérat initial isolé et lâche est soumis à un taux de cisaillement constant. Lorsque les forces hydrodynamiques sont prépondérantes par rapport aux forces de cohésion, l'agglomérat mère se fragmente en agglomérats secondaires jusqu'à atteindre un état stationnaire, où le nombre, la taille et la structure des floccs peuvent être considérés comme constants. L'influence du gradient de vitesse, du contexte physico-chimique, de la taille et de la polydispersité des particules sur les caractéristiques microstructurales des floccs à l'équilibre est étudiée. Il est montré que le comportement d'une suspension diluée monodisperse peut être décrit par un unique nombre adimensionnel faisant intervenir la force de cohésion maximale, la taille des particules et le gradient de vitesse. L'étude des agglomérats mère de morphologie similaire, de taille variable, formés à partir d'une population de particules monodisperses de diamètre croissant montre en effet que les suspensions pour lesquelles ce nombre adimensionnel est constant, conduisent au même comportement physique (même cinétique et même comportement à l'équilibre). La demande en eau induite par l'agglomération est ensuite estimée à partir de la compacité moyenne des floccs. L'étude numérique de certains facteurs nécessite la détermination de grandeurs caractéristiques des particules ou des suspensions. C'est le cas notamment pour l'influence du contexte physico-chimique de la suspension, dont dépendent la force ionique et le potentiel zêta. Notre étude numérique est donc complétée par une étude expérimentale visant d'une part à étudier les variations du potentiel zêta en fonction du pH pour deux suspensions particulières, puis à caractériser par des méthodes optiques d'analyse l'état d'agglomération résultant.



Discrete modeling of microstructure of fine particles agglomerates in suspension

KEYWORDS

Agglomeration, fractal agglomerate, fragmentation, restructuration, water demand, minerals fine, Discrete Element Method, shear, suspensions, fractal dimension, flocs, Cluster-Cluster Aggregation.

ABSTRACT

The agglomeration of fines leads to a significant increase in water demand of cement mixtures and hinders the valorization of by-products containing high fines proportions. A discrete modeling of the microstructure of fine particles agglomerates is developed. The model takes into account contact forces, physico-chemical, and hydrodynamic forces computed with the free draining approximation. The agglomeration, fragmentation and restructuring process of fractal agglomerates of fine mineral particles under shear is studied to quantify the entrapped water in the flocs. A loose initial agglomerate isolated is submitted to a constant shear rate. When the hydrodynamic forces predominate over the adhesive forces, the parent agglomerate is broken up into secondary agglomerates until reaching a steady state, where the number, size and structure of flocs can be considered constant. The influence of the velocity gradient, the physico-chemical context, particles size and their polydispersity on the microstructural characteristics of flocs at steady state are studied. It is shown that the behavior of a monodisperse dilute suspensions can be described by a dimensionless single number involving maximum cohesion force, particle size and velocity gradient. The study of parent agglomerates of similar morphology, variable in size, formed from a population of monodisperse particles of increasing diameter, shows that suspensions for which the dimensionless number is constant, lead to the same physical behavior (same kinetic, and same steady state). The water demand induced by the agglomeration is then estimated from the average density of flocs. The numerical study of certain factors requires the determination of characteristics of particles or suspensions. This is particularly the case for the influence of physico-chemical context of the suspension, which depends on the ionic strength and zeta potential. Our numerical study is completed by an experimental study aiming first at studying the variations of zeta potential as a function of pH for two special suspensions, and secondly at characterizing by optical methods the resulting agglomeration state.

Table des matières

Avant-propos	iv
Résumé	ix
Abstract	x
Table des matières	xi
Introduction générale	1
1 État de l'art et fondamentaux pour l'étude de la microstructure des agglomérats	4
1.1 Introduction	5
1.2 Agglomération et fragmentation	5
1.3 Problématique du comportement des suspensions cimentaires et de l'incorporation de fines minérales et notions de rhéologie	8
1.3.1 Problématique	8
1.3.2 Quelques notions de rhéologie	12
1.4 Théorie DLVO	13
1.4.1 Potentiel attractif de van der Waals	13
1.4.2 Potentiel électrostatique	17
1.4.3 Mobilité électrophorèse et potentiel zêta	21
1.4.4 Théorie DLVO et interprétation sur la stabilité des suspensions	23
1.5 Approche fractale appliquée aux agglomérats	25
1.5.1 La loi fractale	25
1.5.2 La dimension fractale	26
1.5.3 Le facteur de structure	27
1.5.4 Le rayon de giration	28
1.5.5 Fraction volumique solide des agglomérats	29
1.6 Génération d'agglomérats fractals virtuels	29
1.6.1 Classification des modèles de croissance	29
1.6.2 Modèle d'agrégation amas-amas ou Cluster-Cluster Aggregation (CCA)	30
1.6.3 Modèle d'agrégation particule-amas ou Particle-Cluster Aggregation (PCA)	31
1.6.4 Valeur de la dimension fractale suivant les modèles d'agglomération	31
1.6.5 Lien avec la théorie DLVO	33
1.7 Méthodes des éléments discrets	33
1.7.1 Introduction	33
1.7.2 Algorithme général d'une méthode aux éléments discrets	34
1.7.3 Méthodes de dynamique non régulières	35
1.7.4 Méthodes de dynamique régulière	36
1.8 Étude des agglomérats sous-cisaillement hydrodynamique	37
1.8.1 Modélisation des agglomérats	37

1.8.2	Fragmentation, restructuration des agglomérats et taille moyenne des flocs après cisaillement	42
1.8.3	Prise en compte de la polydispersité dans les agglomérats	47
1.9	Bilan critique de l'état de l'art et choix d'une démarche pour l'étude de l'agglomération, de la fragmentation et de la restructuration	48
2	Présentation du modèle éléments discrets et validation	51
2.1	Introduction	51
2.2	Travail d'implémentation et de développement informatique	52
2.2.1	Historique du code éléments discrets et objectifs de développements	52
2.2.2	Architecture et optimisation du code	52
2.2.3	Génération et caractérisation de la microstructure des agglomérats	53
2.2.4	Prise en compte des interactions dans une suspension agglomérée	53
2.2.5	Post-traitement	54
2.3	Présentation du modèle numérique discret	55
2.3.1	Détection des contacts potentiels	55
2.3.2	Équations du mouvement, schéma d'intégration numérique et choix du pas de temps	57
2.3.3	Cinématique des particules	59
2.3.4	Forces volumiques	59
2.3.5	Forces de contact	60
2.3.6	Forces attractives de van der Waals	62
2.3.7	Forces de répulsion électrostatique	62
2.3.8	Forces et moment hydrodynamiques	63
2.4	Validation du modèle sur des matériaux granulaires secs	64
2.4.1	Introduction	64
2.4.2	Mesures expérimentales de la compacité d'un empilement de billes de verre par dépôt sous gravité	64
2.4.3	Construction des empilements virtuels, technique de calcul de la compacité et adimensionnement des grandeurs physiques	67
2.4.4	Résultats et discussions	69
2.5	Bilan	76
3	Conditions des simulations et outils de caractérisation	77
3.1	Introduction	77
3.2	Conditions de simulations	78
3.2.1	Description de la géométrie de l'écoulement cisailé	78
3.2.2	Paramétrisation de l'écoulement du fluide et régime d'agglomération	79
3.3	Génération numérique des agglomérats quasi-fractals	81
3.4	Méthodes de caractérisation des flocs et de la suspension	83
3.4.1	Estimation de la dimension fractale des flocs par box-counting method	83
3.4.2	Méthodes de calcul de la compacité des agglomérats	85
3.4.3	Méthode de quantification de l'eau piégée dans les flocs et d'estimation de la demande en eau des flocs	88
3.4.4	Calcul des grandeurs macroscopiques	88
3.5	Analyse dimensionnelle	89
3.5.1	Etude analytique : cas d'un doublet de particules	89
3.5.2	Caractérisation numérique du rapport de forces dans la suspension	93
3.6	Bilan	94

4	Modélisation des agglomérats de fines particules monodisperses en suspension cisailée	95
4.1	Introduction	95
4.2	Cinétique de fragmentation	96
4.2.1	Agglomérat initial et conditions particulières des simulations	96
4.2.2	Description de la cinétique d'évolution de la microstructure des agglomérats	96
4.2.3	Prédiction de la fragmentation des agglomérats mère et de la taille des floes	103
4.2.4	Effet de la taille de l'agglomérat mère	105
4.2.5	Effet de la contrainte de cisaillement	108
4.3	Analyse de l'état stationnaire et caractérisation des floes	111
4.3.1	Analyse des lois d'échelles	111
4.3.2	Caractérisation microstructurale des floes	114
4.3.3	Distribution de la taille des floes	117
4.4	Étude des d'agglomérats de particules mono-disperses de tailles variables	117
4.4.1	Effets de la taille des particules sur la fragmentation des agglomérats et la défloculation des suspensions	118
4.4.2	Application du nombre de fragmentation	120
4.4.3	Lois d'évolution de la compacité en fonction du nombre de fragmentation	123
4.5	Validation du nombre adimensionnel par simulations numériques	125
4.5.1	Effet du contexte hydrodynamique	126
4.5.2	Effets du contexte physico-chimique	130
4.6	Bilan	136
5	Modélisation des agglomérats de fines particules polydisperses en suspension cisailée	139
5.1	Introduction	139
5.2	Étude des agglomérats bidisperses	141
5.2.1	Présentation des simulations	141
5.2.2	Effets de la taille de l'agglomérat mère	141
5.2.3	Effets du rapport de tailles dans les agglomérats mère	145
5.2.4	Effets de la proportion volumique solide dans les agglomérats mère	152
5.3	Étude des agglomérats composés de particules tridisperses	157
5.3.1	Présentation des simulations et caractérisation des agglomérats mère	157
5.3.2	Résultats et discussions	158
5.4	Cas d'une distribution gaussienne faiblement étalée	161
5.4.1	Présentation des simulations et caractérisation des agglomérats mère	161
5.4.2	Effets de l'étalement granulaire sur la taille des floes et leur compacité moyenne	163
5.5	Comparaisons des résultats sur les agglomérats formés à partir d'une distribution de particules bi et tri disperse et gaussienne	166
5.6	Bilan	167
6	Etude expérimentale de l'agglomération de fines particules	169
6.1	Introduction	169
6.2	Matériels et méthodes expérimentales	170
6.2.1	La granulométrie laser	170
6.2.2	Le zétasizer nano ZS	170
6.2.3	Le Turbiscan MA 2000	170
6.3	Matériaux, suspensions étudiées et méthodes analytiques	172
6.3.1	Préparation des suspensions	174
6.3.2	Influence de la concentration en solide sur la variation du pH	176

6.3.3	Méthode d'estimation de la concentration en électrolytes	176
6.3.4	Calcul de la force ionique et de l'épaisseur de la double-couche ionique	177
6.4	Résultats et discussions	178
6.4.1	Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	178
6.4.2	Mesures de la mobilité électrophorétique et de la conductivité ionique	179
6.4.3	Évolution de la force ionique et de l'épaisseur de la double couche électrochimique	181
6.4.4	Étude de la stabilité des suspensions minérales par le Turbiscan MA 2000	185
6.4.5	Évolution des profils de transmission en fonction du temps, à différents pH	186
6.4.6	Cinétique de sédimentation	188
6.4.7	Cinétique de clarification du surnageant	193
6.4.8	Détermination de la taille des particules en suspension par granulométrie laser	197
6.5	Bilan	198
	Conclusion générale	200
	Perspectives	204
	Liste des figures	206
	Liste des tableaux	213
	Abréviations et Notations	218
	Glossaire	219
	Index	221
	Bibliographie	223



Introduction générale

L'agglomération est un phénomène très général qui intervient dans de nombreux contextes, qu'ils soient naturels ou industriels. On peut citer, le traitement des eaux usées, l'industrie pharmaceutique, l'industrie pétrolière, le transfert des matières en suspension en milieu aquatique, les suspensions biologiques, le génie-civil, etc. Cette diversité des thématiques concernées en fait un phénomène très étudié. L'agglomération de fines particules dans les suspensions joue un rôle crucial. Elle a en particulier une influence déterminante sur le comportement rhéologique des suspensions. En effet, l'agglomération conduit à la formation de réseaux poreux de particules contenant une partie de l'eau libre de la suspension et modifie également la distribution et la taille des particules en suspension. Connaître les caractéristiques de ces agglomérats est d'une grande importance afin d'appliquer des modèles rhéologiques permettant de prédire la viscosité de la suspension. L'agglomération de fines particules dans un fluide au repos conduit à la formation d'agglomérats lâches et déformables. Sous cisaillement, les agglomérats ont tendance à se restructurer et à se transformer en structures denses emprisonnant de l'eau.

Dans le domaine du Génie Civil, l'agglomération des fines minérales (ciment, fillers, etc.) conditionne de manière déterminante le comportement rhéologique des suspensions cimentaires. Un récent workshop international intitulé « *Flocculated suspensions from microstructure to macroscopic behavior* » organisé par Lafarge et l'École des Ponts et Chaussées ParisTech s'est tenu à Champs-sur-Marne en juin 2012. Nous y avons présenté une communication par affiche [1]. Cet atelier a été l'occasion de présenter les avancées récentes dans le domaine des suspensions floculées. Les questions ouvertes dans le domaine des matériaux cimentaires frais ont été présentées. Il a été souligné la nécessité d'étudier le comportement des floccs individuels et de mesurer les propriétés structurales des suspensions floculées où les données sont manquantes. Or ces données sont des éléments clés qui devraient être utilisés pour valider les approches numériques et pour prédire le comportement rhéologique des suspensions. Cet atelier montre également que ce domaine de recherche reste actif et continue à mobiliser de nombreuses équipes de recherches à l'échelle internationale. A l'échelle de notre laboratoire, cette thèse (financée dans le cadre du projet européen SETARMS) s'inscrit dans la continuité des travaux déjà réalisés ou en cours de réalisation sur la valorisation de divers co-produits, notamment des fines (sédiments marins et fluviaux, fillers minéraux ...) dans les matériaux de construction. La valorisation des fines dans les bétons constitue en effet un enjeu majeur pour la fabrication de matériaux de construction répondant aux exigences de développement durable. En effet, les additions minérales sont souvent des déchets ou des sous-produits industriels qui sont nettement moins coûteux que ciment et permettent également de réduire les émissions de gaz à effet de serre (CO₂). Toutefois, leur incorporation en quantité massive dans les bétons, en remplacement ou en substitution du ciment accroît de façon importante leur demande en eau pour le maintien de leur ouvrabilité. Malheureusement, cette augmentation de la demande en eau constitue un frein à leur valorisation. En effet, cet ajout d'eau se fait au détriment des résistances mécaniques

du béton à l'état durci. Cette augmentation de la demande en eau est souvent imputée à l'agglomération des particules fines qui, d'une part, modifie la distribution granulométrique des particules en suspension et, d'autre part emprisonne une partie de l'eau interstitielle avec pour conséquence l'augmentation de la fraction volumique effective pouvant conduire à une augmentation de la viscosité des suspensions et même à des situations de blocage de l'écoulement. Le degré d'agglomération est également cité comme le mécanisme contrôlant le passage d'un état rhéo-épaississant à un état rhéo-fluidifiant ou vice-versa. Nous verrons que cette agglomération dépend de nombreux paramètres qui nécessitent d'être maîtrisés pour identifier les plus pertinents d'entre eux qui permettraient de contrôler ce phénomène. La microstructure des agglomérats doit ainsi être étudiée en fonction des paramètres caractéristiques de la suspension pour pouvoir quantifier leur taille et l'eau qu'ils renferment. La compréhension des mécanismes d'agglomération de ces fines devrait permettre à terme d'adapter les méthodes de formulation utilisées pour les bétons conventionnels et d'optimiser les mélanges contenant des quantités importantes de fines.

L'objectif principal de ce travail est de développer une modélisation de la microstructure des agglomérats sous écoulement hydrodynamique afin d'identifier les principales caractéristiques des agglomérats en fonction du milieu physico-chimique étudié et de l'intensité du cisaillement. Dans ce programme de recherche, on se limitera à l'étude de la fragmentation d'agglomérats initiaux existants, en suspension diluée et soumis à un écoulement laminaire simplement cisailé. De plus, le comportement rhéologique de nos suspensions est celui d'un fluide newtonien. Toutes les particules sont sphériques et constituées d'un même matériau. On se focalisera sur la fragmentation puis la restructuration de ces agglomérats avec pour ambition d'étudier l'évolution de la taille, de la structure et de la compacité de ces agglomérats après cisaillement afin de quantifier l'eau qu'ils emprisonnent. La méthode des éléments discrets (DEM pour Discrete Element Method en anglais) a été choisie pour sa capacité à décrire le caractère discret des agglomérats. Cette méthode nous permettra par la suite, d'étudier l'évolution au cours du temps et à l'équilibre de la taille et de la structure des floes. L'influence des principales caractéristiques physico-chimiques des particules sur la taille moyenne des floes, la distribution de la taille des floes et sur leurs propriétés structurales sera ainsi étudiée. On pourra ainsi tenter de relier la microstructure des floes aux caractéristiques physiques des particules et au contexte physico-chimique de la suspension.

Ce manuscrit est composé de six chapitres dont voici l'organisation :

Le chapitre 1 présente une revue bibliographique des travaux numériques et expérimentaux sur les phénomènes d'agglomération après avoir introduit la problématique du comportement des suspensions cimentaires et de l'incorporation de fines minérales dans le béton. La théorie DLVO (Derjaguin & Landau, Verwey & Overbeek) permettant d'étudier la stabilité des suspensions est décrite avant une présentation succincte de l'application de la théorie fractale à l'étude des agglomérats. Les algorithmes de génération des agglomérats virtuels sont discutés, la méthode des éléments discrets notamment son principe général et des différentes approches numériques courantes qui s'y rapportent sont présentés. Enfin, nous proposons une description précise des objectifs de la thèse suite à l'état de l'art.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation du modèle aux éléments discrets tel qu'il sera utilisé dans cette thèse. Après une rapide introduction sur l'application de la méthode des éléments discrets à la problématique de l'agglomération, les modèles mathématiques permettant de résoudre les interactions susceptibles d'exister dans nos suspensions sont explicités. Enfin, la dernière partie du chapitre est dédiée à la validation du modèle discret

sur l'étude de la compacité des matériaux granulaires fins et grossiers par confrontation d'une part avec des essais menés dans notre laboratoire et d'autre part avec les données numériques et expérimentales de la littérature.

Le chapitre 3 présente les conditions des simulations et les outils permettant de caractériser nos systèmes. En effet, la géométrie d'écoulement et la cellule de cisaillement sont présentées. Les écoulements étudiés sont caractérisés à l'aide des nombres sans dimension couramment utilisés en mécanique des fluides et dans les problèmes liés aux couplages fluide-particules (nombre de Reynolds particuliers, nombre de Péclet, nombre de Stokes). Après une description de l'algorithme de génération des agglomérats virtuels, nous présentons les techniques de caractérisation des agglomérats pour étudier finement leurs propriétés structurales et morphologique (dimension fractale, compacité, quantification de l'eau emprisonnée dans ces agglomérats, etc.). Enfin, une analyse dimensionnelle est réalisée afin de définir deux nombres adimensionnels permettant de contrôler le comportement de nos suspensions avec un nombre restreint des paramètres physiques.

Le chapitre 4 présente la modélisation de la microstructure des agglomérats formés à partir d'une population de particules primaires monodisperses et soumis à un champ de cisaillement simple. Il se décompose en deux grandes parties : l'étude de la cinétique de fragmentation et l'étude des floccs à l'état stationnaire. Nous cherchons à décrire l'évolution de la microstructure des agglomérats en se focalisant sur l'évolution de la taille et de la structure des floccs. Les effets du gradient de vitesse, de la taille des particules et du contexte physico-chimique y sont étudiés.

La modélisation du comportement des agglomérats plus réalistes passe notamment par l'extension de ce premier travail au cas des agglomérats polydisperses. C'est l'objectif du chapitre 5 qui explore le rôle joué par la polydispersité sur la microstructure de ces agglomérats. Nous nous intéressons au cas de suspensions de particules sphériques bidisperses, tridisperses et à des distributions gaussiennes avec un faible étalement granulaire. Les deux paramètres principaux étudiés sont l'étendue granulaire et la proportion volumique des constituants.

Le chapitre 6 se propose d'étudier expérimentalement la sédimentation des fines particules minérales à l'aide d'une combinaison de trois méthodes optiques d'analyse (la granulométrie laser, la zétamétrie et le turbiscan). L'objectif est d'une part, de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des particules en milieu aqueux en présence d'un électrolyte symétrique (mobilité, potentiel ζ , point iso-électrique et taille des particules). D'autre part, en parallèle de ces essais, les cinétiques de sédimentation sont étudiées, les phénomènes d'agglomération sont identifiés et la taille moyenne des agglomérats déterminée.

Enfin, nous présentons les conclusions générales de ce travail puis nous proposons quelques perspectives de recherche et développements sur les questions restant ouvertes.

État de l'art et fondamentaux pour l'étude de la microstructure des agglomérats

Sommaire

1.1	Introduction	5
1.2	Agglomération et fragmentation	5
1.3	Problématique du comportement des suspensions cimentaires et de l'incorporation de fines minérales et notions de rhéologie	8
1.3.1	Problématique	8
1.3.2	Quelques notions de rhéologie	12
1.4	Théorie DLVO	13
1.4.1	Potentiel attractif de van der Waals	13
1.4.2	Potentiel électrostatique	17
1.4.3	Mobilité électrophorèse et potentiel zêta	21
1.4.4	Théorie DLVO et interprétation sur la stabilité des suspensions	23
1.5	Approche fractale appliquée aux agglomérats	25
1.5.1	La loi fractale	25
1.5.2	La dimension fractale	26
1.5.3	Le facteur de structure	27
1.5.4	Le rayon de giration	28
1.5.5	Fraction volumique solide des agglomérats	29
1.6	Génération d'agglomérats fractals virtuels	29
1.6.1	Classification des modèles de croissance	29
1.6.2	Modèle d'agrégation amas-amas ou Cluster-Cluster Aggregation (CCA)	30
1.6.3	Modèle d'agrégation particule-amas ou Particle-Cluster Aggregation (PCA)	31
1.6.4	Valeur de la dimension fractale suivant les modèles d'agglomération	31
1.6.5	Lien avec la théorie DLVO	33
1.7	Méthodes des éléments discrets	33
1.7.1	Introduction	33
1.7.2	Algorithme général d'une méthode aux éléments discrets	34
1.7.3	Méthodes de dynamique non régulières	35
1.7.4	Méthodes de dynamique régulière	36
1.8	Étude des agglomérats sous-cisaillement hydrodynamique	37
1.8.1	Modélisation des agglomérats	37
1.8.2	Fragmentation, restructuration des agglomérats et taille moyenne des flocs après cisaillement	42
1.8.3	Prise en compte de la polydispersité dans les agglomérats	47

1.9 Bilan critique de l'état de l'art et choix d'une démarche pour l'étude de l'agglomération, de la fragmentation et de la restructuration	48
---	----

1.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de rappeler les motivations qui ont conduit à la définition de ce programme de recherche et de faire un état des connaissances pour établir une base consistante qui nous permettra d'étudier la microstructure des agglomérats. Nous commençons par introduire le contexte générale de l'agglomération de particules en suspension avant de faire un état de l'art sur le comportement des suspensions à base de matériaux cimentaires, notamment sur la problématique de la valorisation de fines minérales dans ces matériaux en mettant l'accent sur les apports et les problèmes engendrés par leur utilisation dans les bétons modernes. La théorie DLVO¹ qui fonde les principes d'étude de la stabilité des particules en suspension est ensuite décrite. Puis la théorie fractale est introduite comme un outils d'analyse et de caractérisation des agglomérats. Ensuite, nous présentons et discutons les algorithmes les plus répandus pour générer des agglomérats virtuels suivant différents mécanismes de croissance. Le principe et l'algorithme général de la méthode des éléments discrets sont présentés ainsi que les différentes approches discrètes existantes. Les études théoriques, numériques et expérimentales les plus significatives sur les phénomènes d'agglomération, de fragmentation et de restructuration sous cisaillement sont rapportées et discutées. Nous décrivons notamment les lois d'échelles courantes, les propriétés caractérisant la structure interne des agglomérats et leurs conséquences sur le comportement macroscopique des suspensions. Pour clore le chapitre bibliographique, nous définissons les objectifs de la thèse et la démarche adoptée pour répondre aux objectifs fixés.

1.2 Agglomération et fragmentation

Le schéma de la figure 1.1 proposé par Spicer [2] montre clairement les mécanismes de croissance, de restructuration et de fragmentation d'un agglomérat sous cisaillement (orthocinétique).

L'agglomération prend place quand deux ou plusieurs particules se rencontrent et adhèrent de manière définitive. A l'exception d'une population très dense, la rencontre simultanée entre trois particules et plus peut être ignorée. Pour que deux particules s'agrègent, elles doivent d'abord se rapprocher grâce à un mécanisme de transport [3]. L'agglomération des particules peut avoir lieu à partir d'un des mécanismes suivants : le mouvement brownien, l'inertie des particules dans un écoulement turbulent, la sédimentation différentielle ou le cisaillement turbulent ou laminaire du fluide. En effet, l'écoulement du fluide cisailé va conférer aux particules élémentaires des vitesses différentes qui vont les amener à se rencontrer. La compétition entre les forces hydrodynamiques et l'adhésion due aux forces de van der Waals va conditionner la formation d'agglomérats ou leur fragmentation. de Boer [4] distingue quatre étapes différentes dans le processus d'agrégation :

1. formation de doublets causés par la collision entre des particules primaires
2. début de la formation d'agrégats plus grands
3. diminution de la vitesse globale d'agrégation parce que les agrégats de grandes dimensions se fragmentent

1. Du nom de ses auteurs : Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek

4. établissement d'un état d'équilibre dynamique entre agrégation et fragmentation.

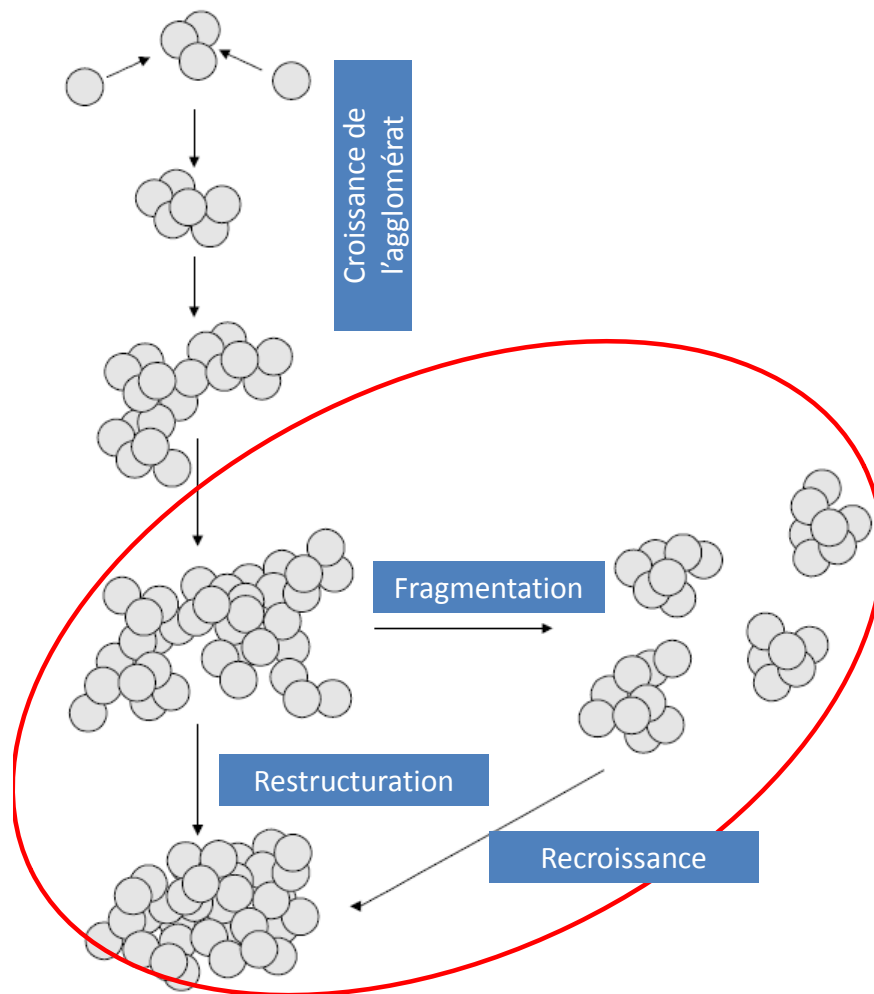


Figure 1.1 – Évolution schématisée de la structure des floes durant l'agglomération induite par le cisaillement.

L'agglomération est donc souvent décrite comme un processus dynamique assimilable à un ensemble de réactions chimiques [3] :



où A_i est l'agglomérat composé de i particules primaires, A_j est l'agglomérat composé de j particules primaires et A_{i+j} est l'agglomérat composé de $i + j$ particules primaires.

Les études numériques menées sur l'agglomération et la fragmentation disponibles dans la littérature peuvent être scindées en deux groupes : celles qui se focalisent sur la cinétique de formation des agglomérats et d'autres qui mettent l'accent sur la caractérisation de ces mêmes agglomérats. Smoluchowski [5] fut le premier à développer les équations du bilan de population pour les mécanismes d'agrégation. L'idée est de décrire l'agrégation comme un mécanisme simple, basé sur les collisions entre deux corps. Pour faciliter la résolution de ces

équations, l'auteur introduit les hypothèses simplificatrices suivantes : toutes les collisions mènent à l'agrégation, le fluide subit un cisaillement de type laminaire, les particules sont monodisperses, il n'y a pas de rupture des agrégats, toutes les particules sont sphériques et le demeurent après collision et enfin, une collision ne peut avoir lieu qu'entre deux particules seulement. Même si cette approche mène à des expressions analytiques définissant le processus d'agrégation, sa pertinence par rapport aux systèmes réels est significativement contrainte par les hypothèses simplificatrices qui ont été posées [6]. Des développements complémentaires ont par la suite été menés pour coupler rupture et agrégation [7–9].

Une autre approche très répandue dans le domaine de la physique est l'utilisation des modèles géométriques de croissance conduisant à un unique agglomérat [10–12]. Cet agglomérat peut ensuite être soumis à diverses sollicitations afin d'étudier son évolution (fragmentation, restructuration, etc.). Le recours à ces algorithmes permet en quelque sorte d'accélérer la première phase de croissance schématisée sur la figure 1.1, cependant la formation de ces agglomérats obéit à des mécanismes physiques réels que nous décrirons plus loin dans ce manuscrit. Il s'est avéré que ces algorithmes permettent de reproduire la structure des agglomérats expérimentaux [13].

Les agglomérats ont une structure irrégulière, complexe qui ne peut d'être aisément décrite par la géométrie classique. L'analyse fractale mise en place par Mandelbrot [14] s'est imposée comme un outil mathématique efficace pour rendre compte de la complexité structurale des agglomérats. L'un des paramètres les plus étudiés pour caractériser la structure de ces agglomérats est la dimension fractale. On trouve également quelques études qui se sont intéressées à la coordinence moyenne des agglomérats [15, 16] ou à leur compacité [17, 18]. Outre la structure de ces agglomérats, la maîtrise la distribution de leur taille fait également l'objet de nombreuses études [19–25]. Nous venons de voir dans ce qui précède que les agglomérats ne sont pas des objets sphériques, mais des amas complexes de particules primaires. Cette complexité conduit à plusieurs définitions de la taille des agglomérats. Très souvent, on parle de taille caractéristique pour définir la grandeur de l'agglomérat. Le nombre moyen de particules primaires par agglomérat est couramment utilisé comme un paramètre pour quantifier la taille d'un agglomérat. On trouve dans la littérature différents diamètres caractéristiques qui sont, soit purement géométriques, soit liés à un régime d'écoulement. On trouve par exemples, le diamètre équivalent en volume, le rayon de giration, le diamètre de mobilité, le diamètre hydrodynamique, le diamètre de Stokes, le rayon de collision, etc. Des relations ont été développées pour passer d'une taille caractéristique à une autre. Rogak et al. [26] par exemple ont introduit une fonction permettant de relier le rayon de giration et le rayon de mobilité. Sorensen [27] a publié récemment une revue très complète reprenant les résultats de nombreuses études liant le rayon de giration et le rayon de mobilité. Rogak & Flagan [28] et les autres auteurs [29–32] ont relié le rayon hydrodynamique et le rayon de giration, van Saarloos [33] et Kusters et al. [34] ont relié le rayon de collision avec le rayon de giration. Le nombre de particules primaires dans un agglomérat et le rayon de giration de celui-ci sont de loin les paramètres les plus utilisés pour caractériser la taille des agglomérats. La fragmentation réduit la taille des agglomérats et la restructuration des particules dans l'agglomérat contribue à les densifier et conduit à une augmentation de leur dimension fractale. L'agglomération, la fragmentation et la restructuration sont la conséquence des interactions interparticulaires attractives et répulsives. L'attraction de van der Waals permet de maintenir la liaison cohésive entre particules élémentaires alors que les interactions répulsives de type électrostatique vont avoir tendance à empêcher les particules élémentaires de s'approcher. Cette compétition est bien décrite par la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (théorie DLVO) [35, 36] qui suppose que la stabilité d'un système colloïdal est

déterminée par la somme des forces de l'attraction de van der Waals et de la double couche électrique de répulsion, qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres. Lorsque des polymères sont ajoutés au système, ceux-ci sont adsorbés à la surface des particules et interdisent une mise en contact des surfaces des particules, c'est la stabilisation stérique. Les forces de répulsion osmotique, les forces liées aux liaisons hydrogènes, les forces de solvation, les forces de proximité ou de répulsion de Born, les forces capillaires, les forces hydrodynamiques et de contact mécanique ne sont pas décrites par la théorie DLVO [37, 38]. Pour une suspension donnée, il convient donc de bien identifier les interactions en présence. Quand la liaison entre les particules composant l'agglomérat est due exclusivement aux forces de van der Waals et non à des liaisons chimiques, une certaine restructuration est attendue qui peut augmenter significativement la valeur de la dimension fractale. Si en plus les répulsions électrostatiques entre les particules, le processus d'agglomération est plus lent puisque seule une partie des collisions est effective. Si le cisaillement est assez fort pour casser les agglomérats formés, la dimension fractale devrait augmenter de façon importante étant donné que les structures les plus fragiles sont détruites pour donner des agglomérats plus denses. La formation de ces agglomérats peut conduire à une détérioration de la fluidité du mélange. En effet, en suspension, ces agglomérats emprisonnent une partie de l'eau interstitielle libre qui se déplace avec ceux-ci et cela accroît la quantité d'eau nécessaire pour lubrifier et disperser les particules notamment quand les particules impliquées sont fines. Cette eau piégée peut être libérée lorsque le floc est brisé par une action mécanique ou chimique.

1.3 Problématique du comportement des suspensions cimentaires et de l'incorporation de fines minérales et notions de rhéologie

1.3.1 Problématique

Différentes additions minérales peuvent être ajoutées au béton, en substitution ou en addition d'une partie du ciment, afin d'améliorer certaines de ses propriétés ou de lui conférer des propriétés particulières. Ce sont des matériaux finement divisés parmi lesquels nous pouvons citer les fillers, la fumée de silice, les cendres volantes etc. La plupart des additions minérales sont des sous-produits provenant de l'industrie et leur coût est souvent égal au coût du transport et de manipulation (broyage par exemple). Ainsi l'incorporation des additions minérales dans les bétons comme substituant du ciment (produit plus cher) contribue à réduire le coût du béton. Par ailleurs, l'utilisation généralisée des additions minérales dans le monde contribue également à la réduction des émissions de CO₂. Utilisées en substitution d'une partie du clinker dans certains ciments, ces additions permettent en effet d'économiser du clinker dont la production dégage des quantités considérables de CO₂ en raison de la décarbonatation du calcaire et de l'utilisation de combustibles fossiles.

Les additions minérales influencent fortement les propriétés des bétons à l'état frais et à l'état durci. Certaines d'entre elles permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité des bétons. Elles réduisent également la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment, ce qui diminue la fissuration d'origine thermique [39]. Toutefois, les fines minérales modifient également de manière importante les propriétés des bétons frais. Elles entraînent notamment souvent une augmentation de leur demande en eau (quantité d'eau nécessaire au maintien d'une maniabilité constante). L'agglomération de ces fines, entre elles et/ou avec les grains de ciment est la raison généralement invoquée pour expliquer ce résultat [40].

Le comportement rhéologique d'une suspension de fines dans l'eau dépend de nombreux

paramètres : fraction solide mais aussi compacité, finesse, géométrie et état de surface des particules, etc. Ainsi, chaque addition minérale a-t-elle une influence spécifique sur le comportement rhéologique des suspensions cimentaires. Certaines d'entre-elles peuvent contribuer à une amélioration de la fluidité, d'autres vont, au contraire, la réduire.

L'augmentation du dosage en fines dans un béton, pour un dosage constant en ciment et en eau, entraîne l'augmentation de la concentration volumique en solides et s'accompagne donc d'une diminution de la fluidité du béton. Par contre, pour un dosage volumique en poudre (ciment et addition) constant, la substitution du ciment par une addition peut influencer la fluidité du béton de manière positive ou négative, en fonction du type d'addition. En effet, certaines additions comme la fumée de silice ont une demande en eau importante par rapport au ciment, et réduisent considérablement l'ouvrabilité du béton si elles sont utilisées sans superplastifiant [41, 42]. D'autres additions comme les fines des laitiers de hauts fourneaux et les cendres micronisées ont de leur côté une faible demande en eau par rapport au ciment, elles améliorent donc généralement l'ouvrabilité des bétons et sont ainsi utilisées notamment pour la fabrication des bétons autoplacants [42, 43].

La surface spécifique des grains est l'un des facteurs qui conditionne le plus la demande en eau des mélanges cimentaires. Lorsque la surface spécifique est faible, peu d'eau est nécessaire pour mouiller la surface des grains et obtenir une fluidité satisfaisante [44]. Toutefois, Gallias et al. [45] montrent que la surface spécifique des particules est un paramètre important pour évaluer la demande en eau des suspensions, mais que cela n'est pas suffisant. Il faut également tenir compte de la morphologie (forme et texture) des particules. Les particules de formes irrégulières requièrent deux à quatre fois plus d'eau que les particules sphériques. Bouzoubaâ & Lachemi [46] et Chang [47] ont également montré que la viscosité des suspensions contenant des cendres volantes diminuait du fait de la forme sphérique des particules. En effet, les particules de formes arrondies améliorent la compacité du mélange granulaire en diminuant le volume des vides et réduisent les frottements inter-particulaires, elles contribuent ainsi positivement à la fluidité. Par contre, des grains de texture rugueuse et de forme anguleuse ou allongée comme les fillers calcaire, la craie et les fillers silico-calcaires testés par ces auteurs, requièrent une plus grande demande en eau.

La nécessité d'optimiser la compacité des mélanges granulaires pour améliorer la fluidité des suspensions cimentaires est maintenant bien établie [De Larrard 43, Sedran 44]. Pour une quantité d'eau donnée, le « desserrement » du milieu granulaire est en effet plus efficace si ce dernier est plus compact. Cette amélioration de la compacité peut généralement être obtenue en augmentant l'étendue granulaire du mélange (c'est-à-dire l'écart de taille entre les petites et les grosses particules). Ferraris et al. [41] ont par exemple montré l'effet bénéfique d'une diminution de la taille des particules de cendres volantes sur la diminution de la viscosité et du seuil de cisaillement. En l'absence d'agglomération, plus la finesse de la particule est élevée, plus celle-ci contribue au remplissage des vides inter-granulaires et améliore la continuité du spectre granulaire, ce qui est un facteur favorable à une meilleure distribution de taille et donc à une meilleure maniabilité de la suspension. La situation est toutefois différente si les particules ont tendance à s'agglomérer. [48] a étudié la demande en eau de mortiers contenant différentes additions minérales et a montré que la variation de la demande en eau dépend en premier lieu de la finesse et de la quantité de l'addition incorporée, et ceci indépendamment du type et du dosage en ciment. L'auteur montre que dans le cas où des additions minérales ultrafines sont incorporées dans un mortier de référence, la demande en eau augmente avec la quantité d'addition, ceci d'autant plus que la surface spécifique est élevée. En revanche, dans le cas où des additions minérales fines (et

non ultrafines) sont introduites, la demande en eau varie peu. L'auteur met en évidence une optimisation du squelette granulaire de la matrice cimentaire qu'il explique par la présence de particules des additions fines qui viennent remplir une partie de la porosité intergranulaire du squelette solide du mortier et libèrent une partie de l'eau remplissant habituellement cette porosité. Ainsi, la quantité d'eau nécessaire au desserrement des particules pour atteindre la consistance fixée se trouve augmentée. Toutefois, pour les particules ultrafines les forces d'interactions colloïdales sont très élevées. La cohésion inter-particulaire peut engendrer un seuil de contrainte conséquent si la quantité de superplastifiant n'est pas suffisante pour défloculer ces particules qui préférentiellement forment des structures agglomérées. Cela peut être le cas de la fumée de silice [49].

La distribution granulaire d'un filler, plus ou moins étalée, permet de remplir les vides intergranulaires. Elle est un facteur favorable à la maniabilité de la suspension. Gallias et al. [45] montrent qu'accroître la distribution de la taille des particules (distribution plus étalée) entraîne un meilleur compactage (optimum granulaire) et une demande en eau moindre pour une grande fluidité. Sakai et al. [50] ont montré ce même effet en fonction de la taille des particules pour des fillers calcaires. Toutefois, la taille optimale des fillers correspondant à la meilleure fluidité dépendait de la nature et de la physico-chimie de toutes les particules du mélange. D'autres études [48, 51, 52] montrent l'existence d'une optimisation des propriétés du squelette granulaire par l'incorporation d'additions minérales de nature et de quantité choisies. En revanche, lorsque les particules des additions modifient considérablement les frictions intergranulaires dans les mélanges cimentaires ou ne parviennent pas à remplir les pores du squelette granulaire, l'addition de fines minérales peut avoir des conséquences défavorables. Kara-Ali [51] a ainsi montré que dans le cas des additions dont les particules sont de forme irrégulière, la compacité du squelette granulaire diminue au fur et à mesure de l'introduction des additions.

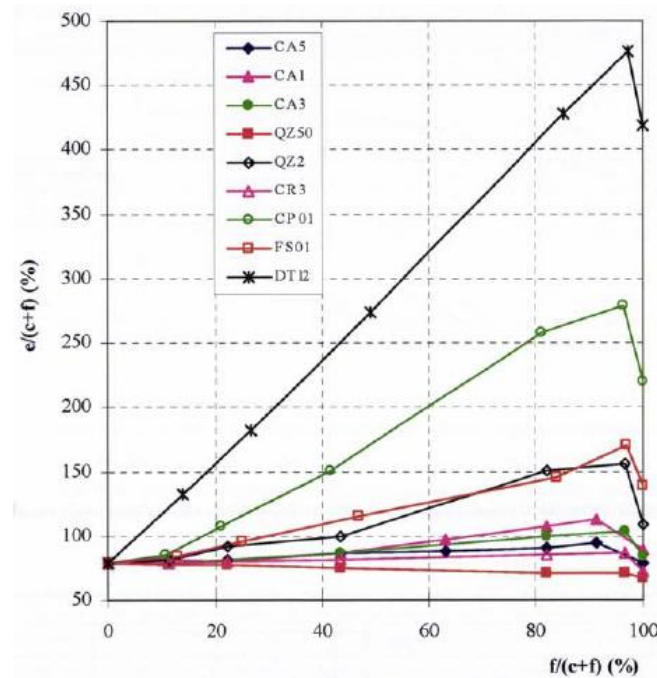


Figure 1.2 – Variation de la demande en eau des pâtes ciment (CEM II)-addition minérale à consistance normalisée en fonction de la teneur relative en addition.

Comme le montre la figure 1.2, l'auteur a aussi démontré que l'introduction des additions à très forte teneur dans des pâtes cimentaires à consistance normalisée engendre une demande en eau significativement plus élevée que celle attendue sur la base de la demande en eau propre du ciment et de l'addition. Le maximum de la demande en eau est atteint aux environs de 85-95% de substitution du ciment indépendamment de la nature, des caractéristiques granulaires de l'addition minérale concernée et du type de ciment employé. Ce résultat semble montrer qu'une faible quantité de ciment est capable de provoquer un arrangement granulaire défavorable dans le squelette granulaire du mélange ciment-addition minérale conduisant ainsi à une diminution de sa compacité et à l'augmentation de sa demande en eau. Ce comportement atypique des mélanges ciment-addition minérale est en pleine contradiction avec les modèles théoriques d'empilement granulaire dans les mélanges de particules sans interactions [51].

Dans les suspensions cimentaires, les interactions de surface entraînent la floculation des particules les plus fines. La taille et la morphologie des agglomérats formés conditionnent la compacité du mélange granulaire de la suspension. Les propriétés rhéologiques dépendent ainsi fortement du degré d'agglomération des particules qui les composent. La viscosité de la suspension augmente en particulier rapidement avec l'agglomération. Cette modification peut être attribuée d'une part à une modification de l'empilement granulaire (les agglomérats, plus grossiers que les particules primaires dont-ils sont composés, ne peuvent pas remplir les vides entre les grains de ciment) et d'autre part à une immobilisation d'une fraction du fluide dispersant, emprisonné dans les agglomérats.

Lorsqu'une suspension est mise sous écoulement, le degré d'agglomération est modifié. Les modifications induites par l'écoulement se traduisent par différents comportements macroscopiques dépendant de la réponse de ces structures floculées à un taux de cisaillement ou de déformation donné. Lootens et al. [53, 54] se sont intéressés aux propriétés rhéologiques des suspensions granulaires et en particulier aux coulis de ciment. Ils montrent que selon l'état de défloculation du système, les coulis ou les pâtes peuvent présenter un comportement soit rhéofluidifiant soit rhéo-épaississant, soit même se bloquer. Une pâte cimentaire, sans aucun ajout de superplastifiant, présente une structure agglomérée. Cette structure lui confère des propriétés mécaniques de gel très fragile [55]. La viscosité d'une telle pâte cimentaire diminue avec le taux de cisaillement (comportement rhéofluidifiant), ce qui est attribué à la destruction du gel ou plus généralement des agrégats de particules sous écoulement. Ce résultat indique que les agglomérats de grosses particules sont particulièrement fragiles et se détruisent sous le moindre cisaillement ou, tout simplement, n'existent pas. Ceci correspond bien au passage du domaine colloïdal, dans lequel les particules, si elles ne sont pas stabilisées, floculent, au domaine granulaire dans lequel, compte tenu de la taille et de la masse volumique des particules, le nombre de points de contact est insuffisant pour assurer la solidité d'un édifice floculé (du moins avec des forces de Van der Waals). La viscosité d'une suspension augmente fortement avec la floculation des particules et la rhéofluidification a lieu d'autant plus rapidement que le système est aggloméré [56]. Si la floculation des particules de ciment est empêchée par ajout de superplastifiant, une augmentation de la viscosité est au contraire observée au-delà d'un certain taux de cisaillement [57]. Ce rhéo-épaississement est bien connu dans les suspensions concentrées de particules de quartz.

L'agglomération et donc le comportement rhéologique des suspensions dépend de la nature physico-chimique des additions minérales utilisées à savoir, de leur taille, de leur surface spécifique, de leur distribution granulaire, de leur morphologie (état de surface et forme), de leur concentration solide en suspension ainsi que de leur affinité chimique avec le superplas-

tifiant lorsque celui-ci est utilisé. L'influence de ces différents paramètres sur la demande en eau des fines doit ainsi être maîtrisée afin de pouvoir adapter les méthodes de formulation aux bétons contenant des volumes importants de fines.

1.3.2 Quelques notions de rhéologie

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer, les mouvements des différents points du matériau dépendant bien entendu de la répartition et de l'intensité des forces appliquées. Un mouvement laminaire de cisaillement est engendré pour certaines distributions de ces forces. Au cours d'un tel mouvement, on considère que le matériau présente une structure en couches adjacentes. La déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Les mouvements laminaires de cisaillement sont engendrés à l'aide de rhéomètres. C'est à partir de tels mouvements que peuvent être déterminés les paramètres rhéologiques des fluides.

La figure 1.3 montre le principe d'un cisaillement laminaire entre deux plans parallèles distants de H . L'écoulement du fluide se fait dans la direction x perpendiculairement à la direction y , le profil de vitesses du fluide est donné par le vecteur $V_x(y)$ schématisé en rouge sur la figure.

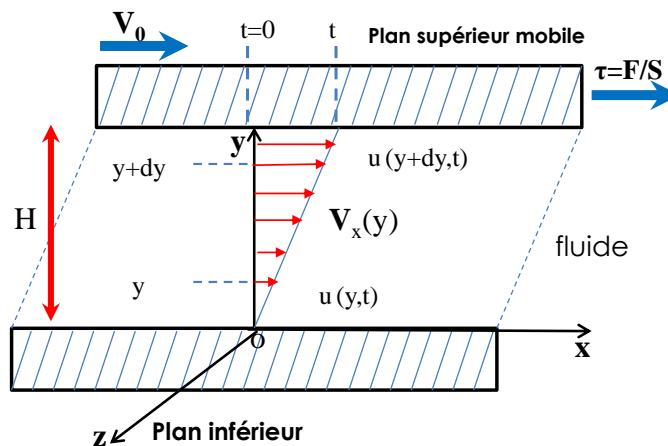


Figure 1.3 – Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles.

Considérons un fluide de viscosité η compris entre ces deux plaques parallèles. La plaque inférieure est fixe tandis que la plaque supérieure est mobile, animé d'une vitesse V_0 . Notons F , la force exercée sur la plaque supérieure pour maintenir la vitesse de déplacement de cette dernière constamment égale à V_0 . Chaque élément de fluide est soumis à la contrainte tangentielle (1.2).

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (1.2)$$

où S est la surface de la couche de fluide plane.

Sous l'effet de cette contrainte le fluide est mis en mouvement. En régime stationnaire, c'est-à-dire quand le gradient de vitesse à la paroi supérieure a eu le temps de diffuser vers la paroi

inférieure en envahissant tout le fluide, le profil de vitesse $V_x(y, t)$ est linéaire (écoulement de Couette plan) et donné par la relation (1.3).

$$V_x(y) = \frac{V_0}{H} y \quad (1.3)$$

avec les conditions aux limites

$$V_x(y) = \begin{cases} 0 & \text{si } y=0 \\ V_0 & \text{si } y=H \end{cases} \quad (1.4)$$

La vitesse à la paroi supérieure est la vitesse U_0 de la plaque, et la vitesse à la paroi inférieure est nulle car on considère en général qu'il n'y a pas de glissement entre fluide et parois. Le gradient de vitesse, encore appelé taux de cisaillement est obtenu à partir des profils de vitesse. Il est donné en coordonnées cartésienne par la relation (1.5). C'est aussi la dérivée par rapport au temps du taux de déformation $\dot{\gamma}$.

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dy} V_x(y) = \frac{V_0}{H} \quad (1.5)$$

La relation entre la contrainte et le taux de cisaillement est une relation linéaire pour les fluides visqueux, dont le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique du fluide (Eq. (1.6)).

$$\tau = \eta \frac{d}{dy} V_x(y) = \eta \dot{\gamma} \quad (1.6)$$

1.4 Théorie DLVO

Les interactions et forces entre surfaces jouent un rôle crucial dans l'étude des systèmes colloïdaux. Dans un premier temps ce sont les interactions du type van der Waals auxquelles on va s'intéresser pour ensuite continuer avec les interactions électrostatiques de la double couche. Ces deux interactions constituent le coeur de la théorie DLVO. Ces forces dépendent d'un certains nombre de paramètres qui sont également décrits.

1.4.1 Potentiel attractif de van der Waals

Les théories microscopique et macroscopique sont couramment utilisées pour d'écrire le potentiel attractif de van der Waals [38, 58, 59]. La première est dédiée aux molécules ou les atomes et ne sera pas développée dans ce manuscrit. Le second est développée pour décrire les corps macroscopiques. La théorie macroscopique est basée essentiellement sur deux théories, celles de Hamaker [58] et de Lifschitz [60] pour le calcul de la constante de Hamaker et donc des forces d'attraction entre deux corps macroscopiques.

Approche macroscopique de Hamaker

Le principe de base utilisé par Hamaker [58] qui permet de calculer cette énergie potentielle consiste à ajouter les interactions de toutes les paires de molécules qui interagissent entre les deux corps en question (principe d'additivité ou de superposition). L'expression de l'énergie potentielle pour des corps macroscopiques ayant des formes arbitraires a été proposée par Hamaker [58]. L'emploi de la méthode de Hamaker pour calculer une approximation du potentiel d'interaction conduit à des expressions sous forme d'un produit de deux

fonctions A_H et G . La fonction G dépend uniquement de la géométrie des objets et de la distance qui les sépare. L'expression de cette fonction pour différentes géométries peut être consultée dans les références [38, 61, 62]. Nous nous contentons ici de rappeler l'expression de la fonction géométrique dans le cas de deux objets sphériques [61–63] car comme nous le verrons par la suite, les particules considérées dans cette thèse sont supposées sphériques. Pour deux particules sphériques de rayons a_i et a_j , dont les surfaces sont distantes de h (distance centre-à-centre $R = h + (a_i + a_j)$), la fonction géométrique est donnée par la relation (1.7).

$$G = \frac{1}{6} \left[\frac{2a_i a_j}{R^2 - 4a_i a_j} + \frac{2a_i a_j}{R^2} + \ln \left(\frac{R^2 - 4a_i a_j}{R^2} \right) \right] \quad (1.7)$$

On peut donc écrire que le potentiel d'interaction V_A peut être approché par :

$$V_A = -A_H \times G \quad (1.8)$$

où A_H est la constante effective de Hamaker pour le système. Elle dépend des constantes de Hamaker des particules et des propriétés du milieu de dispersion. Pour deux particules en interaction dans le vide, la constante de Hamaker est définie par la relation (1.9) [64, 65].

$$A_H = \pi^2 C_{12} \rho_1 \rho_2 \quad (1.9)$$

où ρ_1 et ρ_2 sont les nombres d'atomes par unité de volume dans les deux particules. C_{12} est le coefficient de l'interaction potentielle de paires d'atomes [59]. Pour des particules 1 dans un milieu de dispersion 2, la constante effective de Hamaker s'écrit de façon approchée :

$$A_H \approx \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right)^2 \quad (1.10)$$

Les valeurs individuelles des constantes de Hamaker A sont en général de l'ordre de quelques $k_B T$ (énergie thermique, où k_B correspond à la constante de Boltzmann et T est la température en degrés Kelvin). Les valeurs individuelles des constantes de Hamaker peuvent être trouvées dans la littérature [38, 59, 64–67].

Dans les suspensions, les particules ne sont pas entourées par du vide comme il est supposé dans l'équation (1.9). Elles sont entourées d'un milieu continu, dont les molécules interagissent avec les molécules constituant la particule. Ces interactions supplémentaires peuvent diminuer considérablement la valeur du potentiel d'interaction attractive V_A , la théorie complète et complexe de Lifshitz que nous décrivons dans le paragraphe suivant permet de tenir compte de cela.

Approche macroscopique de Lifshitz

Dans l'approche de Hamaker, l'hypothèse d'additivité par paires ignore l'influence du voisinage des atomes. La théorie de Lifshitz est fondée sur le fait que dans un milieu polarisable il existe des fluctuations spontanées des charges électriques. Ces fluctuations perdent leur corrélation sur des distances très inférieures à l'échelle macroscopique. En revanche, elles créent des champs électriques qui sont corrélés à cette échelle. Ainsi, entre deux milieux séparés par un interstice, la propagation du champ électrique dans cet interstice va établir une corrélation entre les deux milieux, qui donne naissance à une force attractive entre ces deux corps. Cette force peut être alors reliée à la permittivité diélectrique dynamique de ces deux corps $\varepsilon_i(\nu)$ et $\varepsilon_j(\nu)$. Il faut toutefois noter que ce changement de perspective dans

l'approche théorique ne modifie pas les expressions établies précédemment (approche Hamaker). Seule la définition de la constante de Hamaker est modifiée. En effet, les expressions analytiques obtenues sont liées à la géométrie des corps et non au mode de description des polarisabilités.

La constante de Hamaker A_{132} donnée par la relation (1.11), correspondant aux surfaces (milieux 1 et 2) séparées par un milieu 3 s'écrit comme la somme de deux contributions : le premier terme $A_{K,D}$ fait intervenir les permittivités diélectriques et inclut les contributions de Keesom et de Debye, et le second terme A_L est l'énergie de dispersion exprimée en fonction des permittivités diélectriques dynamiques.

$$A_{132} = A_{K,D} + A_L \quad (1.11)$$

Le terme lié aux interactions de Keesom et de Debye est donnée par la relation (1.12).

$$A_{K,D} = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \times \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) \quad (1.12)$$

où ε_1 , ε_2 et ε_3 sont les permittivités diélectriques des trois milieux. La contribution liée à la dispersion de London est donnée par la relation (1.13).

$$A_L = \frac{3\hbar\nu_e}{8\sqrt{2}} \left[\frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2}((n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2})} \right] \quad (1.13)$$

où n_1 , n_2 et n_3 sont respectivement les indices de réfraction dans le visible des trois milieux pré-cités, \hbar représente la constante de Planck et ν_e la fréquence d'adsorption électronique dans l'ultra-violet (typiquement $3,1 \cdot 10^{15}$ Hertz). Cette expression montre que dans le vide ($\varepsilon_3 = n_3^2 = 1$), la constante de Hamaker A_{132} est toujours positive et donc que l'interaction de Van der Waals est toujours attractive. En revanche, pour deux corps différents séparés par un milieu interstitiel, l'interaction de van der Waals peut être attractive ou répulsive. Dans le cas où les deux corps sont identiques, nous voyons que A_{132} est toujours positive, quelque soit le milieu interstitiel. L'interaction de Van der Waals est alors attractive. D'autre part, la théorie de Lifshitz montre qu'il est possible de s'affranchir de l'attraction de Van der Waals en ajustant les indices optiques (Eq. (1.13)) entre le solvant et les particules [54, 68]. En ajustant les propriétés diélectriques du solvant et des particules, les forces attractives disparaissent et la suspension est stabilisée par les forces électrostatiques.

La méthode de Lifshitz est basée sur les propriétés d'ensemble du milieu dans lequel ont lieu les interactions. Mais il faut se rendre à l'évidence que la complexité des relations (1.12) et (1.13) alourdit les calculs. En effet, pour mener à bien cette démarche, il faut connaître en détails certains paramètres d'interaction (comme les réponses diélectriques des différents milieux sur une large plage de fréquence, les indices de réfraction) [67, 69]. Par soucis de simplification des calculs, on utilise bien plus fréquemment la démarche macroscopique de Hamaker compte tenu du fait que les constantes de Hamaker pour certains matériaux sont connues et disponibles dans la littérature [38, 67]. Dans de nombreux cas, les résultats obtenus sont relativement proches de ceux donnés par les calculs « macroscopiques » plus exacts de Lifshitz. Ainsi, dans le cas où les corps 1 et 2 sont séparés par un milieu 3, on utilise à nouveau l'hypothèse d'additivité et la constante effective de Hamaker A_H est remplacée par A_{132} grâce à l'équation (1.14).

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad (1.14)$$

La constante de Hamaker A_H ou A_{132} est aussi appelée constante de Hamaker non retardée [63, 70] car elle ne dépend pas de la distance de séparation entre deux objets pour lesquels les interactions sont calculées. En effet, elle correspond à la valeur maximale obtenue à une distance de séparation nulle. Flatt [63, 70] montre que la constante de Hamaker décroît exponentiellement avec la distance de séparation. De ce fait, elle est donc retardée et ne pas en tenir compte conduit à une surévaluation du potentiel attractif de van der Waals. Toutefois, Jolivet [59] souligne que la principale conséquence de l'effet de retard est de limiter la portée des forces de van der Waals. Cet effet ne joue cependant aucun rôle tant que l'on considère des interactions à relativement courte distance. Par ailleurs, Casimir et Polder [71] ont montré que l'effet de retard était négligeable pour des distances inférieures à 10nm et que, pour des distances supérieures à 100nm, celui-ci doit être pris en compte. Toutefois, dans de nombreuses applications industrielles, les distances de séparation dépassent rarement les 10nm [72], ce qui nous conduit à négliger ces effets de retard dans le cadre des suspensions étudiées dans ce manuscrit.

La constante de Hamaker et la fonction géométrique étant parfaitement connues et en maintenant l'hypothèse des particules sphériques, l'énergie d'attraction de Van der Waals entre ces deux particules est déterminée par l'équation (1.15).

$$V_A = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2a_i a_j}{R^2 - 4a_i a_j} + \frac{2a_i a_j}{R^2} + \ln \left(\frac{R^2 - 4a_i a_j}{R^2} \right) \right] \quad (1.15)$$

Dans le cas où l'on peut faire l'hypothèse que la distance entre les particules est inférieure à la taille des particules, la relation se simplifie et devient :

$$V_A = -\frac{A_H a_i a_j}{6h(a_i + a_j)} \quad (1.16)$$

Si de plus, les particules interagissant ont la même taille ($a_i = a_j = a$), on a alors [73] :

$$V_A = -\frac{A_H a}{12h} \quad (1.17)$$

Enfin, il convient de noter qu'en première approximation, il n'est pas tenu compte de l'influence de l'électrolyte sur l'énergie potentielle V_A . L'énergie potentielle d'interaction ne dépend alors que de la nature des particules et du milieu de dispersion (constante de Hamaker), de la taille des particules et de leur distance. Le caractère attractif de l'interaction est traduit par le fait que V_A est négatif.

La figure 1.4 présente un exemple de l'évolution du potentiel attractif de van der Waals en fonction de la distance de séparation (h) pour différentes constantes de Hamaker (A_H) pour des particules de diamètre $0,5\mu\text{m}$.

La présence d'un solvant diminue généralement les valeurs des constantes de Hamaker calculées avec les équations (1.9) et (1.14). Des équations précédentes, il ressort que les énergies d'interaction dépendent de la nature des matériaux au travers de la constante de Hamaker et de la géométrie des particules. Pour une géométrie donnée, la nature des particules joue un rôle important sur l'allure et le module de l'énergie d'attraction, comme le montre la figure 1.4. Pour évaluer la force d'attraction ou de répulsion entre deux corps, il suffit de dériver le potentiel (énergie) d'interaction par rapport à la distance de séparation des deux corps i et j (Eq. (1.18)). Par conséquent, ces forces sont nulles aux puits de potentiel car il y a équilibre stable entre les particules.

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{\partial V_A(h)}{\partial h} = \frac{A_H a}{12h^2} \quad (1.18)$$

Les forces de van der Waals sont donc inversement proportionnelles au carré de la distance minimale de séparation h entre deux particules.

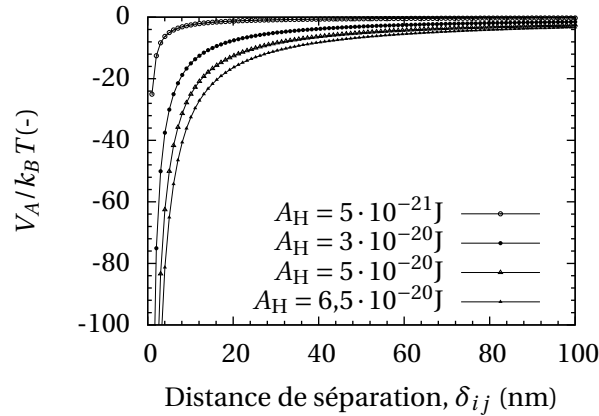


Figure 1.4 – Variation de l'énergie de van der Waals en fonction de la distance de séparation pour différentes constantes de Hamaker.

1.4.2 Potentiel électrostatique

Modèle de la double couche

En présence d'eau, la surface des particules va se transformer, libérant des ions au sein de la solution et créant ainsi des charges à la surface des particules. Une répulsion ou une attraction entre les particules peut se produire en fonction des charges générées. L'interface ainsi chargée attire les ions et les particules de charges opposées. Cependant, le mouvement Brownien s'oppose à cette attraction. Une description de ces deux zones est généralement donnée par le modèle de la double couche de Gouy et Chapman. Ce modèle est décrit schématiquement à la figure 1.5. A noter que dans la littérature il existe d'autres modèles plus complexes tels ceux du modèle de la triple couche [74, 75], ou encore des modèles à quatre couches [76]. On se limitera ici au modèle de la double couche.

La figure 1.5 schématise le modèle de la double couche et l'évolution du potentiel électrostatique de la surface de la particule jusqu'au coeur de la solution. Ce modèle aussi appelé modèle de Stern a été initialement élaboré par Stern et complété postérieurement par Grahame [77, 78], c'est une combinaison de deux modèles (celui de Helmholtz et de Gouy-Chapman). On considère qu'au voisinage de la surface, il existe une première couche, appelée couche compacte ou de Stern, dans laquelle les ions sont liés à la surface. Ces liaisons sont suffisamment fortes pour ne pas être affectées par le mouvement Brownien. Cette zone peut être représentée par un condensateur dans lequel le potentiel décroît linéairement avec la distance de la surface. La région allant de la couche de Stern à la solution globale définit une seconde couche, la couche diffuse. Les ions se trouvant dans cette zone sont affectés par la charge de surface de la particule ainsi que par le mouvement Brownien. A l'extérieur de la couche de Stern, le potentiel continue à décroître, mais de manière non-linéaire. La succession de la couche de Stern et la couche diffuse constitue le double couche de Gouy et Chap-

man. La distribution des ions dans la couche diffuse est décrite par le modèle de Boltzmann, qui relie la concentration locale des ions au potentiel local.

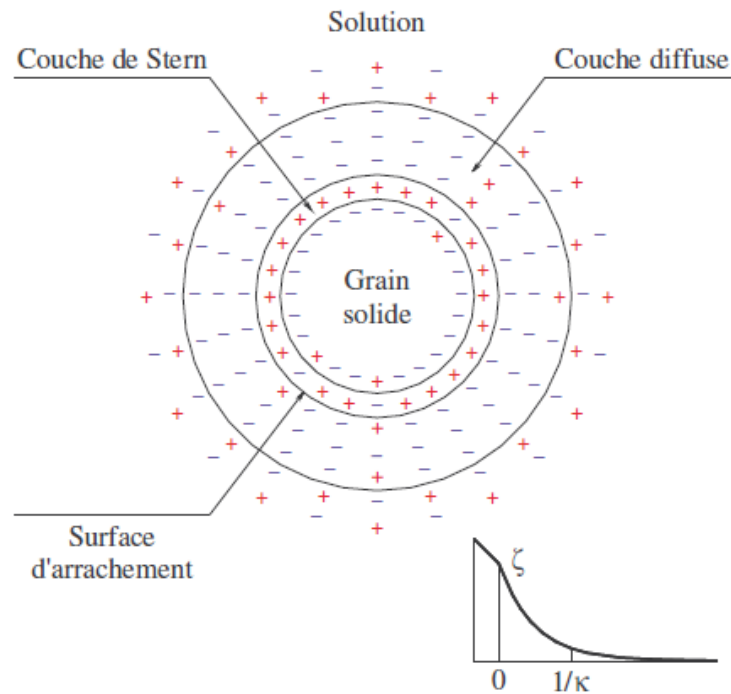


Figure 1.5 – Schématisation de la double couche ionique et évolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance entre la surface de la particule et la solution interstitielle.

Équation de Poisson-Boltzmann

L'équation de Poisson-Boltzmann permet de décrire l'évolution du potentiel électrostatique selon l'équation (1.19) [77–79]. L'équation de Poisson-Boltzmann est une équation différentielle non linéaire qui ne possède pas de solution explicite générale connue à ce jour. Toutefois, quelques approximations ont permis à certains auteurs comme par exemple Debye-Hückel de simplifier cette équation en la linéarisant et de proposer une solution dans des cas particuliers que nous décrirons dans les lignes qui suivent. Tout d'abord, il est à noter que l'équation établie par Poisson et Boltzmann n'est pas applicable pour de grandes valeurs du potentiel électrique ou potentiel de surface ($\psi > 50\text{mV}$) puisque dans ce cas là, l'équation prévoit des concentrations d'ions en surface extrêmement élevées [77, 78].

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{e z_i \psi}{k_B T}\right) \quad (1.19)$$

où ε_r , ε_0 sont respectivement les constantes diélectriques relative du milieu et du vide, z_i est la valence de l'espèce ionique i , n_i^0 est le nombre d'ions i par unité de volume loin de la surface chargée (Eq. (1.20)), k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, e est la charge d'un électron et ψ est le potentiel électrostatique.

$$n_i^0 = C_i N_A \quad (1.20)$$

où C_i est la concentration d'ions de type i exprimée en moles/litre et N_A est le nombre d'Avogadro.

Si l'énergie électrique est petite par rapport à l'énergie thermique ($|ez_i\psi| < k_B T$), il est possible de linéariser la fonction exponentielle de l'équation (1.19), c'est l'approximation de Debye-Hückel [78]. On obtient alors l'équation (1.21).

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left(e \sum_i z_i n_i^0 - \frac{e^2 \psi}{k_B T} \sum_i z_i^2 n_i^0 \right) \quad (1.21)$$

La première somme doit être égale à zéro afin de préserver l'électroneutralité de la solution. On obtient alors l'Equation (1.22) [78].

$$\nabla^2 \psi = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \sum_i z_i^2 n_i^0 \right) \psi = \kappa^2 \psi \quad (1.22)$$

où κ est le paramètre de Debye-Hückel défini par l'équation (1.23) [78]

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} = \left(\frac{e^2 N_A \sum_i C_i z_i^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

Son inverse (κ^{-1}) est l'épaisseur de la double couche connue sous le nom de longueur de Debye-Hückel. Elle correspond à la portée des forces électrostatiques. La structure de cette double couche dépend de la nature des particules mais aussi de la force ionique du milieu, I , qui rend compte de la nature et de la concentration des ions du milieu dispersant. Cette force ionique se détermine grâce à l'expression suivante (1.24).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (1.24)$$

La relation (1.23) devient :

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

L'amplitude de κ^{-1} dépend uniquement des propriétés du liquide et non pas des propriétés de surface telles que la charge ou le potentiel.

La nature de la double couche électrique a une influence importante sur les interactions interparticulaires. En effet, à faible force ionique, la couche de contre-ions entourant la particule peut s'étaler sur une distance assez importante, menant à l'existence de répulsions à grandes distances lors du rapprochement des particules (dès que leurs couches de contre-ions se rencontrent). Au contraire, à forte concentration en électrolytes, c'est-à-dire pour des grandes forces ioniques, la double couche électrique est moins étendue et les particules doivent se rapprocher beaucoup plus avant d'être repoussées. La valence des ions influencera également l'épaisseur de la double couche. Par exemple, un ion trivalent comprimera plus la double couche qu'un ion monovalent.

Dans le cas des suspensions qui nous s'intéressent ici, les surfaces des particules sont chargées négativement. Puisque ces dernières sont de même signe, les forces électrostatiques de

la double couche sont **répulsives**. Si on réduit leur portée via la longueur de Debye-Hückel, (κ^{-1}), on va favoriser les forces attractives et donc l'agglomération. De ce qui précède, on peut dire que les particules élémentaires s'aggloméreront plus efficacement en présence d'un ion trivalent que monovalent.

Expressions du potentiel répulsif électrostatique

La présentation se limite ici au modèle qui sera utilisé dans ce travail dans le cas d'une interaction entre deux corps sphériques. Le modèle qui sera utilisé par la suite est issu de la littérature et nous verrons qu'il a été couramment utilisé par de nombreux auteurs pour étudier les suspensions cimentaires. Nous le présentons dans ses versions généralisée et simplifiées. Des expressions pour d'autres géométries peuvent être trouvées ailleurs [80, 81].

L'énergie de répulsion électrostatique entre deux surfaces ne peut être calculée simplement. Pour une géométrie connue, les modèles mathématiques disponibles dans la littérature dépendent du produit κa , de la valeur du potentiel de surface et des hypothèses faites sur l'évolution du potentiel et de la charge de surface. Il n'y a pas de consensus clair en ce qui concerne la limite des grandes valeurs du produit κa . Cependant, la limite $\kappa a > 10$ (c'est-à-dire le rayon a de la particule est 10 fois supérieur à l'épaisseur de la double couche diffuse qui l'enveloppe) est généralement admise [77, 78]. Dans ce cas on obtient pour deux particules sphériques de même rayons, dans le cas limites du potentiel constant et égal pour les deux particules et pour de faibles potentiels de surface, la relation (1.26) [59, 65]. Ce modèle a déjà été utilisé à plusieurs reprises pour étudier les suspensions cimentaires [40, 63, 82, 83].

$$V_R = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (1.26)$$

où h est la distance minimale de séparation entre leur surface. Pour des distances d'approche assez grandes ($h \gg \kappa^{-1}$), Verwey et Overbeek [36, 38] ont développé des expressions approximatives pour le cas de faibles potentiels de surface. Les expressions finales sont pourtant compliquées et peu pratiques à manipuler. Néanmoins ils ont montré que l'expression précédente (Eq. (1.26)) se réduit à l'expression approximative (1.27).

$$V_R = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi^2 \exp(-\kappa h) \quad (1.27)$$

Hogg, Healy et Fuerstenau [84] ont proposé l'expression (1.28) pour modéliser l'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules sphériques. Ce modèle connu sous le nom de « potentiel HHF » est une extension du potentiel initialement développé par Verwey et Overbeek [36] (Eq. (1.26)) qui ne modélise l'interaction qu'entre deux particules identiques comme nous avons pu le souligner précédemment. Le potentiel HHF est l'un des potentiels de paire le plus utilisé pour modéliser l'interaction électrostatique entre deux particules sphériques [85]. Ce dernier a déjà fait ses preuves pour étudier des mélanges complexes comme par exemples les suspensions de matériaux cimentaires [86–88] ou les phénomènes d'aggrégation lors du processus de sédimentation [89, 90].

$$V_R = \pi\epsilon_0\epsilon_r (\psi_i^2 + \psi_j^2) \left(\frac{a_i a_j}{a_i + a_j} \right) \left[\frac{2\psi_i \psi_j}{\psi_i^2 + \psi_j^2} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right] \quad (1.28)$$

avec ψ_i et ψ_j les potentiels de surface des particules.

De la même manière que pour les forces attractives de van der Waals, pour obtenir les forces de répulsion électrostatique, il suffit de dériver les équations d'énergie de répulsion que nous venons d'établir.

$$F_{\text{elec}} = - \frac{\partial V_R(h)}{\partial h} \quad (1.29)$$

Nous venons de voir que toutes les expressions permettant de calculer le potentiel répulsif électrostatique dépendent du potentiel de surface ψ . Cependant, ce potentiel de surface demeure inaccessible expérimentalement. Dans la pratique, le potentiel ψ au niveau des couches de Stern peut être approximé par le potentiel électrocinétique appelé potentiel zêta (noté ζ) qui fera l'objet d'une description dans la section 1.4.3. En effet, ζ peut être déduit de la mesure de mobilité électrophorétique comme nous le verrons dans ce qui suit.

1.4.3 Mobilité électrophorèse et potentiel zêta

La figure 1.6 montre l'évolution du potentiel électrocinétique de la surface chargée au coeur de la solution interstitielle et le positionnement du potentiel ζ et de la charge de surface dans les différentes zones de la double couche.

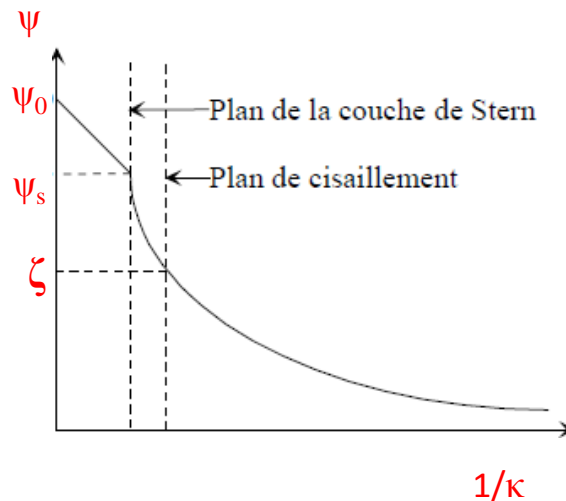


Figure 1.6 – Évolution du potentiel électrocinétique à partir d'une surface chargée jusqu'au coeur de la solution et description de la position du plan de cisaillement associé au potentiel ζ et de la charge de surface dans les différentes limitations de la double couche.

Quand on applique un champ électrique au sein d'une suspension de particules, les particules se déplacent sous l'effet de la force exercée par le champ sur leurs charges superficielles. Ce phénomène est connu sous le nom d'électrophorèse. von Smoluchowski a proposé la première théorie de l'électrophorèse. Lorsque c'est le fluide qui se déplace par rapport à des particules sous l'effet d'un champ électrique, on parle d'électro-osmose. L'électrophorèse et l'électro-osmose font partie des phénomènes électrocinétiques. Lorsqu'une particule se déplace, elle déplace solidairement sa couche de Stern et une partie de sa couche diffuse. Il existe alors un plan situé entre la couche de Stern et la couche diffuse qui marque une différence en termes de vitesse du fluide, ce plan est nommé plan de cisaillement ou plan de

glissement (Fig. 1.6).

Le fluide compris entre la surface de la particule et ce plan de cisaillement possède une vitesse nulle par rapport à la sphère tandis que le fluide situé au-delà de ce plan possède une vitesse non nulle. Ainsi, le déplacement et donc la vitesse de la particule seront liés à la viscosité η , la constante diélectrique du fluide $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, et au potentiel électrique au niveau de ce plan de cisaillement. De ce fait, la mesure de la vitesse rend possible la mesure du potentiel du plan de cisaillement. La valeur moyennée du potentiel au niveau de la surface du plan de cisaillement n'est autre que le potentiel zêta noté ζ et sert de substitut au potentiel de surface. Le potentiel zêta représente le potentiel électrostatique des particules dans la solution. Il est mesuré non pas à la surface des particules mais à l'extérieur de la double couche ionique. Le potentiel zêta représente la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution.

La figure 1.6 indique d'une part, que le potentiel ζ est compris entre le potentiel associé à la couche de Stern et le potentiel de la couche diffuse et d'autre part, que la position du plan de cisaillement pour une sphère ayant une surface lisse est proche du plan définissant la couche de Stern. De ce fait, remplacer le potentiel de surface ψ par le potentiel ζ dans le modèle d'interaction électrostatique reste une hypothèse raisonnable. Le potentiel électrostatique décroît de manière exponentielle lorsque l'on s'éloigne de la surface de la particule, jusqu'à atteindre parfois une valeur nulle au coeur de la solution. Il reste à établir les relations qui permettent de passer de la vitesse électrophorétique de la particule au potentiel ζ en fonction de la valeur du produit κa comme il a été fait pour les énergies de répulsion électrostatique.

von Smoluchowski [91, 92] a trouvé une relation entre le potentiel zêta et la vitesse électrophorétique des particules. Sa théorie est limitée au cas d'une particule isolée, avec un potentiel zêta petit et avec une longueur de Debye beaucoup plus petite que le rayon de la particule ($\kappa a \gg 1$). L'expression qu'il a obtenu est la suivante :

$$\mathbf{u}_e = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \mathbf{E} \quad (1.30)$$

où \mathbf{u}_e est la vitesse électrophorétique, ε_r la permittivité du milieu, ε_0 la permittivité du vide, η la viscosité du liquide et \mathbf{E} est le champ électrique appliqué.

A partir de l'expression (1.30), on obtient la mobilité électrophorétique (1.31).

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (1.31)$$

Plus tard, Hückel [93] a obtenu une expression pour la vitesse d'une particule isolée, avec aussi un potentiel zêta petit, mais avec une longueur de Debye grande par rapport au rayon de la particule ($\kappa a \gg 1$). L'expression pour la mobilité de Hückel est

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (1.32)$$

Henry [94, 95] cités par Leroy et al. [96] a obtenu une expression analytique pour le cas d'une particule isolée, mais avec une longueur de Debye arbitraire et, aussi un potentiel zêta petit. Henry introduit un facteur $f(\kappa a)$ dans l'expression de la mobilité de Smoluchowski,

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa a) \quad (1.33)$$

Le tableau 1.1 donne les valeurs de la fonction $f(\kappa a)$. Les expressions de Henry pour un faible κa et celle de Smoluchowski pour un κa important sont bien retrouvées.

Tableau 1.1 – Valeurs du facteur correctif $f(\kappa a)$ défini par Henry en fonction du produit κa .

κa	$f(\kappa a)$	κa	$f(\kappa a)$
0	1,000	5	1,160
1	1,027	10	1,239
2	1,066	25	1,370
3	1,101	100	1,460
4	1,133	∞	1,500

Le potentiel ζ dépend de plusieurs paramètres. Il est toujours exprimé ou associé à deux paramètres à savoir la force ionique et le pH. L'influence de la force ionique sur la double couche a déjà été précédemment mentionnée lors de l'étude des interactions électrostatiques. La variation de la force ionique traduit un changement de la position du plan de cisaillement et par conséquent de la valeur du potentiel ζ . Les caractéristiques des particules (taille, forme, aspérités de surfaces) vont elles aussi avoir une incidence sur ζ . En ce qui concerne le pH varie, celui-ci joue un rôle très important dans la variation du potentiel. En effet, lorsqu'il varie, il y a un moment où la polarité de la charge de surface s'inverse de part et d'autre du point iso-électrique où le potentiel est nul. Ce comportement est valable pour la plupart des électrolytes.

1.4.4 Théorie DLVO et interprétation sur la stabilité des suspensions

La stabilité des particules sphériques monodisperses de même type est expliquée de manière quantitative par les théories de Derjaguin et Landau [35] et Verwey et Overbeek [36] d'où le nom donné à la théorie à partir des initiales de ces auteurs (DLVO).

La stabilité colloïdale est parfois interprétée en termes de variation d'énergie résultant des effets des forces colloïdales lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre. Selon Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, l'énergie totale, V_T , est décrite comme étant la somme d'un terme d'énergie attractive, V_A , résultant des forces de Van der Waals et d'un terme d'énergie associée aux forces répulsives de la double couche électrique, V_R :

$$V_T = V_A + V_R \quad (1.34)$$

En représentant cette énergie totale en fonction de la distance interparticulaire h , on obtient le profil d'énergie potentielle représenté sur la Figure 1.7. A partir de ce schéma, Islam et al. [97] décrivent le comportement de la suspension en fonction de la distance moyenne entre les particules :

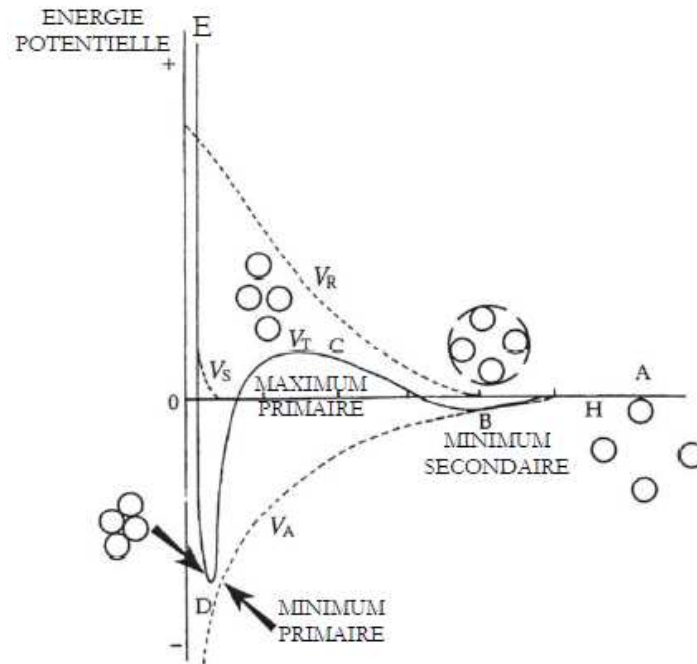


Figure 1.7 – Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire.

- **Zone A** : Lorsque la distance entre les particules est grande (> 100 nm), les énergies de Van der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules, par conséquent, il n'y a pas d'agglomération des particules mais plutôt une dispersion.
- **Zone B** : Lorsque les particules se rapprochent, les deux potentiels, V_A et V_R , augmentent. Mais le terme V_R croît plus lentement que V_A . Il y a donc une légère domination des forces attractives, d'où l'existence d'un petit minimum secondaire pour une distance interparticulaire d'environ 60 nm. De ce fait, la suspension est agglomérée.
- **Zone C** : Lorsque la distance interparticulaire diminue encore plus, V_R a un effet de plus en plus fort sur les particules. Et en particulier, à une distance entre particules d'environ 20 nm, ces forces répulsives ont pour résultat l'existence d'une large barrière d'énergie qui empêche l'approche des particules à plus courte distance. La suspension est par conséquent stable (il n'y a pas d'agglomération, les particules sont dispersées).
- **Zone D** : Ceci est valable jusqu'à ce que la distance interparticulaire soit inférieure à une certaine distance où les forces attractives de Van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives de la double couche ionique, ce qui a pour résultat une forte agglomération.

On observe alors un puit de potentiel (minimum primaire) plus ou moins profond expliquant que lorsque les particules sont en contact, il devient très difficile de redisperser le système.

- **Zone E** : Lorsque la distance entre les particules est nulle, on observe que l'énergie potentielle est alors infinie car pour des distances interparticulaires très petites (en dessous du nanomètre), l'énergie de Van der Waals est très violemment répulsive ; c'est ce que l'on appelle l'énergie de Born correspondant à la répulsion lors de l'interpénétration des

nuages électroniques autour des noyaux.

Le comportement de particules qui se rapprochent est dirigé par leur énergie cinétique intrinsèque : lorsque deux particules rentrent en collision, si leur énergie cinétique est supérieure à la barrière d'énergie d'agglomération, le choc aura pour résultat la coagulation des particules dans le minimum primaire (**zone D**). Au contraire, si les particules ne possèdent pas une énergie cinétique suffisante pour dépasser la barrière énergétique, alors la dispersion se trouve dans le minimum secondaire (**zone B**). Dans ce cas, les agglomérats formés sont facilement redispersables en ajoutant un électrolyte concentré ou en agitant le système.

1.5 Approche fractale appliquée aux agglomérats

L'analyse fractale est utilisée dans cette thèse comme un outil pour caractériser la microstructure des agglomérats. De ce fait, dans ce manuscrit on se focalisera uniquement sur la présentation des notions utiles pour la compréhension d'une part de l'algorithme utilisé pour la génération des agglomérats et d'autre part de l'analyse ultérieure de nos résultats.

L'agglomération est décrite comme l'accroissement de la taille de particules solides par création de liaisons entre particules individuelles. Les agglomérats ainsi formés sont des structures tridimensionnelles complexes avec des propriétés physiques différentes des particules initiales (taille, forme, compacité). En utilisant les notions introduites par Mandelbrot [14, 98], Weitz & Oliviera [99] ont montré qu'il était possible de décrire les agglomérats comme des objets fractals ou précisément comme des objets « quasi-fractal » [100, 101]. En effet, ils ne respectent pas strictement la définition des objets fractals car il ne présentent pas d'autosimilarité de la structure quelle que soit l'échelle. Il existe une limite inférieure qui est la taille de la particule primaire et une limite supérieure qui est la taille caractéristique de l'agglomérat. Cette qualification est communément admise et fait l'objet d'un consensus clair dans la littérature. De nombreux auteurs ont ensuite utilisé ce concepts pour étudier le comportement des agglomérats [18, 23, 102–107]. De nombreuses études expérimentales et numériques ont permis, dans un premier temps de relier les conditions d'agglomération à la structure des agglomérats, et ensuite de révéler les relations entre les diverses propriétés des agglomérats et leur structure fractale. Ce concept d'agglomérats fractals est précisé et les propriétés de ces agglomérats sont décrites dans les sections suivantes.

1.5.1 La loi fractale

La description de la morphologie complexe consiste à caractériser, au moins de façon statistique, la façon dont les N_p particules primaires qui constituent l'agglomérat ou leur masse sont distribuées dans l'espace. Comme évoqué dans le paragraphe précédent, ceci a été possible dès l'introduction du concept de fractales par Mandelbrot [98], c'est-à-dire des objets qui conservent la même structure quelle que soit l'échelle d'observation. Un agglomérat est dit fractal si sa distribution de masse comporte une certaine forme d'invariance d'échelle.

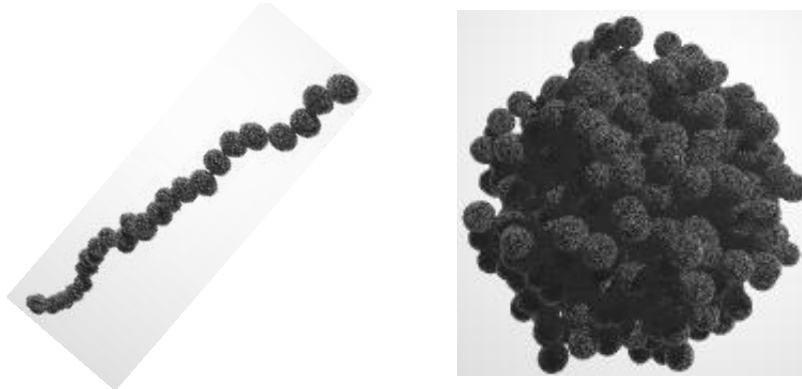
La forme la plus répandue qui associe la taille de l'agglomérat à son nombre de particules primaires est appelée « loi fractale » et s'exprime à l'aide du rayon de giration R_g [13, 108, 109].

$$N_p = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f} \quad (1.35)$$

où a est le rayon des particules primaires, D_f est la dimension fractale de l'agglomérat comprise entre 1 et 3 et k_f est le facteur de structure encore appelé pré-facteur fractal [110, 111]. Dans la suite, nous présentons quelques techniques et expressions courantes permettant de déterminer ces caractéristiques morphologiques des agglomérats.

1.5.2 La dimension fractale

La figure 1.8 montre deux agglomérats de dimensions fractales extrêmes extraits dans la littérature [112]. Une dimension fractale de 3 est obtenue pour des agglomérats compacts, quasi-sphériques alors que $D_f = 1$ correspond à des structures plus linéaires (chaîne de particules).



a) - agglomérat quasi-linéaire, $D_f = 1$ b)- agglomérat compact, $D_f = 3$

Figure 1.8 – Morphologie d'agglomérats de dimensions fractales extrêmes.

Pour accéder à cette dimension fractale, de nombreuses techniques sont utilisées et largement discutées dans la littérature comme par exemple dans la revue bibliographique effectuée par Bushell et al. [113] ou l'étude comparative récemment réalisée par Secrieru [114]. Nous en citerons quelques unes et présenterons rapidement les plus courantes. La diffusion angulaire [115–117], la mesure de densité effective [118], la méthode de comptage des boîtes, connue sous le nom de « Box-Counting » en anglais [119, 120], la fonction de densité d'autocorrélation de pair [13, 121–123] sont quelques unes des méthodes disponibles.

Parmi les méthodes les plus efficaces pour calculer la dimension fractale d'un objet, la méthode par comptage de boîte « Box-Counting » est de loin la plus utilisée [114, 124, 125]. Cette méthode à l'avantage d'être simple, mais aussi très rapide. Le principe consiste à couvrir l'objet étudié avec une multitude de boîtes (ou de carré en deux dimensions) de même dimension et de compter le nombre de boîtes qui sont en contact avec la fractale (Fig 1.9). Ce nombre est gardé en mémoire avec la dimension linéaire de la boîte utilisée. Par la suite, de nouvelles grilles avec des boîtes de différentes tailles sont utilisées et les mêmes opérations sont répétées. On note $N_B(\epsilon)$ le nombre de boîtes qui sont en contact avec l'agglomérat fractal et ϵ la dimension linéaire des boîtes. La question qu'on se pose ici est de savoir quel est le nombre minimal de boîtes de côtés ϵ , nécessaire pour recouvrir toute la surface de l'objet. Si l'objet est fractal, le nombre de boîtes nécessaires pour recouvrir entièrement la fractale, satisfait la relation (1.36).

$$N_B(\epsilon) \propto \epsilon^{-D_f} \quad (1.36)$$

De la sorte, il est possible tracer un graphique du logarithme du nombre de boîtes occupées en fonction du logarithme de la dimension linéaire de ces mêmes boîtes. La dimension fractale est obtenue en calculant la pente de ce graphique. Cette dimension fractale dite de comptage de boîtes ou de « box-counting » est assimilée à la dimension fractale de l'objet [125].

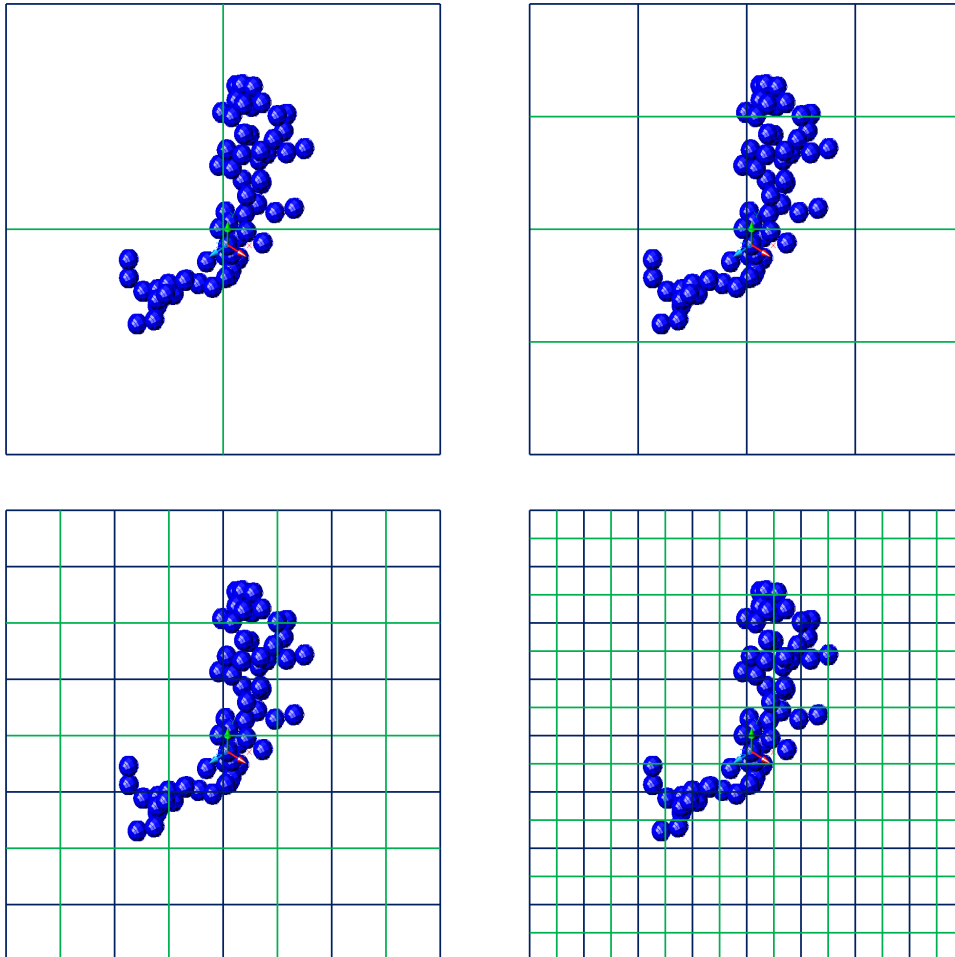


Figure 1.9 – Agglomérat couverts de carrés de différentes dimensions.

1.5.3 Le facteur de structure

Le facteur de structure est un paramètre souvent considéré comme secondaire dans les études morphologiques au profit de la dimension fractale qui intervient comme un terme de puissance. Une des raisons est que ce paramètre varie beaucoup en fonction des conditions expérimentales et des méthodes utilisées pour extraire les informations morphologiques. Néanmoins, on trouve de plus en plus de travaux à son sujet [126–129] car, dans les études où le nombre de particules n'est pas connu, l'erreur sur N_p sera directement liée à l'erreur commise sur k_f . Les valeurs trouvées dans la littérature pour différents agglomérats montrent que la dispersion sur k_f est plus importante que pour D_f . En effet, le préfacteur fractal peut varier entre 1 et 4 [130], ce qui rend son utilisation difficile. La valeur unité est souvent attribuée au facteur de structure.

Par simulations numériques, Gmachowski [131, 132] a développé une expression géné-

rale (1.37) pour corrélérer la dimension fractale D_f et le préfacteur fractal k_f pour des agglomérats.

$$k_f = \left(\sqrt{1,56 - \left(1,728 - \frac{D_f}{2}\right)^2} - 0,228 \right)^{D_f} \quad (1.37)$$

Dans le domaine $1,5 < D_f < 2,75$ sa relation graphique peut être approchée précisément par l'expression suivante :

$$k_f \approx 0,414D_f - 0,211 \quad (1.38)$$

1.5.4 Le rayon de giration

Le rayon de giration est un paramètre géométrique, il ne dépend donc ni de l'environnement de la particule, ni du régime d'écoulement. Il résulte du calcul du tenseur d'inertie de la particule. Celui-ci donne une estimation de la répartition massique des agglomérats. Dans le cas d'un agglomérat constitué de particules de mêmes tailles (monodisperses), il peut se calculer comme la moyenne des carrés des distances (L_i) entre les particules primaires monodisperses de rayon a et le centre de masse de l'agglomérat :

$$R_g = \left(\frac{1}{N_p} \sum_i L_i^2 \right)^{1/2} \quad (1.39)$$

où N_p est le nombre total de particules primaires dans l'agglomérat.

$$L_i = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \quad (1.40)$$

où \mathbf{r}_i est le vecteur position de la particule primaire i et \mathbf{r}_0 est le centre de masse de l'agglomérat défini par l'équation (1.41).

$$\mathbf{r}_0 = \sum_i m_i \mathbf{r}_i / \sum_i m_i \quad (1.41)$$

où m_i est la masse d'une particule primaire i de l'agglomérat. Dans le cadre des agglomérats de particules polydisperses, la relation (1.39) n'est plus valide car elle est basé sur l'hypothèse d'une masse unité. Pour prendre en compte la masse des particules dans l'agglomérat, la relation (1.39) est étendue au cas polydisperses comme suit :

$$R_g^2 = \sum_i L_i^2 m_i / \sum_i m_i \quad (1.42)$$

La relation (1.42) indique que si l'agglomérat est composé d'une seule particule ($N_p = 1$), le rayon de giration est nul du fait que L_i est nulle. Or, pour une seule particule sphérique, le rayon de giration est une valeur strictement positive comme le rapportent Sonntag & Russel [23]. Pour lever cette limitation, d'autres expressions sont proposées dans la littérature comme par exemples les relations (1.43) et (1.44) respectivement pour les cas mono et poly-disperse.

$$R_g^2 = \frac{3}{5} a_i^2 + \frac{1}{N_p} \sum_i L_i^2 \quad (1.43)$$

où N_p est le nombre total de particules primaires dans l'agglomérat.

$$R_g^2 = \left(\frac{\sum_i a_i^3 L_i^2}{\sum_i a_i^3} \right) + \frac{3}{5} \left(\frac{\sum_i a_i^5}{\sum_i a_i^3} \right) \quad (1.44)$$

1.5.5 Fraction volumique solide des agglomérats

Le nombre de particules contenues dans un agglomérat est donné par la relation (1.35). Appelons $N(r)$ le nombre de particules contenues dans un agglomérat de rayon r . La relation (1.35) peut se réécrire :

$$N(r) = k_f \left(\frac{r}{a} \right)^{D_f} \quad (1.45)$$

L'équation (1.45) est définie dans une certaine gamme de distance r comprise entre la taille de la particule primaire a et la taille de l'agglomérat. De l'équation (1.45) découlent de nombreuses expressions utiles qui relient diverses propriétés de l'agglomérat à sa dimension fractale. Par exemple, d'après l'équation (1.45), la densité d'un agglomérat fractal est fonction de sa taille, on a :

$$\rho(r) = \left(\frac{N(r) V_0 \rho_0}{V} \right) = k_f \rho_0 \left(\frac{r}{a} \right)^{D_f-3} \quad (1.46)$$

où V_0 et ρ_0 sont respectivement le volume et la densité des particules primaires. Cette relation implique que la densité globale devient de plus en plus faible à mesure que l'agglomérat croît. Ce type de loi de puissance a été retrouvée pour des agglomérats de plusieurs natures comme les suies [133], les particules d'argent [134], les agglomérats de fer et de zinc [13]. De même, la compacité et la porosité d'un agglomérat varient avec sa taille selon les relations respectives (1.47) et (1.48).

$$\phi(r) = k_f \left(\frac{r}{a} \right)^{D_f-3} \quad (1.47)$$

$$\epsilon(r) = 1 - k_f \left(\frac{r}{a} \right)^{D_f-3} \quad (1.48)$$

Le fait que les agglomérats naturels obéissent à ce type de loi est maintenant bien établi [14, 135–137]. Ainsi, pour un agglomérat fractale de rayon $r = R_g$, sa fraction volumique solide interne est donnée par :

$$\phi = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f-3} \quad (1.49)$$

1.6 Génération d'agglomérats fractals virtuels

1.6.1 Classification des modèles de croissance

Trois types de processus sont communément utilisés pour simuler le déplacement des particules : l'agglomération balistique, l'agglomération limitée par diffusion (DLA : Diffusion-Limited Aggregation) et l'agglomération limitée par la réaction (RLA : Reaction-Limited Aggregation). La croissance des agrégats peut s'effectuer dans différentes conditions. Par exemple, les particules primaires peuvent suivre des trajectoires rectilignes et s'agréger au gré des collisions, on parle alors d'agrégation balistique [124, 138, 139]. Elles peuvent au contraire diffuser dans un milieu dissipateur et s'agréger par collisions en suivant des trajectoires browniennes. Il s'agit dans ce cas d'agrégation limitée par diffusion [10–12, 140].

Différentes forces peuvent intervenir entre les particules au moment de former un agrégat [141–144]. Par exemple, elle peuvent être de type van der Waals ou encore électrostatiques. Plusieurs forces (certaines répulsives, d'autres attractives) entrent parfois en compétition, et plusieurs collisions peuvent être nécessaires avant qu'une particule ne se joigne finalement à l'agrégat. On appelle ce phénomène l'agrégation limitée par réaction. Il existe deux façons de simuler l'agglomération avec les trois processus précédemment cités : agglomération **particle-cluster** ou **cluster-cluster**, respectivement particule-amas ou amas-amas en français. Dans les deux cas, le processus d'agglomération se fait dans une boîte. Cette dernière, qui définit l'espace où les particules peuvent se déplacer, à des conditions de bords périodiques, c'est-à-dire qu'une particule sortant d'un côté réapparaît aussitôt de l'autre.

1.6.2 Modèle d'agrégation amas-amas ou Cluster-Cluster Aggregation (CCA)

Le modèle numérique d'agrégation amas-amas (Cluster-Cluster Aggregation) fût inventé et étudié simultanément et indépendamment en 1983 par une équipe de recherche en France (M. Kolb, R. Botet & R. Jullien) [12] et une autre aux États-Unis (P. Meakin) [11] pour décrire le processus de floculation. Dans le modèle initial CCA, on part d'une boîte cubique, dans laquelle peuvent se déplacer des particules identiques. Si, au cours du mouvement, des particules se touchent, elles se collent pour former un agrégat rigide qui continue de se déplacer avec la même vitesse. Le mouvement de ces particules se fait sur un réseau cubique régulier, et selon une marche aléatoire, c'est-à-dire, à chaque unité de temps, une particule ou un agrégat est choisi aléatoirement et est translaté d'un pas de réseau dans n'importe quelle direction. La boîte a des conditions de bord périodiques. Ces conditions périodiques permettent de simuler une boîte infinie. Les agglomérats ainsi formés sont fractals, de dimension fractale $D_f = 1,8 \pm 0,01$ dans une boîte tridimensionnelle et $D_f = 1,4 \pm 0,01$ dans une boîte bidimensionnelle. Malgré que ce modèle soit très simplifié car il ne tient pas compte d'une multitude de facteurs physiques, comme la viscosité du liquide, les interactions entre particules (à part le collage au contact), les vitesses différentes selon la masse des agrégats, la rotation possible des agrégats, la continuité de l'espace, etc., il a permis de retrouver quantitativement la valeur de $D_f = 1,8$ qui correspond à la dimension fractale des agrégats expérimentaux de Forrest & Witten [13]. Des simulations de Monte Carlo réalisées par [11, 12] sur ce modèle en deux dimensions montrent que les agglomérats qui en résultent sont beaucoup plus ramifiés que dans le modèle DLA de Witten & Sander [10].

De ce premier modèle découlent de nombreuses extensions pour prendre en compte d'autres facteurs physiques [145–147], par exemple, avec un processus similaire au précédent mais en prenant en compte cette fois des trajectoires de diffusion plus réalistes, sans réseau sous-jacent, avec des vitesses de diffusion des agrégats qui dépendent de la masse des agrégats, comme prévu par les interactions hydrodynamiques, et des agrégats qui tournent aussi bien qu'ils translatent. La dimension fractale obtenue reste absolument identique ($D_f = 1,8 \pm 0,01$) [147, 148]. En modifiant la règle de collage, c'est-à-dire, en supposant que, au lieu d'un collage immédiat lors d'une collision, la probabilité de collage est très faible en gardant toutefois l'irréversibilité du collage, les agrégats sont aussi fractals mais plus compacts avec une dimension fractale $D_f = 2 \pm 0,01$. Enfin, en considérant non pas des marches aléatoires, comme dans le cas de la diffusion brownienne, mais avec des trajectoires rectilignes aléatoires (diffusion balistique rapide) [145], la dimension fractale des agrégats formés est égale à $D_f = 1,9$, légèrement différente de la valeur pour les agrégats en diffusion brownienne. En revanche, dans la cas d'une diffusion balistique lente, les agrégats obtenus n'ont aucune différence de structure géométrique que ceux obtenus en modifiant la règle de

collage.

Peu de temps après, une version idéalisée du modèle Cluster-Cluster appelé « modèle hiérarchique » ou « hierarchical model » est introduite par Botet, Jullien & Kolb [149–151]. Dans ce modèle, seuls les agglomérats ayant exactement le même nombre de particules primaires se collent ensemble dans un processus similaire à DLA. Les auteurs ont montré que, dans le régime de faible concentration solide, ce modèle est équivalent au modèle CCA précédemment évoqué. Les avantages du modèle hiérarchique par rapport aux précédents sont, d'une part qu'il est numériquement plus précis et d'autre part, le temps de simulations est considérablement réduit [150]. Le principe du modèle « hierarchical model » est le suivant : une génération successive d'agglomérats indépendants de $n = 2, 4, 8 \dots 2^k$ particules sont construits itérativement à partir d'une collection de N_0 particules. Supposons qu'à l'itération $(k - 1)$, une génération de $n_{k-1} = N_0/2^{k-1}$ agglomérats indépendants de $N_{k-1} = 2^{k-1}$ particules chacun, est disponible. Ces agglomérats sont regroupés en $N_0/2^k$ paires d'agglomérats et diffusent dans l'espace de simulation pour former un agglomérat d'une nouvelle génération. Le processus est répété jusqu'à atteindre un agglomérat composé de N_0 particules.

1.6.3 Modèle d'agrégation particule-amas ou Particle-Cluster Aggregation (PCA)

Le modèle PCA amène à un modèle tout à fait différent, tant pour la morphologie que pour les domaines d'applications. Si l'on n'autorise que les particules à diffuser, et non les agrégats formés de plusieurs particules, on a le modèle appelé modèle d'agrégation particule-amas, car un agrégat ne peut croître que par collage de particules isolées, seules diffusantes. Dans le domaine de l'agrégation fractale, Witten & Sander sont parmi les premiers à se lancer dans la réalisation de codes qui serviront de base dans ce domaine notamment avec leur simulation sur l'agrégation limitée par la diffusion. Le modèle de base étudié par Witten & Sander [10], bidimensionnel se réalise de la manière suivante : une particule, la particule-germe, est mise au centre d'un réseau carré. Une autre particule, qui, elle, se déplace selon une marche aléatoire sur le réseau, va finir par se coller par contact à la particule-germe pour former un agrégat rigide de deux particules. Alors une autre particule diffusante est lâchée loin de cet agrégat de deux particules et on attend jusqu'à ce qu'elle s'y colle, formant l'agrégat de trois particules et ainsi de suite. L'agrégat généré est fractal de dimension fractale $D_f = 1,7$ en deux dimensions et $D_f = 2,5$ en trois dimensions. Ce modèle fournit donc des agrégats avec une dimension fractale beaucoup plus élevée que dans le cas CCA.

1.6.4 Valeur de la dimension fractale suivant les modèles d'agglomération

La figure 1.10 montre quelques exemples d'agglomérats pour différents mécanismes de croissance avec les valeurs de dimension fractale correspondantes. Les illustrations sont tirées des travaux de Eggersdorfer [152] qui obtient $D_f = 1,79$ pour DLCA, $D_f = 1,89$ pour BCCA (Ballistic Cluster-Cluster Agglomeration), $D_f = 2,25$ pour DLA et $D_f = 2,81$ pour BPCA (Ballistic Particle-Cluster Agglomeration) qui s'accordent respectivement aux valeurs trouvées par Botet et al. [149], Tence et al. [153], Witten & Sander [10] et Sutherland [154].

Les simulations numériques et les études expérimentales montrent que la valeur de la dimension fractale est déterminée par le mécanisme d'agglomération. La principale distinction concerne le type prédominant de collision à choisir entre un mécanisme particule-agglomérat et un mécanisme agglomérat-agglomérat :

Les modèles ont montré que le premier cas, pour lequel la croissance est principalement causée par l'addition de particules primaires à l'agglomérat, conduit à une dimension fractale comprise entre 2,5 et 3,0 [155], tandis que pour l'agglomération du type agglomérat-agglomérat, l'agglomération entre des agglomérats de taille similaire est à l'origine de structures plus lâches avec de faibles dimensions fractales, typiquement 1,6-2,2 [156].

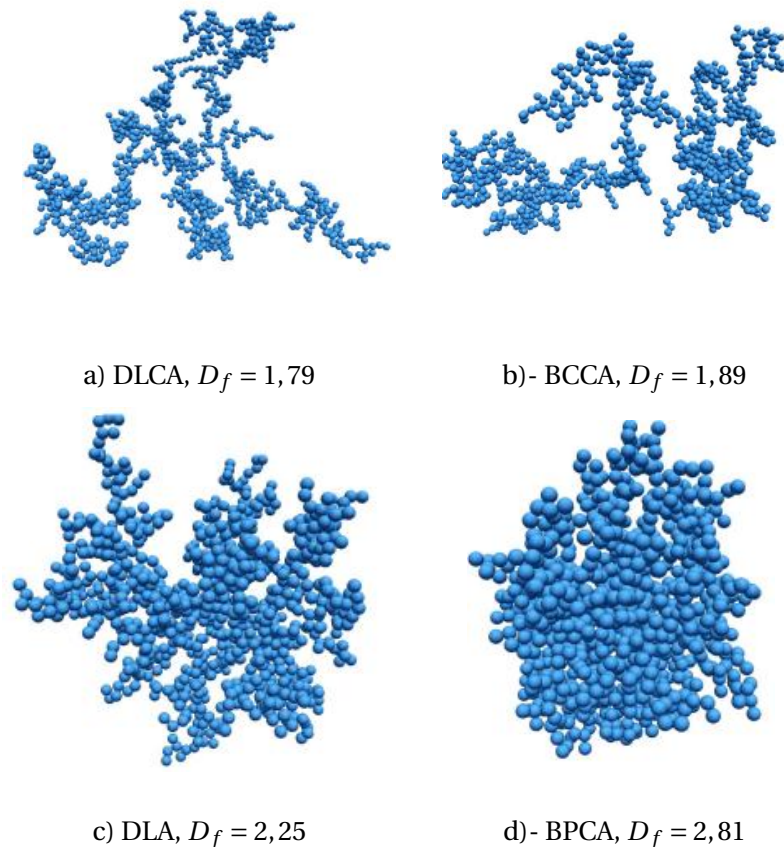


Figure 1.10 – Agglomérats composés de 1024 particules primaires monodisperses construits par a) Diffusion-Limited Agglomeration (DLCA), b)- Ballistic Cluster-Cluster Agglomeration (BCCA), c)- Diffusion-Limited Agglomeration (DLA) et d)- Ballistic Particle-Cluster Agglomeration (BPCA).

De nombreuses expériences ont démontré que la dimension fractale des agglomérats formés par le mouvement Brownien est comprise entre 1,8 et 2,2 ce qui indique un mécanisme agglomérat-agglomérat. En particulier, la plus basse valeur 1,8 est typique d'une agglomération rapide d'agglomérats non réarrangés et se compare très bien avec la valeur 1,78 obtenue par une simulation agglomérat-agglomérat à diffusion limitante où toutes les collisions conduisent à un lien permanent. Quand les particules entrent en collision de nombreuses fois avant de se « coller », il est possible que des agglomérats pénètrent dans d'autres agglomérats, augmentant la densité de l'agglomérat formé et conduisant à une dimension fractale plus élevée ($D_f = 2,2$). C'est le mécanisme à réaction limitante. Tang [157] en utilisant différentes méthodes d'analyses (granulomètre laser, analyse d'images etc.) a obtenu une dimension fractale de 1,81 avec un mécanisme à diffusion limitante et une valeur de 2,06 pour un mécanisme à réaction limitante.

1.6.5 Lien avec la théorie DLVO

La figure 1.11 montre un exemple de variation du potentiel DLVO entre deux particules primaires colloïdales chargées et le lien avec les mécanismes d'agglomération, d'après la description Rottureau [158].

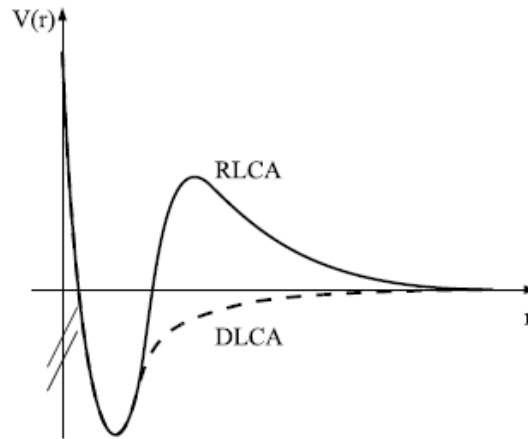


Figure 1.11 – Potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales non écrantées (ligne continue) et totalement écrantées (ligne discontinue).

Dans le cas des colloïdes chargés dans l'eau et en l'absence d'écrantage des charges, la répulsion électrostatique masque la force attractive de van der Waals et confère à la solution une très grande stabilité. Les particules sont dans l'impossibilité de franchir la barrière de potentiel formée par la superposition de ces deux forces (Fig. 1.11). L'addition d'ions mobiles de charges opposées à celle des particules en suspension permet d'abaisser partiellement ou totalement la barrière répulsive. Lorsque l'écrantage est total, on retrouve une agrégation de type DLCA (Diffusion-Limited Cluster Aggregation) [11, 12], rapide et irréversible. Pour des écrantages incomplets avec une barrière de potentiel légèrement supérieure à $k_B T$ (énergie thermique), l'agrégation irréversible devient possible mais elle est ralentie par le saut de la barrière répulsive qui augmente le nombre d'essais avant le collage définitif. On parle alors de processus RLCA (Reaction-Limited Cluster Aggregation) [159, 160]. La structure des agrégats formés est indépendante de la nature chimique des constituants et dépend uniquement du type de processus mis en jeu.

1.7 Méthodes des éléments discrets

1.7.1 Introduction

La méthode des Éléments Discrets ou DEM (Discrete Element Method) a été initialement développée par Cundall & Strack [161] dans un premier temps pour répondre aux besoins de la mécanique des roches, elle a ensuite été étendue aux milieux granulaires. La Méthode des Éléments Discrets est utilisée depuis plus d'une décennie pour l'étude des problèmes fondamentaux et industriels mettant en jeu la matière en grains. Le comportement des corps distincts considérés comme rigides ou déformables en interaction est étudié en régime dynamique ou quasi-statique. Qu'il s'agisse des problèmes de compaction, de mélange, des effets de ségrégation, des écoulements bloqués par des effets de voûte ou de problèmes

énergétiques liés au broyage de grains [162–170], les besoins du secteur industriel, en ce qui concerne la simulation numérique, sont considérables. Le lecteur pourra se référer aux références [171–173] où sont présentés divers moyens numériques de modélisation de milieux granulaires ainsi que des nombreuses applications. Le but de la modélisation numérique discrète est de décrire le mouvement individuel des particules composant le milieu granulaire à partir de la connaissance de leurs interactions réciproques. Cependant, la représentation correcte de ces interactions inter-particules reste encore difficile. Certains modèles ont été ainsi proposés pour caractériser les interactions intergranulaires. Nous allons, dans un premier temps faire une brève description des principes de base des différentes méthodes numériques discrètes qui ont été proposées pour étudier les milieux granulaires. Dans cet aperçu, nous présenterons aussi leurs domaines d'utilisation.

La difficulté de modéliser parfaitement le comportement des milieux granulaires explique sans aucun doute le grand nombre d'approches qui ont été proposées. Sans être exhaustif, chacune des ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients, aussi bien sur le plan du temps de calcul que sur la fiabilité des résultats. Avant de les comparer, présentons tout d'abord le principe général d'une méthode aux éléments discrets.

1.7.2 Algorithme général d'une méthode aux éléments discrets

La DEM consiste à suivre individuellement le mouvement de chaque particule. La figure 1.12 schématise les étapes principales d'une méthode classique aux éléments discrets. Avant le début de la boucle temporelle, toutes les caractéristiques des particules (positions, vitesses, accélérations, forces, moment, température, etc.) sont initialisées. La géométrie et la taille des particules sont parfaitement connues. La boucle temporelle peut alors commencer, on procède par une détection des interactions et contacts entre les différents éléments discrets. Le nombre d'opérations nécessaires dépendra du nombre d'éléments discrets et de leurs formes géométriques ainsi que de leur répartition spatiale. Si une interaction et/ou un contact est détecté, les lois constitutives adéquates sont appliquées pour calculer la résultante des forces de chacun des éléments discrets avec le milieu environnant (contact avec d'autres éléments discrets du système, fluide, gravité, force à distance, moments). Une fois les forces et moments calculés, la deuxième loi de Newton est intégrée pour mettre à jour les positions et vitesses des éléments discrets et déterminer un nouvel état du système. Comme le montre le schéma 1.12, certaines étapes sont répétées jusqu'à ce que l'on décide de mettre fin à la simulation.

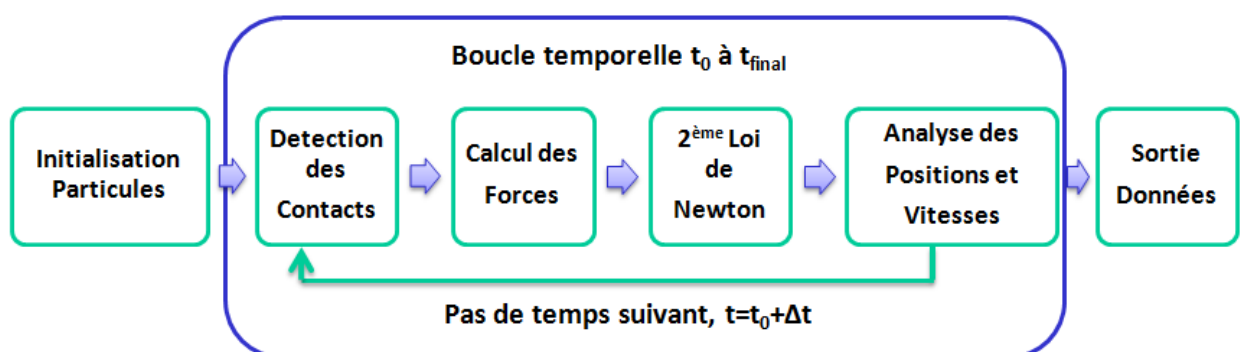


Figure 1.12 – Schéma caractéristique de l'algorithme général d'une méthode DEM. Seules les quatre étapes principales sont représentées.

Si les lois physiques sont celles de la mécanique classique, on parlera d'une approche discrète newtonnienne. Deux grandes écoles dominent cette dernière approche : celle dite des **corps déformables** et celle des **corps indéformables** [161, 171]. Le schéma de la figure 1.12 constitue le lien commun entre les différentes approches.

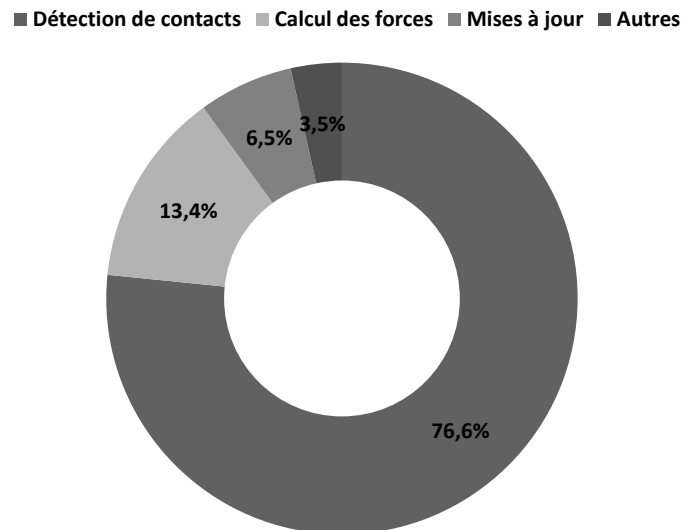


Figure 1.13 – Pourcentage du temps de calcul en une itération dans une méthode aux éléments discrets.

Mio et al. [174] proposent le schéma de la figure 1.13 qui répartit le coût de calcul en une itération pour une méthode aux éléments discrets classique. La détection des contacts et le calcul des forces sont les plus gros consommateurs du temps CPU, à eux deux, ils consomment 90% du temps de calcul. Concernant la sélection des candidats aux contacts, classiquement, pour chaque candidat i et pour tous les antagonistes j avec $i \neq j$, on doit effectuer $0,5 \times N(N-1)$ vérifications avec N le nombre de particules de l'échantillon numérique. D'après ce calcul, on peut voir que la recherche de contacts devient très rapidement coûteuse dès que N devient élevé. Dans une simulation DEM, une fraction d'environ 75% du temps de calcul est utilisée pour examiner l'ensemble des paires de grains. On comprend que cette partie de l'algorithme fasse l'objet de nombreuses méthodes d'optimisation. En effet, afin de restreindre le nombre de contacts potentiels à examiner, plusieurs algorithmes plus performants de détection des contacts sont proposés dans la littérature (la liste de Verlet, la méthode des cellules, la méthode des cellules liées ou méthode des listes liées, la méthode des cellules à double liens, etc.) [173–178].

Les principales méthodes en éléments discrets peuvent être classées en deux grandes catégories : Régulière (Smooth Methods) et Non-Régulière (NonSmooth Methods). On décrit par la suite le principe de chacune de ces méthodes.

1.7.3 Méthodes de dynamique non régulières

Méthodes Dynamiques Non Régulières (NonSmooth Methods) rassemblent les deux méthodes principales :

- Event Driven (ED) s'applique à des collections de grains rigides (sphériques) avec prédominance du vol libre, sans frottement,
- Non Smooth Contact Dynamics (NSCD) s'applique largement à des collections denses de

grains rigides ou déformables, polydisperses, frottants, ayant une géométrie convexe.

Parmi les méthodes non régulières, la plus utilisée dans les simulations de milieux granulaires est la méthode de dynamique des contacts développée par Moreau et Jean [179–181]. Ils introduisent la notion de pseudo-potential pour résoudre le problème de contact et utilisent la notion de coefficient de restitution pour gérer les rebonds entre particules. Ces méthodes se basent sur l'hypothèse de non-interpénétration entre les grains. En effet, elles considèrent les particules comme étant rigides, non interpénétrables et interagissant aux points de contact éventuellement avec un frottement sec. D'après Moreau, les actions intergranulaires de contact frottant sont décrites par des lois à seuil, lois de choc élastique ou inélastique, conditions unilatérales et frottement de Coulomb. En ce qui concerne la méthode de résolution, l'approche NSCD exige un traitement implicite de l'équation de la dynamique et des lois de contact intergranulaires, contrairement à celle de ED qui utilise un schéma explicite. Il convient de souligner que cette approche n'est pas la seule disponible dans la littérature, particulièrement lorsqu'on parle de frottement. En effet, à partir du concept de bipotentiel, une modélisation du contact unilatéral avec frottement qui aboutit à un bipotentiel de contact a été proposée [182, 183]. Cette formulation élargit le champ d'action du pseudo-potential tout en permettant de conserver les avantages d'une écriture de loi d'évolution à l'aide d'une fonction à variables scalaires et d'une loi de sous-normalité.

Le caractère « non-régulier » apparaît sous trois aspects [184]. Premièrement, une non-régularité spatiale due à la condition géométrique de non-interpénétration des grains du système conduisant à traiter des inégalités au lieu d'égalités. Deuxièmement, une non-régularité en loi apparaissant à travers les lois non-régulières reliant les non-interpénétrabilités ou bien les vitesses relatives aux forces de contact. Troisièmement, une non-régularité temporelle liée aux collisions entre corps rigides créant ainsi des sauts de vitesse. Les méthodes Non Smooth sont mises en oeuvre par le biais :

- d'une description non-régulière des lois d'interaction entre grains,
- d'un schéma d'intégration temporel : explicite pour ED, implicite pour NSCD.

Concernant la résolution numérique, la méthode ED applique une loi de choc à restitution (loi de Newton) en intégrant les équations de la dynamique pour calculer, de manière explicite, la vitesse des grains. Cette méthode est rapide, mais dans le cas d'échantillons compacts, elle est difficilement applicable. Quant à la méthode NSCD, elle paraît plus fréquemment utilisée pour la simulation d'échantillons denses et frottants. Elle repose sur l'intégration implicite de l'équation dynamique en respectant les traits principaux de l'unilatéralité et du frottement sec pour trouver des inconnues (vitesses relatives, impulsions). La présence ici de non-linéarités oblige à une recherche itérative de cette solution (méthode de Gauss-Seidel). Cette méthode peut gérer des contacts multiples en un seul pas de temps, mais elle demande un certain nombre de précautions dans la discrétisation afin de respecter la mentalité implicite (taille de pas de temps, nombre d'itérations effectué, ordre de parcours de contact etc.).

1.7.4 Méthodes de dynamique régulière

Méthodes Dynamique régulière (Smooth Methods), appelées Dynamique Moléculaire au sens large (abrégé MD-Molecular Dynamics en anglais), regroupent les deux méthodes principales [185] :

- Distinct Element Method (DEM) de Cundall s'applique à des collections de grains déformables [161, 186],

- Molecular Dynamics (MD) s'applique par exemple à des bulles de gaz [185].

Ces méthodes reposent sur des approximations régularisantes des relations qui expriment le contact entre deux corps. En effet, elles considèrent les particules comme étant rigides, autorisent une faible interpénétration aux points de contact, relient les forces de contact et l'interpénétration par des lois de comportement au contact. D'après Cundall, le contact est modélisé par un système de ressorts-amortisseurs, conduisant à un modèle élastique linéaire ou non-linéaire. La rigidité de ces ressorts contrôle directement l'amplitude de l'interpénétration et réciproquement, l'interpénétration détermine l'amplitude des forces de contact. Les amortisseurs permettent de dissiper de l'énergie au contact. La durée d'un contact est non nulle et discrétisée en temps. En se basant sur l'équation fondamentale de la dynamique, les méthodes Smooth déduisent les accélérations, vitesses et déplacements des grains grâce à une formulation explicite du schémas de résolution.

Le caractère régulier concerne le procédé de calcul des forces de contact, ce calcul pouvant se faire par le biais d'un calcul direct (forces proportionnelles à la distance entre particules pour un modèle linéaire). Numériquement, les méthodes Smooth sont définies par :

- une description régularisée des lois de contact,
- un schéma d'intégration temporel explicite

En général, elles résolvent l'équation de la dynamique par des méthodes d'intégration numérique après avoir calculé les forces de contact grâce à des lois régularisantes. Celles-ci sont définies en fonction des valeurs locales, fonction de l'interpénétration. Suite au calcul des forces de contact, l'intégration de l'équation fondamentale de la dynamique permet d'obtenir les accélérations, les vitesses et les positions en translation et rotation de chaque particule. Cette démarche s'effectue grâce à un schéma explicite.

L'utilisation des lois régularisantes semble être adéquate puisque ces lois permettent de traiter le contact de façon explicite. Cependant certaines précautions sont à prendre [185, 187]. Premièrement, le pas de temps qui dépend des paramètres mécaniques du systèmes doit être largement inférieur au temps de durée d'un contact, et garder une taille suffisamment petite pour que la détermination des forces soit pertinente. Deuxièmement, la raideur normale ne doit pas être trop élevée pour ne pas prendre des pas de temps trop petits, mais ne doit pas non plus être trop lâche entraînant des valeurs de recouvrement trop importantes et sans plus aucune signification.

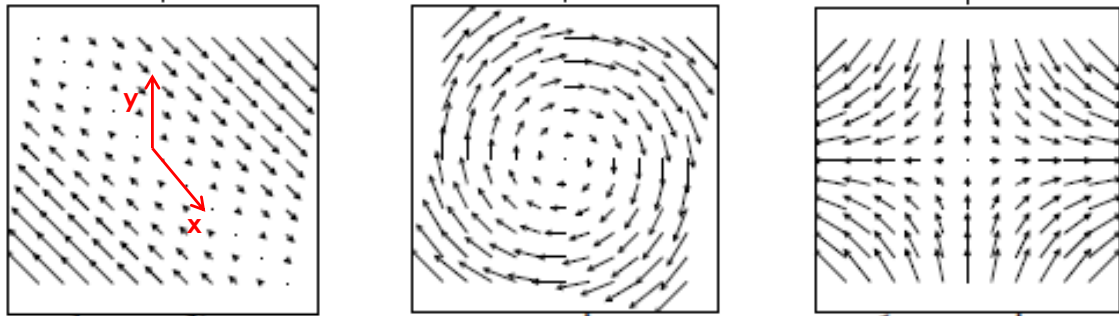
Les méthodes Smooth, en particulier les méthodes DEM de Cundall, sont largement utilisées pour étudier le comportement des particules dans les situations d'agglomération. Nous allons donc présenter quelques travaux spécifiques dédiés à la modélisation du comportement des agglomérats en se basant sur ces méthodes.

1.8 Étude des agglomérats sous-cisaillement hydrodynamique

1.8.1 Modélisation des agglomérats

La figure 1.14 dont les illustrations sont extraites de l'articles de Vanni & Gastaldi [188] résume les différents types d'écoulements auxquels sont couramment soumis les agglomérats dans des nombreuses études théoriques, numériques et expérimentales disponibles dans la littérature. Ces écoulements simples sont particulièrement étudiés car ils permettent de relier à l'aide d'un seul coefficient un taux de déformation à une composante non nulle de la

contrainte. Parmi les trois types d'écoulements cisailés, le cisaillement simple est de loin le plus étudié.



Cisaillement simple = Rotation pure + Cisaillement élongationnel

Figure 1.14 – Différents types d'écoulements autour des agglomérats. Illustrations extraites de l'article.

Le cisaillement simple est un écoulement avec vorticité. C'est un gradient de vitesse transversal par rapport au sens de l'écoulement. Le champ de vitesse est de la forme $\mathbf{v} = \dot{\gamma}y\mathbf{u}_x$ où $\dot{\gamma} = \partial_y v_x$ est le taux de cisaillement, d'où :

$$\overline{\overline{\nabla v}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.50)$$

Le cisaillement simple correspond à la combinaison d'une élongation plane au taux $\dot{\gamma}/2$ long de $\mathbf{u}_x + \mathbf{u}_y$ et à une rotation à la vitesse $\dot{\gamma}/2$ autour de \mathbf{u}_z . L'écoulement élongationnel est sans vorticité, il est dit de déformation pure. Les travaux qui sont décrits dans la suite utilisent les écoulements précédemment évoqués. Nous rapportons ici les travaux les plus significatifs.

L'étude du comportement hydrodynamique des agglomérats poreux demeure un problème non trivial en raison de leur structure désordonnée et des interactions complexes avec le champ d'écoulement. C'est pourquoi les premiers chercheurs dans ce domaine ont adopté des simplifications importantes en traitant les agglomérats comme des objets sphériques ayant une distribution pseudo-continue de propriétés. Bagster et Tomi [189] ont examiné les contraintes engendrées par un écoulement rampant sur des sphères homogènes non poreuses. L'effet de la porosité a été examiné par Adler [190, 191] qui décrit l'écoulement à l'intérieur des agglomérats uniformément poreux immergé dans un champ de cisaillement à l'aide de l'équation de Brinkman. Sonntag et Russel [23] ont affiné ce modèle en prenant en compte la structure fractale des agglomérats et la diminution de la force de cohésion avec la taille des particules. Toutes les approches citées sont basées sur l'analyse d'un modèle de particules qui représente la moyenne de la population. Cependant, de cette façon les fluctuations spatiales de la densité du solide sont lissées par la moyenne et, par conséquent, l'effet des hétérogénéités de structures présentes dans les agglomérats ne peuvent pas être capturés.

Comme l'ont souligné Horwatt et ses collègues [192, 193], les hétérogénéités peuvent être d'une importance extrême dans le processus de dispersion des agglomérats de faible densité, car ils peuvent exposer sélectivement certaines de leurs parties à l'écoulement du fluide

tandis que d'autres parties sont écartées, ou ils peuvent donner lieu à une partie inhabituellement faible de l'agglomérat ou des parties inhabituellement fortes. Ces effets sont mis en évidence par la méthode DEM, qui modélise en détail la structure désordonnée des floccs étudiés et prend en compte le rôle que chaque particule primaire a dans la génération et la transmission de contraintes. Un autre avantage de ces méthodes concerne la nature du mécanisme de rupture des floccs de faible densité.

Alors que dans les agglomérats compacts la rupture va probablement passer par la nucléation et la propagation de fissures et implique donc la rupture de nombreuses liaisons inter-particulaires [194, 195], dans les agglomérats de faible densité, la rupture d'un unique lien peut conduire à la restructuration ou la rupture de l'ensemble. En fait, ces agglomérats de faible densité présentent une structure très filamenteuse, qui joue un rôle fondamental dans la redistribution interne des forces et induit des effets à long terme. La contrainte générée par les chargements externes appliqués se propage et est progressivement accumulée par les filaments [196]. Les méthodes discrètes ont la possibilité d'étudier la répartition des contraintes au niveau des liaisons individuelles, et donc, elles peuvent décrire avec précision le mécanisme de transmission de contraintes et identifier les points critiques.

Les techniques de complexité différente ont été adoptées pour prédire les forces hydrodynamiques dans les études DEM. La plupart des approches employées font l'approximation de drainage libre, où chaque particule subit la force de traînée de Stokes comme si aucune autre particule était présente dans l'écoulement [102, 123, 197–201]. La projection des forces hydrodynamiques qui se produisent dans les agglomérats a été estimée sur la base de la surface des particules primaires directement exposée à l'écoulement du fluide externe [202, 203]. Des prédictions plus précises ont ensuite été obtenues en utilisant la méthode de réflexion [196], une procédure qui calcule les forces hydrodynamiques comme la somme de plusieurs contributions des champs sur chacune des particules selon la « réflexion » de celles qui sont créées par l'ensemble des particules primaires environnantes, ou par la dynamique Stokésienne [15, 188, 204–206] qui est basée sur une extension du premier ordre multipolaire de la solution exacte.

La plupart des travaux mentionnés ont uniquement considéré les forces normales de cohésion entre les particules primaires, c'est à dire les forces qui agissent le long de la ligne qui relie les centres des particules. En dépit de leur rôle fondamental dans la détermination de la restructuration [198], l'effet des forces tangentielles n'a été pris en compte que récemment [123, 196, 198, 205, 207, 208]. La résistance à une force normale est une conséquence directe de l'interaction de van der Waals en traction et de l'élasticité en compression des particules, tandis que la résistance à des forces non-normales est liée à la formation d'une zone de contact finie entre les deux particules primaires jointives sous l'action de la force normale, où le frottement de glissement et la résistance au roulement s'opposent à la distribution de la pression locale [209].

La figure 1.15 issue des travaux de Vanni & Gastaldi [188] montre un exemple de la transmission et de l'accumulation de forces sur les chaînes de particules primaires. On observe que les contraintes générées par des forces extérieures sont redistribuées sur la structure rigide et que les contraintes les plus élevées se trouvent dans la région interne de l'agglomérat.

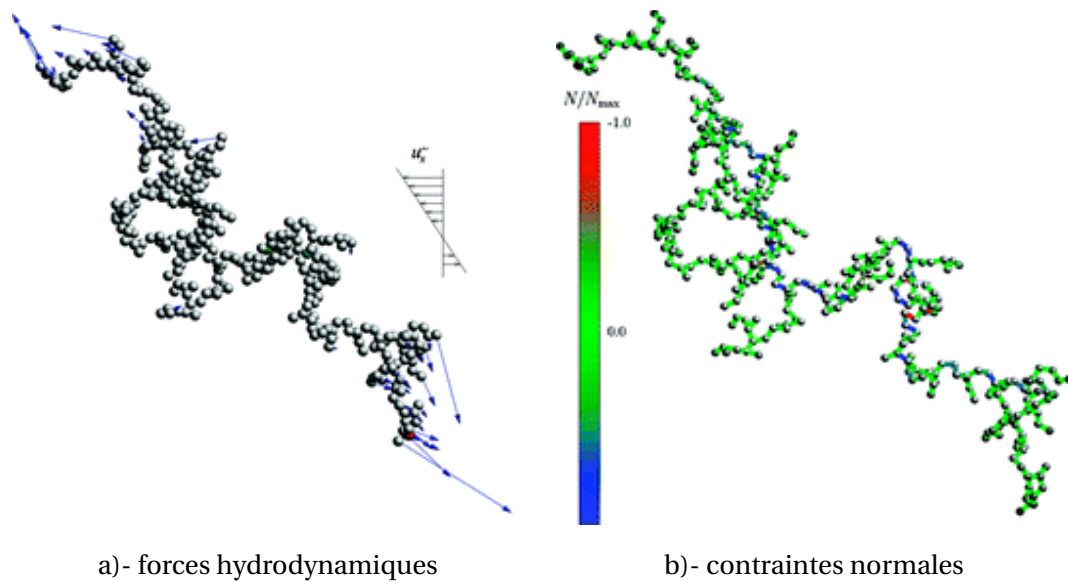


Figure 1.15 – Distribution de forces et de contraintes dans un agglomérat fractal lâche sous écoulement cisailé.

Si un agglomérat peut résister à des forces non-normales, il peut être modélisé comme un corps rigide, au moins tant que les contraintes ne dépassent pas le seuil de rupture ou de restructuration [188]. Dans ce cas, les méthodes de la mécanique des structures peuvent être utilisées pour déterminer la façon dont les forces hydrodynamiques sont redistribuées avec les contraintes internes dans la matrice solide. Ce type d'approche a été récemment utilisée par [188, 206] pour étudier la distribution des contraintes générées par un écoulement de cisaillement simple sur les agglomérats lâches et denses. Vanni & Gastaldi [188] puis Sanchez et al. [206] utilisent la dynamique Stokésienne pour calculer les forces hydrodynamiques, tandis que les interactions inter-particulaires ont été calculées en appliquant l'équilibre des forces et moments sur chacune des particules des agglomérats. Ces auteurs montrent que la rotation joue un rôle fondamental dans la dynamique des agglomérats. A cet égard, les agglomérats particule-cluster ressemblent à des sphères poreuses et tournent à une vitesse angulaire à peu près constante alors que les agglomérats cluster-cluster montrent une réponse plus complexe au champ d'écoulement avec de grandes fluctuations de vitesses. La différence qualitative entre les deux classes d'agglomérats est également visible par la distribution spatiale de contraintes, qui est très symétrique dans le premier cas et beaucoup plus irrégulière dans le second. Les auteurs montrent que la distribution des contraintes radiales, lorsqu'elle est mise à l'échelle par le rayon de giration, devient indépendante de la taille des agglomérats et de leur structure. Cette caractéristique a permis d'identifier les endroits les plus probables de défaillance de la liaison dans la structure et d'estimer la relation entre le taux de cisaillement et de la taille des agglomérats, de l'apparition de la rupture à la restructuration.

Higashitani & Limura [210] ont étudié par simulations éléments discrets 2D la déformation et la fragmentation des agglomérats soumis à un cisaillement simple et élongationnel. Un modèle visco-élastique de Voigt (ressorts et amortisseurs montés en parallèle) dans les directions normale et tangentielle permettent d'assurer respectivement l'élasticité et la viscosité. Les valeurs des raideurs dans les directions normale, k_n et tangentielle, k_t sont estimées via l'équation (1.51). De la même manière, les constantes d'amortissement dans les directions normale, η_n et tangentielle, η_t sont données par la relation (1.52).

$$k_n = \pi a E \text{ et } k_t = k_n / 10 \quad (1.51)$$

où a est le rayon des particules et E leur module d'Young.

$$\eta_n = 2 (m k_n)^{1/2} \text{ et } \eta_t = 2 (m k_t)^{1/2} \quad (1.52)$$

où m est la masse de la particule.

Les forces de van der Waals et les forces dues à la traînée hydrodynamique sont également considérées. Les auteurs portent une attention particulière sur l'estimation des forces hydrodynamiques. En effet, ils soulignent la difficulté voire l'impossibilité d'évaluer rigoureusement la force de traînée hydrodynamique agissant sur les particules. Ils font l'hypothèse que l'écoulement macroscopique n'est pas perturbé par la présence des particules voisines, ce qui revient à utiliser l'approximation de drainage libre. Toutefois, les auteurs considèrent que cette dernière approximation surestime certainement la force de traînée hydrodynamique parce qu'ils considèrent que dans la plupart des cas, seulement une partie de la surface de la particule est exposée à l'écoulement du fluide. De ce fait, ils proposent une résolution plus fine qui consiste à supposer que la force de traînée hydrodynamique est celle agissant sur l'aire de la surface de la particule directement exposée au fluide. Concrètement, cela mène à définir un coefficient correctif qui permet d'améliorer l'approximation de drainage libre.

Higashitani et al. [202] ont étendu le modèle DEM 2D précédent [210] au cas tridimensionnel pour étudier la déformation et la fragmentation de gros agglomérats (256-1024 particules primaires) *particle-cluster* et *cluster-cluster* en cisaillement simple et élongationnel avec une attention particulière portée sur la résolution du problème hydrodynamique, notamment la perturbation du champ d'écoulement causée par la présence des particules voisines. Ils introduisent pour cela, trois modèles différents dont voici les spécificités :

1. Le premier modèle utilise une approximation de drainage libre pour le calcul de la force de traînée hydrodynamique, la présence des particules voisines est de ce fait négligée,
2. le second ne calcule que les forces de traînée hydrodynamique agissant sur la surface des particules directement exposée à l'écoulement en négligeant la perturbation de l'écoulement due aux particules voisines,
3. le dernier modèle considère les forces de traînée hydrodynamique agissant uniquement sur la surface des particules directement exposée à l'écoulement mais en prenant en compte la réduction de l'écoulement causée par les particules voisines.

La description des forces hydrodynamiques dans les modèles DEM courants est simplifiée par l'utilisation de l'approximation de drainage libre (*free-draining approximation*). Dans ce cas, les forces de traînée agissant sur une particule primaire sont déterminées à partir de la formule de traînée de Stokes établie pour une particule sphérique. La vitesse du fluide est calculée au centre de la particule. Si la vitesse du fluide n'est pas uniforme sur la surface de la particule, cet effet n'est pas pris en compte par l'approximation de drainage libre. Becker et al. [211] soutiennent que contrairement à cette approche, les simulations FEM (*Finite Element Method*) permettent de résoudre l'écoulement à la surface de la particule. L'écoulement du fluide autour d'un agglomérat est résolu sur le volume l'entourant, pour cela, ils considèrent des agglomérats statiques. Ainsi, l'influence des particules voisines est prise en compte. Les forces de traînée sont extraites de la solution des équations de Stokes qui décrivent l'écoulement du fluide. Le modèle DEM développé par ces auteurs intègre les forces

de répulsion de Born, les forces de répulsion électrostatiques (double couche), les forces de van der Waals, les forces hydrodynamiques, les forces de contact via un modèle de ressort-amortisseur avec prise en compte du frottement, du roulement et de la torsion. Les forces tangentielles et de torsion permettent de supporter respectivement les moments de flexion et la résistance contre les déformations en torsion. La force de traînée hydrodynamique est calculée d'une part, par l'approximation de drainage-libre et d'autre part, par la méthode des éléments finis. Les auteurs soulignent que l'approximation drainage libre ne permet pas de tenir compte des forces parallèles à la direction de l'écoulement du fluide principal. Ils comparent les forces fluides parallèles et perpendiculaires à l'écoulement agissant sur les particules primaires. Les conclusions issues de leurs simulations sont les suivantes :

- Pour des particules de grande taille, les forces parallèles l'emportent sur les forces perpendiculaires. Ces particules rencontrent une traînée importante due à l'écoulement de fond (background flow). Ce résultat est conforme avec l'hypothèse d'une approximation de drainage libre,
- les particules de petite taille subissent des forces de traînée moins importantes et ces forces ne sont pas alignées avec l'écoulement de fond. Ces particules subissent à la fois les forces parallèles et perpendiculaires à l'écoulement. Cet effet est induit par les surfaces des particules voisines qui perturbent le champ d'écoulement uniforme de cisaillement. Ces forces sont transférées à chaque voisin à travers le fluide,
- pour les petits agglomérats, les particules extérieures subissent un glissement dans l'écoulement de fond tandis que les particules internes subissent plus l'influence des particules voisines.

Ils obtiennent que le taux de cisaillement effectif est inférieur au taux de cisaillement du fluide. Ce résultat signifie qu'il est possible d'améliorer l'approximation drainage libre en utilisant un taux de cisaillement effectif déterminé à partir de simulations FEM (Finite Element Method). A travers leur étude, les auteurs montrent que l'approximation de drainage libre surestime les forces de fluide parallèles à l'écoulement, agissant sur la surface des particules et sous-estime les forces perpendiculaires à l'écoulement, induites par les particules voisines dans la partie interne de l'agglomérat.

Eggersdorfer et al. [123] ont étudié la fragmentation et la restructuration des agglomérats lâches sous cisaillement hydrodynamique en utilisant la méthode des éléments discrets des sphères molles. Le modèle DEM utilisé est un modèle de type ressort-amortisseur qui prend en compte les forces hydrodynamiques via l'approximation de drainage libre, les forces de van der Waals. Le frottement, le roulement et la torsion sont considérées pour le contact en plus des interactions précédemment citées.

1.8.2 Fragmentation, restructuration des agglomérats et taille moyenne des floccs après cisaillement

De nombreuses études expérimentales et théoriques s'accordent sur le fait qu'au cours du processus d'agglomération et/ou de fragmentation, une taille d'équilibre de floccs est toujours observée. On parlera de taille maximale de floccs atteinte au cours du processus d'agglomération ou de taille minimale atteinte lors du processus combiné d'agglomération et de fragmentation. Nous préférons dans ce manuscrit le terme « taille limite » car il englobe les deux termes et facilitera la comparaison ultérieure avec la littérature . La taille limite des agglomérats a été observée par [4, 19, 103, 212, 213]. Les agrégats formés croissent donc jusqu'à atteindre une taille limite qui dépend de la vitesse de cisaillement et des forces de cohésion [214]. Pour définir cette taille limite, le nombre de particules primaires par flocc et le

rayon de giration sont les principales grandeurs utilisées. L'étude expérimentale la plus complète et la plus significative sur le processus d'agglomération et de fragmentation des agglomérats sous cisaillement a été menée par Sonntag & Russel à la fin des années 80 [22–24]. La figure 1.16 montre la variation du nombre moyen de particules primaires par flocc en fonction de la contrainte de cisaillement hydrodynamique pour des écoulements en cisaillement simple et élongationnel.

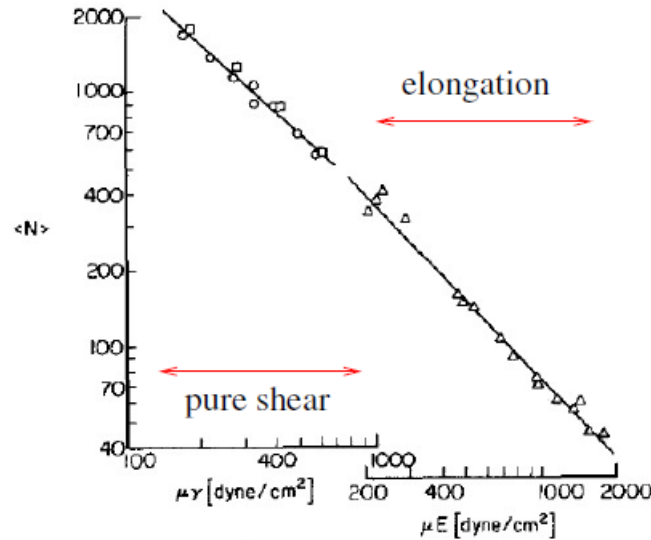


Figure 1.16 – Évolution du nombre moyen de particules primaires par flocc en fonction de la contrainte de cisaillement hydrodynamique dans le cas des écoulements simplement cisailés et élongationnel.

On peut constater que l'écoulement élongationnel a le même effet que le cisaillement simple mais avec un taux de cisaillement 4,6 fois plus grand [23]. Vanni & Gastaldi [188] ont récemment trouvé que la contrainte moyennée dans le temps est 4–5 fois plus importante pour un écoulement élongationnel que pour un écoulement simplement cisailé avec le même taux de cisaillement. Deux lois de puissance communément appelées lois d'échelles sont souvent rapportées. La loi de puissance (1.53) entre le nombre de particules par flocc N_p et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$.

$$N_p \propto (\eta\dot{\gamma})^{-p} \quad (1.53)$$

et la loi de puissance (1.54) entre le rayon de giration des floccs R_g et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$.

$$R_g \propto (\eta\dot{\gamma})^{-m} \quad (1.54)$$

Les deux lois de puissance prédisent donc une décroissance de la taille limite des floccs avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Sonntag & Russel [22–24] trouvent expérimentalement $m = 0,35$ et $p = 0,879$ pour des agglomérats de dimension fractale $D_f = 2,2$ en cisaillement simple et $p = 1,06$ en écoulement élongationnel.

Les simulations discrètes bi-dimensionnelles menées par Higashitani & Limura [210] confirment les résultats précédents et ont abouti aux principales conclusions suivantes :

- Le nombre moyen de particules par flocc est relié à l'intensité du champ d'écoulement Γ par la loi de puissance (1.55). $\Gamma = \eta\dot{\gamma}$ pour un écoulement simplement cisailé et $\eta\dot{\gamma}_e$ pour un écoulement élongationnel,

$$\langle N_p \rangle \propto \Gamma^{-p} \quad (1.55)$$

cette loi est donc similaire à celle obtenue expérimentalement par Sonntag & Russel [22–24]. Ici, la valeur de l'exposant p pour les agglomérats de dimension fractale ($D_f = 1,8$) est environ égale à 0,86 pour un écoulement simplement cisailé et environ égale à 1 pour un écoulement élongationnel qui sont proches des valeurs expérimentales précédemment rapportées,

- Ils montrent que les agglomérats de même structure (dimension fractale) fragmentent de la même façon. De même, si la structure des agglomérats, le nombre de particules primaires dans cet agglomérat et le rapport entre la distance de séparation entre deux particules primaires et leur taille sont les mêmes, la loi d'échelle précédente est conservée,
- Les agglomérats se fragmentent en se subdivisant en petits fragments et non par érosion des particules à la surface des agglomérats, ce qui confirme leurs observations expérimentales [215],
- Enfin, l'écoulement élongationnel conduit à une fragmentation plus efficace des agglomérats que l'écoulement simplement cisailé.

L'extension du modèle DEM 2D [210] au cas tri-dimensionnel entreprise par Higashitani et al. [202] pour étudier la déformation et la fragmentation de gros agglomérats (256-1024 particules primaires) de types particle-cluster et cluster-cluster en cisaillement simple et élongationnel montre que les principales conclusions tirées de leurs études bi-dimensionnelle [210] et expérimentale [215] sont inchangées. En effet, il est montré que l'exposant p de la loi de puissance sur le nombre moyen de particules par flocc dépend principalement de la dimension fractale de l'agglomérat et non du nombre de particules primaires dans l'agglomérat, de la taille des particules et de la distance minimale de séparation. Les agglomérats de même dimension fractale auront le même mode de fragmentation même si la taille à l'équilibre des floccs peut être différente. Ces résultats corroborent ceux rapportés par Yeung & Pelton [216] qui montrent que la résistance des agglomérats ne dépend pas de la taille des particules dans l'agglomérat mais de la dimension fractale.

Les exposants m et p dépendent beaucoup du type d'écoulement et des conditions physico-chimiques des suspensions et de la structure des agglomérats mère. Ils sont inférieurs à 1 pour des écoulements simplement cisailés ou en rotation pure, supérieur ou égaux à 1 pour des écoulements élongationnels et turbulents [202, 210, 217, 218]. Les valeurs de $m = 1/3$ et $m = 1/2$ sont souvent utilisées pour distinguer respectivement les agglomérats rigides des agglomérats souples ou déformables [18, 22, 102, 107, 219–221]. Torres et al. [221] supposent constant le ratio entre le rayon hydrodynamique R_H et le rayon de giration R_g des agglomérats qui sont par ailleurs reliés à leur dimension fractale D_f . Pour les agglomérats fractals, la relation (1.56) est proposée.

$$R_H^2 = \left(\frac{D_f + 2}{D_f} \right) R_g^2 \quad (1.56)$$

Deux approches ont été développées pour expliquer l'existence de cette taille limite :

- la première approche [222] stipule que lorsqu'un agglomérat est nouvellement formé suite à la collision de deux petits agglomérats et qu'il n'a pas assez de temps pour se restructurer, les forces de cisaillement peuvent le rompre en ses deux agglomérats originaux. Ce comportement est particulièrement attendu lorsque de gros agglomérats sont produits au cours du processus d'agglomération. C'est pourquoi Brakalov [222] considère que l'efficacité de collision est nulle lorsque la taille des agglomérats formés pendant l'agglomération est plus grande qu'une taille limite. Cependant, [214] remarquent qu'il existe des cas comme par exemple la fragmentation d'agglomérats soumis à une vitesse de cisaillement importante mais formés sous une vitesse de cisaillement faible, pour lesquels l'approche de Brakalov n'est certainement pas applicable.
- la seconde approche développée considère que la taille limite est due à l'établissement d'un équilibre dynamique entre agglomération et fragmentation. Les mécanismes de rupture qui interviennent simultanément à l'agglomération peuvent être causés par :
 - Erosion de surface causée par les forces de cisaillement du fluide entourant l'agglomérat
 - Fragmentation de l'agglomérat en agglomérats plus petits
 - Fragmentation due à la collision entre agglomérats

Des expressions (1.53) et (1.54) découlent de nombreuses autres relations permettant d'étudier la structure des agglomérats et le développement des modèles de (micro)rhéologie pour expliquer par exemple le lien entre la vitesse de cisaillement, la compacité et la viscosité relative dans le cadre des suspensions concentrées [17, 219, 223–225].

Potantin [18] a réalisé des expériences d'agglomération orthocinétique à fortes contraintes de cisaillement et a proposé la relation (1.57) entre l'exposant géométrique m et la dimension fractale, D_f .

$$m = \frac{1}{6 - (2 - 1/\ell_{\min}) d_{f,\text{crit}}} \quad (1.57)$$

où $d_{f,\text{crit}}$ est la dimension fractale critique ou maximale qui est comprise entre 2 – 3 pour des agglomérats sous cisaillement [18] et ℓ_{\min} est la distance chimique c'est-à-dire le chemin minimal entre deux sites d'un agglomérat [226, 227]. La distance chimique est caractéristique du mécanisme de croissance régissant la formation de l'agglomérat mère et de la dimension euclidienne dans laquelle ces agglomérats sont formés. Pour un problème tridimensionnel, $\ell_{\min} = 1,5$ [228], Potantin [18] trouve des valeurs de $m = 0,29 - 0,47$. De la relation (1.57) les auteurs montrent que la dimension fractale d'équilibre des flocs et l'exposant géométrique m sont indépendants du gradient de vitesse comme l'ont montré les résultats expérimentaux de Serra & Casamitjana [8]. La dimension fractale ne dépend donc que des propriétés topologiques de l'agglomérat mère, d'après cette même relation. De la relation (1.57), Potantin [18] montre que l'exposant géométrique m est également indépendant des propriétés topologiques de l'agglomérat mère (dimension fractale). Les simulations DEM réalisées récemment par Eggersdorfer et al. [123] sur des agglomérats très ramifiés, ne présentant presque aucune boucle (dimension fractale $D_{f,P} \approx 1,8$) ont permis à ces auteurs de tirer les principales conclusions que nous reprenons ici. Sur le comportement dynamique des agglomérats sous cisaillement, les auteurs observent un étirement de ces agglomérats pour tendre vers une forme (chaîne) linéaire avant que la rupture du maillon le plus faible n'apparaisse. Les fragments résultants de cette fragmentation se relaxent et forment de nouveaux agglomérats. Durant cette relaxation, les particules primaires de agglomérat roulent les unes sur les autres à leur point de contact jusqu'à ce qu'elles rencontrent une autre particule et former des structures plus compactes et rigides. Leurs observations rejoignent celles de Becker et al. [211]. A

l'équilibre, les auteurs ont montré que la fragmentation des agglomérats peut être décrite par des lois d'échelles pour le temps d'apparition de la fragmentation, le nombre moyen de particules primaires par flocc et le rayon de giration moyen. Ces deux dernières lois de puissance se sont avérées être en accord avec la littérature. La masse moyenne des floccs dépend de la structure de l'agglomérat mère, alors que le rayon de giration des floccs à l'état d'équilibre est défini par la contrainte de cisaillement. La combinaison des lois d'échelle sur le nombre de particules par flocc et leur rayon de giration a révélé que la dimension fractale des floccs dans les échelles de temps expérimentalement pertinentes pour les suspensions très diluées, est indépendante de la contrainte de cisaillement du fluide et ne dépend que de la structure de l'agglomérat initiale (Eq. (1.58)).

$$D_{f,F} = \frac{1}{m} \left(\frac{D_{f,P}}{1 + \ell_{\min}} \right) \quad (1.58)$$

où $D_{f,F}$ et $D_{f,P}$ sont respectivement la dimension fractale des fragments (floccs) et de l'agglomérat mère, m est un exposant géométrique de la loi de puissance sur le rayon de giration des floccs.

Becker et al. [211] montrent que l'évolution au cours du temps du rayon de giration est très affectée par la présence des forces tangentielles. Ils montrent que les agrégats de petite taille tournent comme un corps quasi-rigide dans l'écoulement cisailé, ceux de grande taille se fragmentent et les agrégats de taille intermédiaire se restructurent en commençant par une phase initiale d'étirement suivie d'une densification. Par ailleurs, leurs simulations ont montré que le rayon de giration des agrégats finaux était toujours inférieur au rayon de giration de l'agglomérat initial. Ils ont étudié la restructuration des agrégats colloïdaux en écoulement cisailé et montré les limites de l'approximation de drainage libre.

La transition entre les régimes de rotation et de restructuration a été étudiée par simulations DEM par Becker & Briesen [229] en utilisant le modèle que les mêmes auteurs ont proposé dans une précédente étude [197] pour tenir compte des interactions tangentielles capables de résister à la flexion et au couple de torsion. La probabilité pour qu'un agglomérat soit affecté par la restructuration change avec le nombre de particules primaires dans l'agglomérat.

Peng et al. [230] ont étudié par simulations DEM l'effet de la fraction volumique solide en suspension ($0,1 \leq \phi_0 \leq 0,4$), du pH ($4 \leq \text{pH} \leq 10$) et du champ électrique sur l'agglomération de nanoparticules initialement dispersées en milieu aqueux. Ils ont observé une agglomération rapide à la valeur du pH proche du point iso-électrique, conduisant à la formation d'agglomérats de grande taille avec des structures rétififormes relativement compactes. En dessous ou au dessus du point iso-électrique, une formation des structures rétififormes plus lâches, poreuses avec une faible compacité ont été obtenue. Loin de ces valeurs de pH, aucune agglomération n'a été observée, plutôt des structures poreuses avec temporairement la formation de doublets ou des triplets de particules. Il est par ailleurs constaté un changement de la structure des agglomérats avec la variation de la fraction volume solide en suspension. En effet, lorsque la suspension est relativement diluée, les auteurs observent des agglomérats formant des structures en forme de chaînes. Quand la fraction volumique est augmentée, la structure des agglomérats se transforme en des réseaux de structures lâches puis en des structures plus complexes à mesure que la fraction volumique solide augmente. Des branches d'agglomérats interconnectées à des emplacements multiples formant un réseau de structures ont notamment été observé. Des résultats similaires ont été observés expérimentalement par [231, 232]. Une augmentation du nombre de coordination est observée avec la fraction volumique solide, celui-ci augmente avec le temps jusqu'à atteindre un état quasi-stationnaire.

1.8.3 Prise en compte de la polydispersité dans les agglomérats

Les études sur les agglomérats polydisperses sont quasi-inexistantes, toutefois quelques exceptions notables proviennent de Tence et ses collègues [153] et Bushell & Amal [233] qui ont examiné l'effet de la polydispersité des particules primaires sur la structure des agglomérats et leur comportement à la diffusion. Ces auteurs ont généré numériquement des agglomérats par BCCA (Ballistic Cluster-Cluster Agglomeration) et DLCA (Diffusion Limited Cluster Agglomeration) avec des distribution Gaussienne de particules primaires [153] et des particules primaires mono, bi et tri-disperses [233]. La conclusion tirée par ces auteurs de leurs travaux est que la dimension fractale est indépendante de la polydispersité.

Récemment, Eggersdorfer et al. [234] ont montré la nécessité de porter une attention particulière à l'influence de la polydispersité des particules primaires sur l'agglomération des aérosols. Ils ont généré par DLCA, BCCA, DLA et BPCA (Ballistic Particle-Cluster Agglomeration) des agglomérats de particules primaires polydisperses et étudié l'effet de la distribution de la taille des particules primaires sur la dimension fractale D_f et le préfacteur fractal, k_f . L'étendue granulaire caractérisée par l'écart-type géométrique varie de 1 (particules primaires monodisperses) à 3 et le nombre de particules primaires dans les agglomérats générés est compris de 16 – 1024. Les auteurs ont montré une diminution de la dimension fractale avec l'augmentation de l'étendue granulaire, ceci est contradictoire avec les observations de Bushell et amal [233]. Eggersdorfer et al. [234] ont aussi montré une diminution du préfacteur fractal avec l'augmentation de l'étendue granulaire. Toutefois, pour de faibles dispersions, l'influence de la polydispersité sur D_f et k_f n'est pas notable. Cette différence morphologique s'accroît pour l'agglomération particule-cluster (jusqu'à 50% de réduction) par rapport à l'agglomération cluster-cluster où la réduction n'est que de 20% pour l'agglomération balistique et limitée par diffusion. En outre, ces auteurs ont montré que l'hypothèse d'une taille moyenne de particules primaires, qui est couramment appliquée dans la caractérisation des particules, affecte peu la dimension fractale, D_f mais surestime considérablement le préfacteur fractal k_f pour les particules primaires polydisperses pour tous les mécanismes de collision. Ils soutiennent que, pour les procédés de production des agglomérats par un mécanisme de collision connu, de faibles valeurs de la dimension fractale D_f par rapport à des valeurs de référence obtenues sur des agglomérats de particules monodisperses pourrait être un indicateur de la polydispersité comme l'ont aussi suggéré les travaux de Bushell & Amal [233]. Relevons ici que les études de Tence et al. [153] et Bushell & Amal [233] et Eggersdorfer et al. [234] n'ont concerné que l'influence de la polydispersité sur les mécanismes de croissance des agglomérats, c'est-à-dire dans la phase de production des agglomérats mère. Mais son influence sur la structure des agglomérats sous cisaillement n'a été que très peu étudiée.

Higashitani et al. [210] ont étudié une distribution log-normale de la taille des particules élémentaires en maintenant tous les autres paramètres constants comme dans le cas monodisperses. Ces derniers montrent que les valeurs de l'exposant p de la loi de puissance (1.53) ne varient presque pas par rapport au cas monodisperses, par conséquent, ils montrent que la distribution de taille n'affecte pas significativement la fragmentation lorsque celle-ci est log-normale. Les auteurs concluent toutefois, que ce résultat ne nie pas nécessairement les effets sur la fragmentation pour les autres distributions de taille, telles que la distribution bimodale et qu'il convient donc d'approfondir l'étude pour comprendre en détail les effets de la distribution de la taille des particules.

Shrimpton & Danby [218] ont récemment étudié par combinaison de la méthode des élé-

ments discrets avec les forces hydrodynamiques, les agglomérats mono et polydispersés soumis à trois types d'écoulements cisailés : simplement cisailé, élongationnel et rotation pure. Les auteurs se sont focalisés sur l'effet de la polydispersité sur la stabilité des agglomérats. Dans leur modèle DEM, les auteurs négligent les forces tangentielles et la rotation des particules. Leurs principales conclusions sont les suivantes :

- Le taux de cisaillement critique pour initier une fragmentation est faible pour un écoulement en rotation pure dans les cas mono et polydispersés. Tandis que pour les écoulements élongationnels cela devient moins efficace ; cependant cette distinction devient floue pour des agglomérats polydispersés,
- L'écoulement en rotation pure favorise la fragmentation à de faibles taux de cisaillement par rapport à un cisaillement simple ou élongationnel. Le champ de déformation extensionnel montre un taux plus rapide pour les agglomérats monodispersés. Comme pour l'initiation de la fragmentation, la polydispersité semble minimiser les différences,
- La polydispersité a des effets opposés sur le paramètre de fragmentation p de la loi de puissance pour les écoulements simplement cisailé et élongationnel ; l'écoulement élongationnel diminue l'efficacité de la fragmentation et l'écoulement simplement cisailé améliore cette dernière, et ce, malgré la dimension fractale similaire des deux types d'agglomérats. En outre, le taux de cisaillement critique pour initier une fragmentation est augmenté pour un agglomérat polydispersé. Les auteurs attribuent cela à quelques particules avec plusieurs contacts qui améliorent la résistance à la rupture de l'agglomérat.

1.9 Bilan critique de l'état de l'art et choix d'une démarche pour l'étude de l'agglomération, de la fragmentation et de la restructuration

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord introduit le phénomène d'agglomération en décrivant les approches numériques existantes pour l'étudier puis discuté les conséquences de cette agglomération sur la problématique des suspensions cimentaires. En effet, l'agglomération des fines entre elles et/ou avec le ciment est la raison généralement évoquée pour expliquer l'augmentation de la demande en eau des suspensions cimentaires. L'agglomération et donc le comportement rhéologique des suspensions dépend de la nature physico-chimique des additions minérales utilisées à savoir, de leur taille, de leur surface spécifique, de leur distribution granulaire, de leur morphologie, de leur concentration solide en suspension ainsi que de leur affinité chimique avec le superplastifiant lorsque celui-ci est utilisé. L'influence de ces différents paramètres sur la demande en eau des fines doit ainsi être maîtrisée afin de pouvoir adapter les méthodes de formulation aux bétons contenant des volumes importants de fines. Après un rappel de quelques notions de rhéologie, la théorie DLVO permettant d'étudier la stabilité des suspensions a été présentée. Nous avons vu que les agglomérats ont une forme irrégulière et une structure complexe qui ne peuvent être aisément décrites avec la géométrie classique mais plutôt par la théorie fractale. En effet, de nombreuses études ont montré que les agglomérats peuvent être considérés comme des objets quasi-fractals. Nous avons de ce fait présenté les outils adaptés pour caractériser la structure et la morphologie de ces agglomérats (dimension fractale, facteur de structure, rayon de giration, compacité, ect.). Les algorithmes de génération des agglomérats, le principe général de la méthode des éléments discrets (DEM) ainsi que les approches courantes disponibles ont été présentées et discutées. Enfin, une revue des différents travaux et résultats marquants sur l'agglomération, la fragmentation et la restructuration des agglomérats sous cisaillement a été proposée.

Nous avons rencontré dans la littérature l'utilisation des termes agglomération, agrégation et

floculation pour définir soit le même phénomène, soit des phénomènes complètement différents. Les définitions rapportées par Tontrup [235] et rappelées dans le glossaire (§ page 219) ne sont pas toujours suivies par la communauté scientifique. En effet, des variations apparaissent selon l'origine ou le domaine d'intérêt du chercheur. Pour toutes ces raisons, nous utiliserons pour notre part le terme « agglomération ». L'agglomération étudiée dans cette thèse est celle entraînée par les forces de surface de van der Waals, elle est donc réversible c'est-à-dire que les particules agglomérées peuvent être remises en dispersion, au moins en partie, par cisaillement ou par agitation.

L'état de l'art nous a montré que l'agglomération de fines particules dans un fluide au repos conduit à la formation d'agglomérats lâches et déformables. Sous cisaillement, les agglomérats ont tendance à se restructurer et à se transformer en structures denses emprisonnant de l'eau. Les mécanismes impliqués dans cette restructuration ont été explorés dans le passé, tant expérimentalement que numériquement. En particulier, la cinétique d'agglomération et de fragmentation, l'évolution de la taille des agglomérats ont été étudiées. Cependant, moins d'attention a été accordée à la compacité des agglomérats et à la quantification de l'eau qui y est emprisonnée. En outre, l'influence de la taille des particules primaires n'a pas été explorée en détail et la prise en compte de la polydispersité n'a fait l'objet que de très peu d'études. Ces points doivent toutefois être précisés si l'on veut comprendre le rôle joué par l'agglomération sur l'augmentation de la demande en eau des suspensions cimentaires et afin de pouvoir adapter les méthodes de formulation actuelles aux bétons contenant des volumes importants de fines.

Afin de répondre aux objectifs présentés dans l'introduction générale, nous avons choisi une approche numérique pour étudier la microstructure des agglomérats car la modélisation numérique permet de contrôler efficacement l'influence des divers paramètres physiques qui peuvent intervenir, en les incorporant ou non dans le modèle. La structure des agglomérats est extrêmement fragile, ce qui rend leur manipulation difficile sans les rompre et modifier leur structure. Pour ces raisons, leur caractérisation expérimentale demeure une tâche très délicate. En revanche, numériquement, il est possible d'accéder à des informations que l'expérience ne permet pas de révéler, ou alors très difficilement, comme l'accès aux variables locales (coordonnées spatiales, composantes des vitesses des particules, forces à différents instants, etc.) ou le calcul de la dimension fractale tridimensionnelle. Ainsi, la simulation numérique permet par exemple de modéliser la formation de liaisons cohésives entre particules qui caractérise l'état d'agglomération.

Nous avons recensé les algorithmes qui permettent de simuler la croissance d'agglomérats obéissants à divers mécanismes. Pour cela, nous avons présenté et discuté les algorithmes les plus répandus permettant de construire des agglomérats. Tous ces algorithmes ont prouvé leur efficacité dans le cadre de nombreuses études sur les aérosols et les colloïdes disponibles dans la littérature. De plus, l'analyse bibliographique nous a montré que les agglomérats pouvaient être décrits comme des objets quasi-fractals. Parmi les algorithmes de génération d'agglomérats fractals présentés, nous avons retenu le modèle d'agglomération CCA avec comme mécanisme, la diffusion limitante. L'algorithme CCA permet en effet de reproduire fidèlement et pour un temps de calcul raisonnable des agglomérats similaires à ceux qui se forment dans une suspension colloïdale non cisillée. Cet algorithme permet la génération d'un unique agglomérat très lâche, avec une dimension fractale aux alentours de 1,8.

Afin d'étudier l'évolution de la microstructure des agglomérats au cours du temps, nous

avons choisi la méthode des éléments discrets (dynamique de sphères molles au sens de Cundall & Strack). Toutefois, contrairement au modèle initial de Cundall & Strack, nous prenons en compte les interactions physico-chimiques et la présence du fluide environnant. L'objectif est de choisir les lois d'interaction multi-physiques entre particules. Ces lois devraient être en mesure de rendre compte des multiples couplages physico-hydro-mécaniques dans les milieux complexes de type suspensions. Compte tenu de ce contexte de modélisation multi-physiques, les approches de type « sphères molles » semblent mieux adaptées du fait qu'elles offrent un cadre d'implémentation plus aisé de la notion de comportement local.

Dès lors, il convient de dresser un bilan précis des forces en présence dans nos suspensions et d'identifier celles qui gouvernent l'agglomération. La théorie DLVO permet de décrire la stabilité des suspensions en mettant en compétition les interactions interparticulaires de nature attractives (forces de van der Waals) et répulsives (forces de répulsion de la double couche électrochimique). Elle permet de mettre en évidence l'importance de certains paramètres sur la stabilité des suspensions comme le potentiel zêta des particules, fonction en particulier du pH et de la conductivité de la solution. Toutefois, il convient de tenir compte d'autres forces non incluses dans la théorie DLVO (forces hydrodynamiques, forces de contacts et forces volumiques) qui jouent également un rôle majeur dans le comportement des agglomérats sous cisaillement.

En fonction de l'intensité du cisaillement et de la compétition entre forces hydrodynamiques et forces cohésives, l'unique agglomérat initialement généré va se fragmenter en plusieurs agglomérats secondaires. La fragmentation d'un agglomérat dépend de la compétition des forces précédemment citées. La littérature nous a montré l'existence d'un état d'équilibre dynamique entre ces forces rendant la fragmentation impossible au bout d'un temps suffisamment long. Par conséquent, les floccs atteignent une taille et une structure d'équilibre. Dans cette configuration, leur caractérisation est une étape cruciale pour étudier la demande en eau induite par l'agglomération de fines particules. Pour ce faire, l'analyse fractale est l'outil le mieux adapté pour décrire la complexité géométrique et structurale de ces floccs. De nombreuses méthodes de caractérisation des agglomérats (taille, structure interne, compacité) et des lois d'échelles prédisant la décroissance de la taille des agglomérats avec le gradient de vitesse ont été présentées et discutées et pourront servir à la validation des résultats.

L'étude numérique de certains facteurs nécessite la détermination de grandeurs caractéristiques des particules ou des suspensions. C'est le cas notamment pour l'influence du contexte physico-chimique en suspension, dont dépendent la force ionique et le potentiel zêta. Notre étude numérique est donc complétée par une étude expérimentale visant d'une part à étudier les variations du potentiel zêta en fonction du pH pour deux suspensions particulières, puis à caractériser par des méthodes optiques l'état d'agglomération résultant.

Présentation du modèle éléments discrets et validation

Sommaire

2.1	Introduction	51
2.2	Travail d'implémentation et de développement informatique	52
2.2.1	Historique du code éléments discrets et objectifs de développements	52
2.2.2	Architecture et optimisation du code	52
2.2.3	Génération et caractérisation de la microstructure des agglomérats	53
2.2.4	Prise en compte des interactions dans une suspension agglomérée	53
2.2.5	Post-traitement	54
2.3	Présentation du modèle numérique discret	55
2.3.1	Détection des contacts potentiels	55
2.3.2	Équations du mouvement, schéma d'intégration numérique et choix du pas de temps	57
2.3.3	Cinématique des particules	59
2.3.4	Forces volumiques	59
2.3.5	Forces de contact	60
2.3.6	Forces attractives de van der Waals	62
2.3.7	Forces de répulsion électrostatique	62
2.3.8	Forces et moment hydrodynamiques	63
2.4	Validation du modèle sur des matériaux granulaires secs	64
2.4.1	Introduction	64
2.4.2	Mesures expérimentales de la compacité d'un empilement de billes de verre par dépôt sous gravité	64
2.4.3	Construction des empilements virtuels, technique de calcul de la compacité et adimensionnement des grandeurs physiques	67
2.4.4	Résultats et discussions	69
2.5	Bilan	76

2.1 Introduction

Dans ce chapitre consacré à la présentation du modèle éléments discrets et à sa validation, nous commençons par synthétiser le travail d'implémentation et de développement informatique qui a été réalisé dans le cadre de cette thèse (§ 2.2), ensuite nous décrivons en détail le modèle numérique discret implémenté, notamment la méthode de détection des contacts, la procédure d'intégration et les différents modèles de forces utilisés (§ 2.3). La section 2.4 propose ensuite une validation du modèle éléments discrets à partir d'essais expérimentaux de dépôt gravitaire de billes de verre monodispersées à l'état sec puis une validation de l'implémentation des forces de surface à partir des données bibliographiques sur la compacité des empilements secs de fines particules.

2.2 Travail d'implémentation et de développement informatique

2.2.1 Historique du code éléments discrets et objectifs de développements

La mise au point de l'outil de simulation éléments discrets utilisé dans ce travail représente une partie importante de cette thèse. Avant de présenter les apports majeurs de ce travail en terme de développement informatique, il convient de rappeler brièvement son historique de développement. Le code éléments discrets enrichi dans ce travail de recherche a initialement été développé par S. Rémond [236] au Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil (L2MGC) de l'Université de Cergy-Pontoise où ce dernier fut enseignant-chercheur. Cet outil numérique a été initialement développé pour simuler les matériaux granulaires secs composés des particules sphériques. Ce dernier, écrit exclusivement en langage C suit une structure monolithique, c'est-à-dire, composé uniquement d'un programme principal dans lequel sont inclus de nombreuses fonctions, le tout contenu dans un unique fichier de 1892 lignes. Le code éléments discrets est basé sur la méthode des sphères molles, elle autorise de ce fait la déformabilité des éléments lors du contact.

Concernant la modélisation par éléments discrets, quatre points sont fondamentaux afin de prédire un comportement représentatif de l'expérimentation. **(1) La qualité de la génération du désordre** particulièrement la génération numérique du système initial, **(2) la fiabilité du processus d'indentification** qui passe par la définition d'une grandeur constante qui est le nombre de contacts par particule, **(3) l'évaluation des interactions** entre éléments discrets et entre un élément discret et son environnement via des lois physiques et **(4) l'intégration numérique** de ces lois pour décrire le mouvement individuel de chaque élément discret. A ces quatre points peuvent s'ajouter **(5) l'architecture du code** et **(6) le post-traitement des résultats**. Dans la version initiale du code sont implémentés un algorithme de détection des contacts (décrit dans le § 2.3.1 et dans la référence [236]), un algorithme de génération des nombres pseudo-aléatoires [237] et quelques modèles de forces de contact normales et tangentielles, prenant en compte le moment de glissement et de roulement [238]. L'ambition du département Génie-Civil et Environnemental des Mines Douai est de disposer de son propre code de calcul robuste dédié aux applications « métiers » et basé sur la méthode des éléments discrets en complément de ses outils expérimentaux. Dans la mesure où cet outil numérique est destiné à évoluer dans un environnement multi-développeurs/utilisateurs et dans un contexte multi-projets, il est indispensable de se fixer un certain nombre de règles d'écriture avec pour objectifs de le rendre lisible, portable, réutilisable, facile à maintenir et à modifier.

La contribution majeure de cette thèse en terme de développement informatique concerne les points **(1)**, **(3)**, **(5)** et **(6)** et dans une moindre mesure le point **(4)**. Nous résumons dans la suite le travail d'implémentation en quatre parties : architecture et optimisation (§ 2.2.2), génération et caractérisation de la microstructure des agglomérats (§ 2.2.3), prise en compte des interactions dans une suspension agglomérée (§ 2.2.4) et post-traitement (§ 2.2.5).

2.2.2 Architecture et optimisation du code

Par sa taille importante (1892 lignes), la compréhension du programme dans sa globalité n'est pas aisée. Il vaut donc mieux, le scinder en petits programmes : un programme principal fait appel à des sous-programmes, qui peuvent eux-mêmes faire appel à des sous-programmes, du programme principal ou de celui-ci, et ainsi de suite. C'est le principe du raffinement successif. De plus certains sous-programmes peuvent servir dans d'autres programmes, c'est le **principe de la modularité**. Ces principes sont mis en oeuvre en langage C grâce aux

fonctions et à un fractionnement du programme en plusieurs fichiers sources qui seront compilés séparément.

Conception d'un fichier d'entrée

Un fichier d'entrée a été repensé et conçu de manière à faciliter l'utilisation du code par tous les utilisateurs. Les données d'entrée du code de calcul développé sont : la géométrie du système étudié, la composition des matériaux qui constituent le système, les conditions initiales de la simulation, les conditions aux limites à utiliser, le type de calcul ou d'analyse envisagée, le choix des modèles pour le calcul des forces d'interactions, le critère d'arrêt de la simulation, la méthode de simulation et la fréquence de sortie des grandeurs d'intérêt.

Programmation modulaire et allocation dynamique

Le programme a été séparé en différents modules définissant chacun des types de données et des fonctions pour traiter une application donnée comme par exemple, l'agglomération, la sédimentation, la vibration, le cisaillement, etc. Les tableaux dépendants du système étudié ont été alloués dynamiquement dans un souci de performance. Dans le cas de l'agglomération par exemple, où les agglomérats initiaux peuvent se fragmenter en agglomérats de tailles différentes sous l'action d'une sollicitation mécanique dépendante du temps, il est à priori impossible, à l'état initial, de définir exactement la taille des tableaux dans lesquels seront stockés les informations utiles puisque ceux-ci dépendent de la taille et du nombre des agglomérats d'où la nécessité de les dimensionner une fois ces informations connues. La difficulté est la même pour dimensionner la taille des tableaux dans lesquels doivent être stockés le nombre de contacts par particule. Les différents fichiers sources sont ensuite compilés séparément à l'aide d'un Makefile que nous avons écrit pour l'occasion.

2.2.3 Génération et caractérisation de la microstructure des agglomérats

La génération et la caractérisation de la microstructure des agglomérats nécessite de disposer des algorithmes robustes, efficaces, rapides et faciles à mettre en oeuvre. Nous avons implémenté un algorithme d'agglomération amas-amas permettant de générer un unique agglomérat ayant une structure fractale et lâche. Le mécanisme de croissance simulé par cet algorithme est celui de la diffusion brownienne. De nombreuses routines permettant de caractériser finement la microstructure des agglomérats ont été implémentées (estimation de la dimension fractale des agglomérats, de leur fraction volumique, de leur taille, etc.).

2.2.4 Prise en compte des interactions dans une suspension agglomérée

Les forces prises en compte dans la version initiale [238] ne permettent pas à elles seules d'étudier la problématique de l'agglomération, de la fragmentation et de la restructuration des agglomérats sous cisaillement hydrodynamique. Nous avons implémentés d'autres modèles de forces comme les forces de surfaces (van der Waals, électrostatique) et les forces hydrodynamiques en se basant sur des assises théoriques classiques mais pertinentes comme les théories DLVO, double couche électrique, Hamaker, Lifshitz et de Stokes. D'autres modèles additionnels des forces de contacts (normales, tangentielles) et des moments (glissement, roulement) viennent élargir les possibilités de l'outil numérique. Le choix des modèles des forces et des techniques de caractérisation adaptées est laissé à l'utilisateur qui le définit via le fichier d'entrée du programme.

2.2.5 Post-traitement

La finalité des calculs est de pouvoir traiter et interpréter les résultats obtenus. Pour ce faire, il existe de nombreuses techniques, de nombreux outils gratuits, libres ou payants. Nous nous sommes naturellement orientés vers des outils "gratuits" et/ou "libres" pour post-traiter nos flux de sortie. ParaView via VTK, et Gnuplot sont des outils actuellement adaptés à nos besoins.

VTK est une bibliothèque portable de visualisation de données scientifiques écrite en C++ et orientée objet. Elle permet de faire des traitements sur ces données en créant très simplement une chaîne d'algorithmes pour produire au final une image 2D/3D. Elle est utilisée par de nombreuses universités et entreprises. Son grand avantage est son large spectre d'applications (du traitement de l'image à la visualisation de données volumiques). De plus, le logiciel de visualisation ParaView permet de faire de la visualisation et du post-traitement de données 2D/3D au format VTK sur de simples machines ou des clusters graphiques et même du post processing en appliquant directement certains algorithmes de VTK. C'est donc un grand avantage par rapport à ses concurrents car il permet au développeur de se concentrer uniquement sur la conversion de ses données vers le format VTK sans que les non-informaticiens que nous sommes n'aient à se préoccuper des traitements de post-processing. Néanmoins, nous avons fait cet effort d'écriture du fichier de données lisible par ParaView. Paraview est disponible sur des machines monoprocesseur (Windows, Linus, Unix, Mac OS X, etc.) comme sur des supercalculateurs à mémoire distribuée ou des clusters. Il permet la gestion de nombreux formats d'entrée, des maillages structurés et non structurés et possède une version parallèle (MPI) non utilisée dans le cadre de cette thèse. Le code de calcul communique avec ParaView via un fichier de sortie écrit au format VTK. Nous pouvons ainsi visualiser la micro-structure tridimensionnelle de nos empilements comme illustré sur la figure 2.1, suivre son évolution temporelle, visualiser et tracer les grandeurs microscopiques et macroscopiques d'intérêt (compacité, forces, vitesses, etc.), il est également possible de réaliser des sorties vidéos au format AVI ou des coupes et extraire des informations locales.

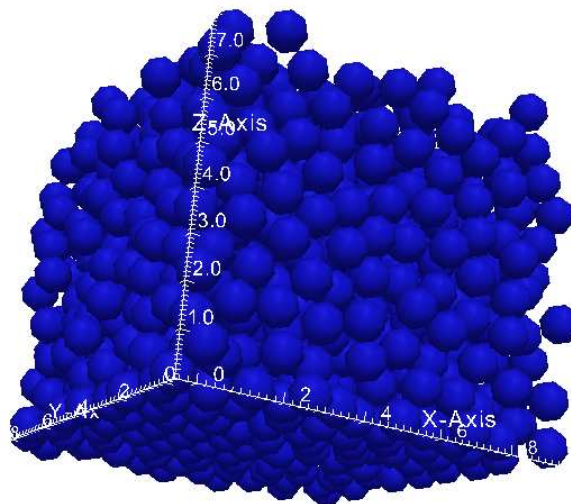


Figure 2.1 – Exemple d'une vue en perspective d'un empilement granulaire sous Paraview.

Le principe de communication entre Gnuplot et le code de calcul suit la même logique que dans le cas précédent, ce qui change c'est le format du fichier d'entrée. Gnuplot possède un

grand nombre de fonctionnalités qui sont toutes documentées en ligne. Avec Gnuplot, nous pouvons par exemples tracer l'évolution temporelle de la fraction volumique, de l'énergie cinétique du système ou de l'évolution des grandeurs caractéristiques des agglomérats. Le lancement de Gnuplot se fait en interactif ou en mode batch. Trois formats de sortie sont possible suivant le choix de l'utilisateur via le fichier d'entrée.

Pour résumer, le code mis au point dans cette thèse dispose d'un outil post-traitement permettant différentes sorties :

- ▶ des sorties au format vectoriel, avec la possibilité de réaliser des coupes graphiques selon les axes du repère dans lequel est défini le système étudié,
- ▶ la sortie des grandeurs standards dans un fichier au format VTK, permettant une visualisation ergonomique et aisée sous Paraview (présentation des grandeurs par catégories dans le menu déroulant).

Les principaux modèles des forces et les outils nécessaires à cette étude (implémentés dans le code par éléments discrets) sont décrits dans les paragraphes et chapitres suivants.

2.3 Présentation du modèle numérique discret

La méthode des éléments discrets des sphères molles a été précédemment introduite (§ 1.7.4) et choisie pour modéliser la microstructure des agglomérats de fines particules. Nous nous focalisons ici sur la présentation et la discussion des modèles utilisés, de la procédure d'intégration numérique des équations du mouvement des particules et de la méthode de détection de contacts.

2.3.1 Détection des contacts potentiels

Dans notre code, la méthode des cellules liées est utilisée [173, 236, 238]. Son principe se résume en trois étapes : premièrement, on procède à une subdivision de l'espace tridimensionnel en une grille de cellules, la figure 2.2 illustre la décomposition du domaine et l'identification des cellules.

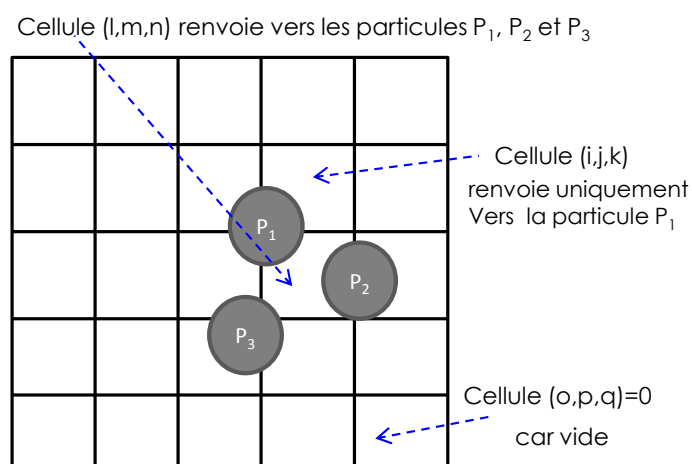


Figure 2.2 – Procédure de détection de contacts potentiels et effectifs pour le calcul des interactions. P_1, P_2 et P_3 sont les identités des particules.

Pour chaque cellule, on établit une liste des particules contenues à l'intérieur de cette cellule ou la coupant. Enfin, pour une particule donnée, on vérifie uniquement les contacts avec les autres particules listées dans les cellules dans lesquelles elle est repérée.

La condition d'interaction s'appuie sur l'analyse du recouvrement δ_{ij} . Les interactions sont recherchées dans un rayon défini par la relation (2.1).

$$r_c = a_i + \frac{1}{2}\delta_{\max} \quad (2.1)$$

où a_i est le rayon de la particule et δ_{\max} est le rayon d'action des forces à distance.

La figure 2.3 schématise les trois statuts possibles d'une interaction entre deux particules sphériques. La prise en compte des interactions physico-chimiques se traduit par δ_{\max} qui représente un rayon de troncature ou « cut-off » en anglais. Sa valeur est fixée à une distance où la portée des interactions est négligeable (10 – 100 nm) selon les auteurs et les applications [59, 123]. Dans toutes les simulations présentées dans ce manuscrit, nous avons choisi, de fixer la valeur de δ_{\max} à 100 nm. En l'absence d'interactions physico-chimiques, $\delta_{\max} = 0$ dans l'équation (2.1).

Les particules se situant à une distance vérifiant la relation (2.1) constituent une liste de candidats au contact effectif. La vérification de cette dernière relation n'entraîne pas forcément un contact car deux particules peuvent être en interactions sans être effectivement en contact. Le critère ou le statut de contact effectif est illustré sur la figure 2.3, les détails seront donnés dans le modèle de calcul des contacts. A ce stade, la géométrie des particules et de la cellule d'étude sont connues, les interactions à distance et les contacts effectifs sont établis, pour chaque particule, la liste de particules avec lesquelles elle est en contact, leurs positions ainsi que leurs propriétés sont connues et stockées dans un tableau que nous choisissons d'appeler « table de connectivité ». Les différentes forces d'interactions ou de contact peuvent donc être calculées, mais avant, il convient de présenter les méthodes numériques et les modèles des forces qui ont été implémentés et avec lesquels les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus.

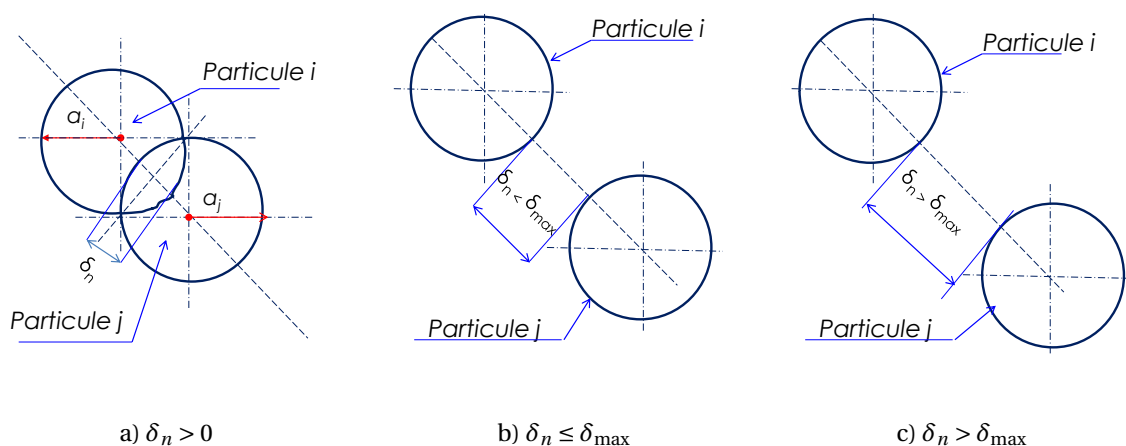


Figure 2.3 – Différentes configurations traduisant le critère de contact ou de non-contact dicté par la distance intergranulaire δ_{ij} . a)- les particules i et j se chevauchent et les forces mécaniques et de surface sont mobilisées b)- les particules i et j ne sont pas en contact mais se situent dans le rayon d'action des forces de surface et c)- les particules i et j sont trop éloignées et aucune force n'est mobilisée.

2.3.2 Équations du mouvement, schéma d'intégration numérique et choix du pas de temps

Conformément à la méthode des éléments discrets [161], les particules peuvent avoir deux types de mouvements : translationnel et rotationnel. Durant son mouvement, la particule peut interagir avec ses voisins ou les parois et avec le fluide interstitiel. La seconde loi de Newton est utilisée pour décrire le mouvement individuel des particules. Ainsi, à un temps donné t , les équations gouvernant le mouvement en translation et en rotation de la particule i sont respectivement données par les relations (2.2) et (2.3).

$$m_i \frac{d\mathbf{V}_i(t)}{dt} = \sum_j \mathbf{F}_i(t) \quad (2.2)$$

$$I_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i(t)}{dt} = \sum_j \mathbf{T}_i(t) \quad (2.3)$$

où m_i , $I_i = 2/5 m_i a_i^2$, \mathbf{V}_i et $\boldsymbol{\omega}_i$ sont respectivement la masse, le moment d'inertie, les vecteurs vitesses de translation et de rotation de la particule i de rayon a_i , $\mathbf{F}_i(t)$ et $\mathbf{T}_i(t)$ sont respectivement les vecteurs force et moment résultants calculés au temps t .

Les forces $\mathbf{F}_i(t)$ retenues dans nos simulations sont : le poids déjaugé $\mathbf{F}_{i,g}$, la force d'interaction particule-fluide ou force de traînée $\mathbf{F}_{i,h}$ et les forces inter-particulaires, qui englobent les forces normales de contact $\mathbf{F}_{ij,n}$, les forces tangentielles $\mathbf{F}_{ij,t}$, les forces de van der Waals $\mathbf{F}_{ij,v}$ et les forces de répulsion électrostatique, $\mathbf{F}_{ij,e}$. Les modalités de la prise en compte ou non de toutes ces forces seront déclinées dans la suite du manuscrit. Ainsi, la présentation générale des forces et moments est respectivement donnée par les relations (2.4) et (2.5).

$$\mathbf{F}_i(t) = \mathbf{F}_{i,h} + \mathbf{F}_{i,g} + \sum_j (\mathbf{F}_{ij,n} + \mathbf{F}_{ij,t} + \mathbf{F}_{ij,v} + \mathbf{F}_{ij,e}) \quad (2.4)$$

Le couple $\mathbf{T}_i(t)$ prend en compte les moments de traînée $\mathbf{T}_{i,h}$, de glissement $\mathbf{T}_{ij,t}$ et le moment de roulement $\mathbf{T}_{ij,r}$.

$$\mathbf{T}_i(t) = \mathbf{T}_{i,h} + \sum_j (\mathbf{T}_{ij,t} + \mathbf{T}_{ij,r}) \quad (2.5)$$

Les équations (2.2) et (2.3) sont résolues pour chaque particule i avec un schéma numérique à un pas (Euler explicite). Ce schéma est basé sur les trois premiers termes du développement en série de Taylor avec une erreur de troncature de $o(\Delta t^3)$. Ce schéma a déjà été appliqué pour des simulations par la méthode des éléments discrets [239–242]. Les positions et les vitesses au pas de temps $t + \Delta t$ sont calculées en utilisant les positions et vitesses au temps t à partir des équations (2.6) et (2.7).

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{F}_{ij}(t)}{m_i} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{F}_{ij}(t)}{m_i} \quad (2.7)$$

Par analogie au mouvement en translation de la particule i , les nouvelles vitesses angulaires sont calculées conformément à la relation ((2.8)).

$$\boldsymbol{\omega}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{\omega}_i(t) + \Delta t \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{M}_{ij}(t)}{I_i} \quad (2.8)$$

Les simulations entreprises ici sont réalisées à l'aide d'un schéma numérique explicite. L'absence d'inversion de matrice, comme dans le cas des schémas implicites, et la modélisation de phénomènes physiques dynamiques comme l'agglomération et la fragmentation sous cisaillement représentent deux raisons essentielles dans son utilisation. En revanche, le pas de temps critique doit être déterminé afin que le schéma numérique utilisé reste stable durant la simulation. Plusieurs méthodes sont envisageables. Pour la modélisation DEM des systèmes particuliers, il est devenu une pratique courante d'utiliser la relation (2.9) pour définir le pas de temps critique.

$$\Delta t_{\text{crit}} = \delta \sqrt{\frac{m}{k_n}} \quad (2.9)$$

où m est la masse des particules et k_n est la raideur normale au contact. Le coefficient sans dimension δ est destiné à réduire la valeur du pas de temps critique Δt_{crit} , suivant que les simulations entreprises sont de type quasi-statiques ou dynamiques. Dans le cas dynamiques, en raison des interpénétrations des particules induites par les sollicitations, δ est choisi proche de 0,1. Cependant, dans le cas des problèmes quasi-statiques, les valeurs de δ sont de l'ordre de 0,8 pour assurer la stabilité du schéma et la convergence des simulations [243]. Le choix définitif de la valeur de δ dépend du type de schéma d'intégration utilisé et du type de problèmes abordés. De ce fait, des simulations préliminaires sont souvent nécessaires. On cherchera dans ce travail à trouver un compromis entre la valeur limitant le temps de simulation et la qualité physique des résultats obtenus. Différentes valeurs de δ ont été utilisées dans la littérature par différents auteurs [161, 244, 245].

D'après l'équation (2.9), le pas de temps Δt utilisé pour la simulation varie avec la taille des particules et les propriétés des matériaux. Toute la difficulté est dans l'estimation de la valeur de k_n . Toutefois des relations basées sur des développements analytiques permettent d'estimer la raideur normale k_n selon que l'on utilise un modèle d'élasticité linéaire ou non linéaire. Pour un modèle de ressort linéaire, [202] a proposé la relation (2.10) pour estimer la raideur normale au contact. Si un modèle non linéaire de Hertz est utilisé comme dans nos simulations, la raideur normale k_n peut être estimée à partir de la relation (2.11) [173, 246].

$$k_n = \pi a_i E \quad (2.10)$$

$$k_n = \frac{4}{3} \bar{E} (\bar{R})^{1/2} \quad (2.11)$$

où a , E , \bar{E} et \bar{R} sont respectivement, le rayon des particules, le module d'Young du matériau, le module d'Young et le rayon effectif des particules en contact.

Le module d'Young pour la simulation est choisi de sorte qu'à l'équilibre, la déformation des particules ne dépasse pas 1% de leur rayon. De cette façon, le module d'Young réel du matériau peut être réduit. Par exemple, pour des particules de Silice de rayon $1\mu\text{m}$, avec un module d'Young réel $E \approx 1 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$, la raideur normale de contact k_n est d'environ $1 \cdot 10^5 \text{N/m}$ pour le modèle linéaire et $k_n \approx 1 \cdot 10^7 \text{N/m}^{3/2}$ pour le modèle non-linéaire de Hertz. Par ailleurs [247] préconise de choisir des raideurs comprises entre $1 \cdot 10^6$ et $1 \cdot 10^7 \text{N/m}$ dans le cas du modèle linéaire pour atteindre des chevauchements comprises entre 0,1 et 1% du diamètre des particules, mais sans justifier pourquoi ceci devrait être le cas. Pour éviter d'avoir des pas de temps trop petits, il est commode de réduire artificiellement le module d'Young réel du matériaux granulaire. De plus, comme nous l'avons souligné dans le chapitre bibliographique, d'après les observations de Eggersdorfer et al. [123], le choix du module d'Young n'a pas de consé-

quence sur les résultats des simulations. Nous avons donc choisi la valeur de $E = 1 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ pour l'ensemble des simulations réalisées dans cette thèse.

2.3.3 Cinématique des particules

Considérons deux particules i et j en contact, de rayons et masses respectives a_i, a_j, m_i, m_j avec le vecteur position de leur centres respectifs \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j , se déplaçant respectivement aux vitesses de translations $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j$ et de rotations $\boldsymbol{\omega}_i$ et $\boldsymbol{\omega}_j$.

La vitesse relative au point de contact est déterminée par l'équation (2.12).

$$\mathbf{V}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j + (a_i \boldsymbol{\omega}_i + a_j \boldsymbol{\omega}_j) \times \mathbf{n}_{ij} \quad (2.12)$$

où \mathbf{n}_{ij} est le vecteur normal unitaire au point de contact, pointant de i vers j et défini selon l'équation (2.13)

$$\mathbf{n}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (2.13)$$

avec $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ leur position relative et $|\mathbf{r}_{ij}|$ la norme du vecteur \mathbf{r}_{ij} . La projection sur la direction normale au contact permet de déterminer la composante normale de la vitesse δ_n entre les particules i et j donnée par l'équation (2.15).

$$\delta_n = (a_i + a_j) - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (2.14)$$

$$\dot{\delta}_n = \mathbf{V}_{ij,n} = \mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} \quad (2.15)$$

De la même manière, la vitesse tangentielle est donnée par l'équation (2.16).

$$\mathbf{V}_{ij,t} = \mathbf{V}_{ij} - \mathbf{V}_{ij,n} \quad (2.16)$$

Le vecteur unitaire tangentiel \mathbf{t}_{ij} , tel que $(\mathbf{n}_{ij}, \mathbf{t}_{ij})$ est orienté positivement, il est défini selon l'équation (2.17).

$$\mathbf{t}_{ij} = \frac{\mathbf{V}_{ij,t}}{|\mathbf{V}_{ij,t}|} \quad (2.17)$$

où $|\mathbf{V}_{ij,t}|$ est la norme du vecteur vitesse tangentielle $\mathbf{V}_{ij,t}$.

2.3.4 Forces volumiques

On considère ici, une particule au sein d'un fluide newtonien et soumise à la force de gravité déjaugée de la poussée d'Archimède. L'expression de cette force est donnée par l'équation (2.18).

$$\mathbf{F}_{i,g} = \frac{4}{3} \pi a_i^3 (\rho_i - \rho_f) \mathbf{g} \quad (2.18)$$

où ρ_f, ρ_i sont respectivement les masses volumiques du fluide et de la particule i de rayon a_i et \mathbf{g} est le vecteur accélération de la pesanteur.

2.3.5 Forces de contact

Élasticité de Hertz et dissipation d'énergie

Lorsque deux solides élastiques linéaires et isotropes dont les surfaces sont régulières rentrent en contact, il y a apparition d'une déformation locale et formation d'une surface de contact. Toute la difficulté du problème réside dans le fait que ni le champ de contrainte, ni l'aire de contact ne sont connus *a priori*. Ce problème, dit du contact de Hertz [248], peut néanmoins être résolu analytiquement pour différentes géométries. Dans le cas de deux corps sphériques élastiques de rayons a_i et a_j , la force normale (répulsive) exercée par une bille sur l'autre s'écrit¹ :

$$\mathbf{F}_{n,e} = -\frac{2}{3}\bar{E}\sqrt{\bar{R}}\delta_n^{3/2}\mathbf{n}_{ij} \quad (2.19)$$

où δ_n est le recouvrement normal (Eq. (2.14)), $\bar{R} = a_i a_j / (a_i + a_j)$ le rayon effectif et \bar{E} est le module d'Young effectif des particules en contact, il est défini par la relation (2.20).

$$\bar{E} = \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (2.20)$$

où ν et E sont respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young des matériaux.

Les assemblages granulaires n'étant pas des systèmes conservatifs, on introduit une seconde composante de la force normale. Cette composante est supposée de type visqueux et s'oppose donc au mouvement relatif normal $\dot{\delta}_n$ de deux sphères en contact. Aucune expression simple fondée physiquement n'étant connue à ce jour, on trouve différentes formules dans la littérature. Nous avons pour notre part choisi d'utiliser l'expression (2.21) [249–251].

$$\mathbf{F}_{n,v} = -\gamma_n \bar{E} (\bar{R} \delta_n)^{1/2} \dot{\delta}_n \mathbf{n}_{ij} \quad (2.21)$$

où γ_n est le coefficient d'amortissement normal.

La composante normale de la force de contact, $\mathbf{F}_{ij,n}$ est la somme de deux contributions (2.22) : une partie élastique non linéaire résolue par la théorie de Hertz (Eq. (2.19)) et une partie visqueuse (Eq. (2.21)) [249, 252].

$$\mathbf{F}_{ij,n} = -\left[\frac{2}{3}\bar{E}\sqrt{\bar{R}}\delta_n^{3/2} + \gamma_n \bar{E} (\bar{R} \delta_n)^{1/2} \dot{\delta}_n \right] \mathbf{n}_{ij} \quad (2.22)$$

Le frottement de Coulomb

Les contacts entre grains sont également susceptibles de transmettre une force tangentielle. Le modèle de Coulomb est sans nul doute le plus fréquemment utilisé pour rendre compte de cette transmission de force tangentielle. Ses trois principales caractéristiques sont les suivantes : la force de frottement $F_{ij,t}$ est proportionnelle à la force normale de contact $F_{ij,n}$ [253, 254] et indépendante de l'aire apparente de contact (ceci résulte de la présence d'aspérités à la surface d'un solide réel), et le coefficient de frottement statique μ_s est indépendant de la vitesse de glissement. La force tangentielle vérifie la relation (2.23).

$$|\mathbf{F}_{ij,t}| \leq \mu_s |\mathbf{F}_{n,e}| \quad (2.23)$$

1. Cette expression est valable en trois dimensions. Pour des problèmes bi-dimensionnel, on peut montrer que la force élastique normale varie linéairement avec δ_n .

La force tangentielle exercée sur la particule i par la particule j est calculée conformément à l'approximation de non-glissement du modèle de Mindlin & Deresiewicz [255, 256]. Ce modèle a été appliqué dans nos précédentes études [207, 208].

$$\mathbf{F}_{ij,t} = -\mu_s |\mathbf{F}_{ij,n}| \left[1 - \left(1 - \frac{\min(|\delta_t|, \delta_{t,\max})}{\delta_{t,\max}} \right)^{3/2} \right] \mathbf{t}_{ij} \quad (2.24)$$

où δ_t est le déplacement tangentiel cumulé entre les instants t_0 et t donné par l'équation (2.26). De ce fait, il permet de tenir compte de l'histoire du chargement et $\delta_{t,\max}$ donné par la relation (2.25), est le déplacement tangentiel maximal définissant le seuil entre les petites et les grandes déformations [256].

$$\delta_{t,\max} = \mu_s \left(\frac{2-\nu}{2(1-\nu)} \right) \delta_n \quad (2.25)$$

$$\delta_t = \int_{t_0}^t \mathbf{V}_{ij,t} dt \quad (2.26)$$

La force tangentielle (2.24) se résume à la loi de Coulomb (Eq. (2.23)) quand $\delta_t \geq \delta_{t,\max}$.

Les forces de contact sont calculées au point de contact plutôt qu'au centre de masse de la particule, elles génèrent un couple entraînant la rotation de la particule. Généralement, ce couple est le résultat de deux contributions asymétriques (contribution de la composante tangentielle et contribution de la composante normale, communément appelé couple de frottement de roulement) [257].

Le couple dû aux forces tangentielles de contact est donné par l'équation (2.27).

$$\mathbf{T}_{ij,t} = a_i \mathbf{n}_{ij} \wedge \mathbf{F}_{ij,t} \quad (2.27)$$

Le problème du roulement et de la résistance au roulement

La résistance au roulement joue un rôle micromécanique important dans les structures cohésives lâches [258, 259], car elle permet la transmission d'efforts par des chaînes de particules, alors dotées d'une raideur en flexion. Toutefois, il n'existe aucun consensus clair sur la définition de la loi de frottement de roulement ou plutôt sur la définition de la vitesse de roulement [260]. Cependant, une loi de frottement de roulement peut être définie de façon analogue à la loi de frottement de Coulomb. La différence porte sur les variables mises en jeu : la force de frottement est remplacée par un couple défini au point de contact et la vitesse de glissement est remplacée par la vitesse de rotation ou la vitesse relative de rotation. Il est à noter que le coefficient de frottement de roulement a la dimension d'une longueur. Il peut être normalisé par une longueur telle que le rayon réduit (effectif) des deux particules. On trouve dans la littérature de nombreux modèles qui présentent chacun leurs avantages et leurs lacunes [261–268].

Nous avons retenu ici le modèle (2.28) très répandu, proposé par Zhou et al. [264] adapté de celui de Beer & Johnson [261] en raison de sa simplicité pour prendre en compte le couple de frottement de roulement entre deux particules i et j . Le moment et la résistance au roulement s'opposent à la rotation de la particule i et le coefficient frottement de roulement est indépendant de la vitesse angulaire.

$$\mathbf{T}_{ij,r} = -\mu_r a_i |\mathbf{F}_{ij,n}| \frac{\boldsymbol{\omega}_i}{|\boldsymbol{\omega}_i|} \quad (2.28)$$

où μ_r est le coefficient de frottement de roulement.

Il faut noter que le contact effectif entre particules n'est présent que dans le cas où $\delta_n > 0$ et les forces et moments développés sont décrits respectivement par les équations (2.22), (2.24) et (2.27), (2.28). L'absence de contact effectif se traduit par $\delta_n < 0$ et, dans ces conditions, les forces de contact sont mises à zéro.

2.3.6 Forces attractives de van der Waals

Les forces de van der Waals sont calculées selon l'approximation de Hamaker [38, 58, 214] qui considère que les interactions sont purement additives. Dans cette équation, la constante de Hamaker est le seul paramètre inconnu. Les valeurs utilisées dans cette thèse sont celles rapportées par Bergström [67] déterminées selon la théorie de Lifshitz et seront présentées au fur et à mesure de leur utilisation dans les chapitres 4 et 5 consacrés à la présentation des résultats.

Pour deux particules sphériques i et j , de rayon respectif a_i et a_j , séparées par une distance h , les forces de van der Waals sont données par l'équation (2.29) [38, 58, 79].

$$\mathbf{F}_{ij,v} = -\frac{A_H}{6} \times \frac{64a_i^3 a_j^3 (h + a_i + a_j)}{(h^2 + 2a_i h + 2a_j h)^2 (h^2 + 2a_i h + 2a_j h + 4a_i a_j)^2} \mathbf{n}_{ij} \quad (2.29)$$

où A_H est la constante de Hamaker qui permet de prendre en compte la nature minéralogique des particules i et j en interaction et le milieu k dans lequel elles interagissent, ici l'eau. Selon la théorie de Lifshitz, A_H est positive pour deux particules de même nature minéralogique, dans ce cas, les interactions de van der Waals sont toujours attractives [38]. Pour des distances de séparation petites devant la taille des particules, l'équation (2.29) peut être simplifiée selon la relation (2.30).

$$\mathbf{F}_{ij,v} = -\frac{A_H \bar{R}}{6\delta_n^2} \mathbf{n}_{ij} \quad (2.30)$$

On remarque à travers l'équation (2.30) que les forces de van der Waals présentent des singularités pour de très faibles distances de séparation. Cependant, il y a une distance minimale à laquelle les particules peuvent s'approcher l'une de l'autre. Israelachvili [38] et Hiemenz [269] préconisent que celle-ci soit prise égale à 0,2 nm dans le cas d'objets parfaitement lisses, d'autres valeurs peuvent être trouvées dans la littérature [67, 162, 270]. Pour des matériaux réels, les surfaces des particules ne sont jamais parfaitement lisses et présentent des aspérités. Dans la plupart de nos simulations, une distance minimale $h_{\min} = 0,4 \text{ nm}$ a été choisie conformément aux études précédentes sur l'agglomération disponibles dans la littérature [123, 202, 271]. Pour les distances de séparation inférieures à h_{\min} , la force de van der Waals est plafonnée à sa valeur maximale.

2.3.7 Forces de répulsion électrostatique

L'énergie de répulsion électrostatique (répulsion due au recouvrement des doubles couches des particules en interaction) dans le cas particulier de deux particules sphériques est prise en compte dans le code de calcul selon le modèle (1.26) présenté dans le chapitre 1, section 1.4.2. Par dérivation de l'équation (1.26) on en déduit l'équation (2.31).

$$\mathbf{F}_{ij,e} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r\kappa\zeta\bar{R} \left(\frac{e^{-\kappa h}}{1 + e^{-\kappa h}} \right) \mathbf{n}_{ij} \quad (2.31)$$

Il est supposé ici que les particules i et j ont les mêmes propriétés de surface (potentiels de surface, $\psi_i = \psi_j \approx \zeta$). Rappelons que le paramètre de Debye-Hückel (κ) et la force ionique de la suspension (I) sont données par la relation (2.32).

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A I}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2}, \text{ avec } I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (2.32)$$

où N_A , e , k_B , T , ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement le nombre d'Avogadro, la charge d'un électron, la constante de Boltzmann, la température absolue, les constantes diélectriques du vide et relative du milieu, C_i et z_i sont respectivement la concentration et la valence de l'ion i en solution.

2.3.8 Forces et moment hydrodynamiques

Dans cette thèse, nous faisons un traitement simplifié des forces hydrodynamiques pour évaluer la force d'interaction fluide-particule $\mathbf{F}_{i,h}$. En effet, nous utilisons l'approximation de drainage libre où chaque particule subit la force de traînée de Stokes comme si aucune autre particule était présente dans l'écoulement (écoulement non perturbé). Dans le cas d'une particule sphérique en mouvement dans un fluide newtonien en écoulement laminaire, $\mathbf{F}_{i,h}$ est donnée par la force de traînée hydrodynamique conformément à l'équation (2.33) [272, 273]. Malgré la simplicité de ce modèle, de nombreux auteurs ont montré son efficacité à produire des résultats réalistes notamment dans le cadre des études sur l'agglomération ou la fragmentation [203, 210]. Cette relation n'est valable que pour les écoulements à faible nombre de Reynolds et les suspensions fortement diluées [2].

$$\mathbf{F}_{i,h} = -6\pi a_i \eta (\mathbf{V}_i - \mathbf{E} \cdot (\mathbf{r}_i - 0.5H)) \quad (2.33)$$

où η est la viscosité dynamique du fluide qui est considérée constante dans toutes nos simulations, \mathbf{E} est le tenseur gradient de vitesse du champ d'écoulement du fluide (Fig. 3.1) et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué.

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

La contrainte de cisaillement est définie comme le produit entre la viscosité dynamique du fluide η et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Dans ce travail, le champ d'écoulement est défini comme un cisaillement simple avec un gradient de vitesse dans la direction y .

Un des inconvénients de la force de traînée de Stokes est qu'elle ne produit pas de couple sur la particule comme elle agit à travers son centre de masse, elle ne peut donc pas prédire la rotation d'une particule dans un écoulement de cisaillement et, surtout, la décélération de la vitesse de rotation d'une particule dans un milieu stagnant. Pour pallier à ce manque, des expressions analytiques pour le couple $\mathbf{T}_{i,h}$ sur une particule en fonction de la vorticit   $\mathbf{\Omega}$ de l'écoulement existent, nous avons, dans le cadre de ce travail, impl  ment   la relation (2.35) [274].

$$\mathbf{T}_{i,h} = -8\pi a_i^3 \eta (\boldsymbol{\omega}_i - \boldsymbol{\Omega}) \quad (2.35)$$

avec

$$\boldsymbol{\Omega} = \left(0 \quad 0 \quad -\frac{\dot{\gamma}}{2} \right)^T \quad (2.36)$$

où T est la transposée.

Dans ce travail, au lieu de simuler le couplage fort entre les particules et le fluide, nous avons considéré une approximation de drainage libre qui conduit à considérer le champ d'écoulement macroscopique non perturbé à la position de la particule par la présence des particules voisines [103, 198–200, 275, 276]. Cette approximation est bonne pour des concentrations en particules faibles (<1%) [103].

2.4 Validation du modèle sur des matériaux granulaires secs

2.4.1 Introduction

Le modèle discret étant présenté, on cherche à présent à le valider en réalisant des essais expérimentaux et numériques sur la compacité des empilements granulaires secs. L'intérêt est que, d'une part les essais à réaliser sont simples à mettre en oeuvre et d'autre part que les données numériques et expérimentales sur la compacité des milieux granulaires secs sont nombreuses dans la littérature pour permettre une réelle confrontation. Dans la première partie, une série de dix essais expérimentaux et numériques est réalisée sur des billes de verre grossières après leur caractérisation dimensionnelle et morphologique puis les résultats comparés. Enfin dans la dernière partie de la validation du modèle, une expérimentation numérique est menée sur neuf empilements granulaires secs et fins afin de mettre en évidence le rôle joué par les forces de surface. Nos résultats numériques sont comparés avec les données numériques et expérimentales disponibles dans la littérature.

2.4.2 Mesures expérimentales de la compacité d'un empilement de billes de verre par dépôt sous gravité

Caractérisation des matériaux : taille, distribution et morphologie

Afin de valider le code de calcul développé, des essais de compacité sur des billes de verre monodisperses ont été réalisés. Une caractérisation morphologique et dimensionnelle sur chacun des échantillons ont été réalisées à l'aide d'une loupe binoculaire. Les billes de verre sont de diamètre 2 et 3 mm. La figure 2.4 montre un exemple de photographie sur laquelle sont réalisées la mesure de tailles et sur laquelle on peut observer visuellement que les billes de verre sont quasiment sphériques et présentent une surface lisse.

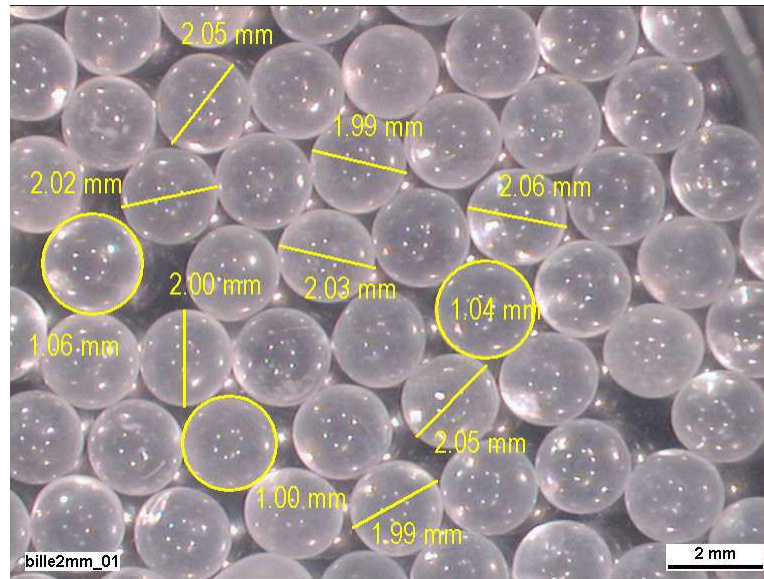


Figure 2.4 – Observations à la binoculaire pour caractériser la taille et la morphologie des grains, cas des grains de rayon 2 mm.

Matériels et protocole expérimental

La mesure de compacité réalisée est très simple et facile à mettre en oeuvre, il s'agit d'un déversement de billes sous gravité, ne nécessitant que très peu de moyens matériels :

- ▶ un dispositif stable, gradué et réglable en hauteur afin de fixer la hauteur de chute, H_C des grains,
- ▶ un entonnoir en plastique avec une ouverture de 2 cm de diamètre et muni d'un bouchon en plastique,
- ▶ un container en plastique de dimensions $L \times l \times H = 58,5 \times 36,5 \times 30$ (en cm),
- ▶ une balance électronique avec une précision de 1/10 de grammes et une chope en fonte d'un litre de volume.

Le protocole expérimental est le suivant :

L'entonnoir est positionné sur le bras du dispositif réglable, à une hauteur de chute souhaitée. La chope est placée dans le container, afin de récupérer le matériau excédentaire. La chope est elle-même placée à la verticale de l'entonnoir en veillant à ce que le centre de chope et l'ouverture de l'entonnoir soient bien alignés. L'entonnoir est obstrué grâce au bouchon en plastique et rempli de billes de verre jusqu'au repère placé sur l'entonnoir afin de toujours respecter à peu près la même quantité de matériaux d'un essai à un autre. D'autre part, ce repère correspond à la quantité minimale de matériaux nécessaire pour réaliser un essai. Le bouchon est ensuite enlevé de l'entonnoir pour amorcer l'écoulement du matériau. La chope est arasée puis pesée. Pour chaque essai, la compacité de l'empilement de billes de verre est calculée à partir de la définition (2.37).

$$\phi = \frac{V_s}{V_t}, \text{ avec } V_s = \frac{m_s}{\rho_s} \quad (2.37)$$

où V_s , V_t , m_s et $\rho_s = 2,5 \text{ g/cm}^3$ sont respectivement, le volume solide total, le volume total de l'échantillon (parfaitement connu), la masse totale du matériau solide et la masse volumique

du matériau. Nos essais ont été répétés 10 fois par classe granulaire. La compacité retenue est une moyenne sur les 10 essais. Ces essais ont été réalisés sur des billes de verre de 2 et 3 mm.

Résultats et discussions

Des essais préliminaires ont montré une influence de la hauteur de chute sur la compacité. De plus, les limites du dispositif de réglage n'ont pas permis d'étudier les hauteurs de chute en dessous de $H_c/D = 200$. Pour les hauteurs de chute testées, ce paramètre a une influence faible. Les résultats obtenus pour ces billes sont représentés graphiquement sur la figure 2.5. Ils ont été obtenus à une hauteur de chute, $H_c/D = 200$.

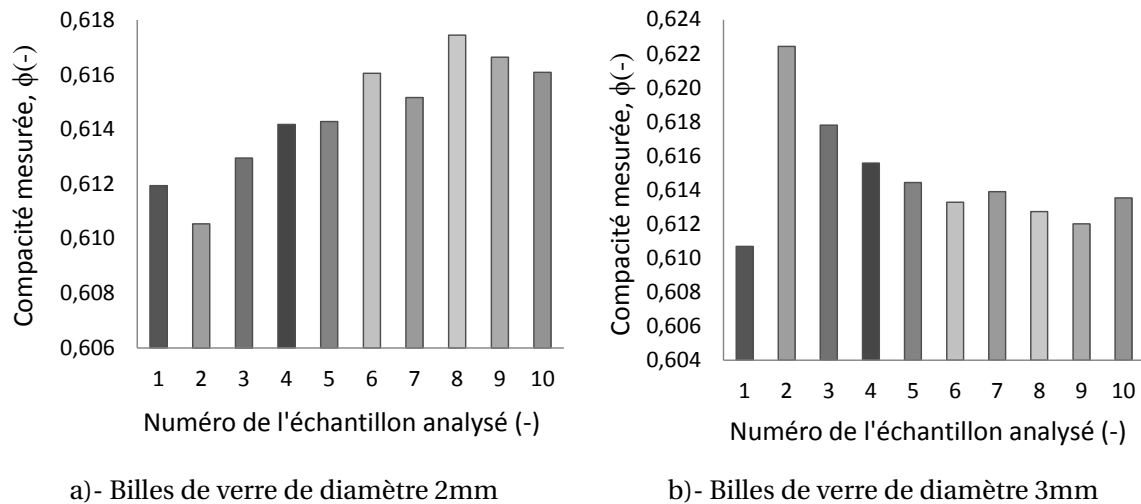


Figure 2.5 – Résultats des essais de mesure de la compacité d'empilements granulaires sur matériaux modèles (billes de verre) de diamètre 2 et 3mm.

Nous trouvons donc une compacité $\phi = 0,614 \pm 0,003$ pour les deux tailles de particules. L'écrat-type est de 0,002 pour les billes de 2 mm et de 0,003 pour les billes de 3 mm. Ceci nous permet de définir l'intervalle de confiance à $\phi \pm 0,003$ pour la comparaison avec les résultats des simulations numériques qui sont présentées dans la section 2.4.4.

2.4.3 Construction des empilements virtuels, technique de calcul de la compacité et adimensionnement des grandeurs physiques

Nous présentons très rapidement la technique de construction des empilements granulaires virtuels. Ensuite, nous décrivons le principe de calcul de la compacité virtuelle de nos empilements et enfin, un adimensionnement de certaines grandeurs physiques est proposé pour l'interprétation des résultats.

Génération d'un gaz granulaire par RSA

Un gaz granulaire est initialement généré à l'aide d'un algorithme de génération séquentielle dite RSA (Random Sequential Adsorption) [277–279]. Le principe de cet algorithme consiste à placer aléatoirement des sphères une à une dans une cellule de simulation sans que ces dernières s'interpénètrent. Dans ce but, les coordonnées cartésiennes de la sphère que l'on cherche à placer sont tirées aléatoirement. La seconde étape consiste à vérifier que la particule sphérique placée ne se chevauche pas avec la particule voisine, si tel est le cas, le tirage de la position est recommencé. La procédure prend fin lorsqu'aucune sphère supplémentaire ne peut être placée (la limite de compacité maximale permise par l'algorithme² est atteint)

2. Dans toutes nos simulations, cet algorithme a été utilisé uniquement pour placer des sphères dans leur position initiale.

ou quand la compacité souhaitée a été atteinte. Les valeurs de compacité obtenues par cet algorithme ne sont pas très élevées, la compacité maximale est de 0,38 à trois dimensions et de 0,547 à deux dimensions.

L'algorithme utilisé pour générer les coordonnées tridimensionnelles des particules de nos empilements granulaires est une méthode aléatoire ou plus précisément pseudo-aléatoire [237], et nécessite le choix d'une graine génératrice. Les nombres pseudo-aléatoires générés par cet algorithme connu sous le nom de RAN1, sont des réels compris entre 0,0 et 1,0. Nous avons étudié l'influence du choix de ce nombre entier sur la compacité de nos empilements afin de cerner la variabilité de la méthode d'empilement. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 2.2.

Description des zones de calcul de la compacité des empilements

La figure 2.6 montre une schématisation des zones de calcul de la compacité dans les simulations que nous avons réalisées et dont les résultats sont présentés et discutés ci-dessous (section 2.4.4).

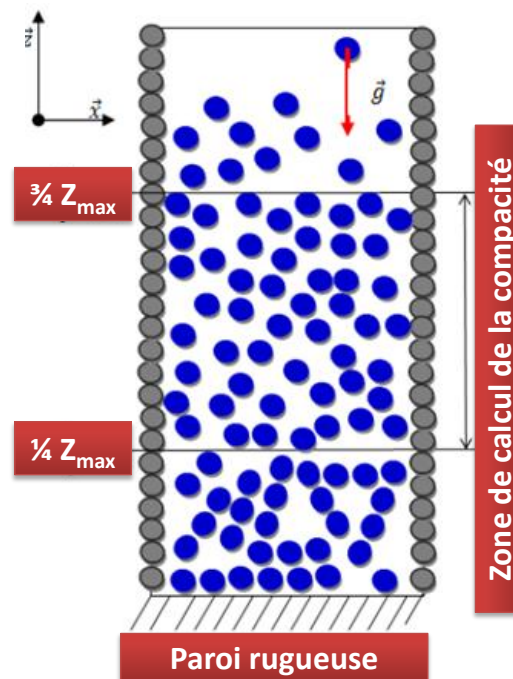


Figure 2.6 – Définition de la zone de calcul de la compacité des empilements granulaires. Les petits grains grisés matérialisent les conditions aux limites périodiques qui sont appliquées sur les parois latérales de la cellule de simulations.

Toutes les dimensions sont exprimées en diamètre de particule. La compacité est calculée dans la zone comprise entre $\frac{1}{4} Z_{\max}$ et $\frac{3}{4} Z_{\max}$, Z_{\max} étant la hauteur du grain situé à la plus grande altitude. La hauteur Z_{\max} est actualisée à chaque pas de temps. Ce procédé nous permet ainsi de calculer la compacité dans une zone non affectée par les effets de bords. En effet, pour limiter le nombre de grains et ne pas avoir à modéliser le conteneur en totalité, on utilise des conditions aux limites latérales périodiques qui permettent de s'affranchir des effets de bords latéraux et on calcule la compacité dans la zone centrale. Ensuite, la compacité obtenue peut être comparée aux compacités expérimentales car la taille des billes utilisées

expérimentalement était suffisamment petite devant les dimensions du conteneur pour pouvoir négliger les effets de bords.

Adimensionnement du temps physique et de la vitesse des grains

Pour étudier le procédé de dépôt gravitaire en fonction du temps des matériaux granulaires composant l'empilement, nous introduisons le temps adimensionnel t^* défini par la relation (2.38).

$$t^* = \frac{t_{\text{phy}}}{t_{\text{chu}}} = t_{\text{phy}} / \left(\frac{2d}{g} \right)^{1/2} \quad (2.38)$$

où t_{phy} est le temps physique de simulation, t_{chu} le temps caractéristique de chute ou temps de sédimentation, c'est-à-dire le temps nécessaire pour chuter d'une taille de particule sous l'action de son poids propre, g est l'accélération de pesanteur et d le diamètre de la particule.

De même, la vitesse moyenne de chute des particules U_{chu} est adimensionnée par rapport à la vitesse nécessaire pour parcourir un diamètre de particule conformément à la relation (2.39).

$$V^* = \frac{\langle V \rangle}{U_{\text{chu}}} = \frac{\langle V \rangle}{(2gd)^{1/2}} \quad (2.39)$$

où V^* est la vitesse moyenne adimensionnée, $\langle V \rangle$ est la vitesse moyenne de chute des particules.

2.4.4 Résultats et discussions

Cas des milieux grossiers

Les simulations réalisées sur les matériaux grossiers visent un objectif : comparer les simulations avec les expériences réalisées au laboratoire afin de montrer les capacités du modèle à prédire la compacité des empilements granulaires grossiers. Nous souhaitons étudier la répétabilité de l'expérience numérique comme nous l'avons fait pour les essais de laboratoire, en partant à chaque fois d'un système initial différent en changeant la graine du générateur de nombres pseudo-aléatoires. De ce fait, la variabilité des résultats est étudiée afin de définir un intervalle confiance.

Tableau 2.1 – Paramètres micro-mécaniques utilisés pour la simulation de la sédimentation des particules grossières dans l'air.

Paramètres	Valeur	Unité
Nombre de particules	2579	-
Compacité initiale ϕ_0	0,20	-
Densité particule, ρ_s	2500	kg/m ³
Module d'Young E	$1,0 \times 10^7$	N/m ²
Coefficient de Poisson ν	0,29	-
Coefficient de frottement de glissement μ	0,3	-
Coefficient de frottement de roulement μ_r	0,002	-
Coefficient de d'amortissement normal γ_n	0,05	-
Coefficient de d'amortissement tangentiel c_t	0,05	-

Le tableau 2.1 réuni les paramètres micro-mécaniques et numériques utilisés dans les simulations des empilements de billes de verre de diamètre 2 mm. La résistance de l'air est négligée, les forces de van der Waals, de répulsion électrostatique et hydrodynamiques ne sont pas prises en compte. Les forces considérées sont : le poids propre non déjaugé (Eq. (2.3.4)), les forces normales et tangentielles de contact (respectivement, les modèles (2.22) et (2.24)). A l'état initial, les particules sont placées aléatoirement sans vitesse initiale dans une boîte de dimensions $(15D \times 15D \times 30D)$ conformément à l'algorithme de génération des particules précédemment décrit. L'empilement initial contient 2579 particules sphériques de taille 2mm, la compacité initiale est de $\phi_0 = 0,20$. Les particules commencent à sédimenter sous l'effet de la gravité jusqu'à ce que les forces de contacts soient mobilisées. Le calcul est arrêté lorsque l'équilibre du système est atteint (lorsque les vitesses de toutes les particules sont quasi-nulles).

La figure 2.7 montre l'évolution de la compacité, ϕ et de la vitesse moyenne de sédimentation des particules en fonction du temps adimensionnel, t^* .

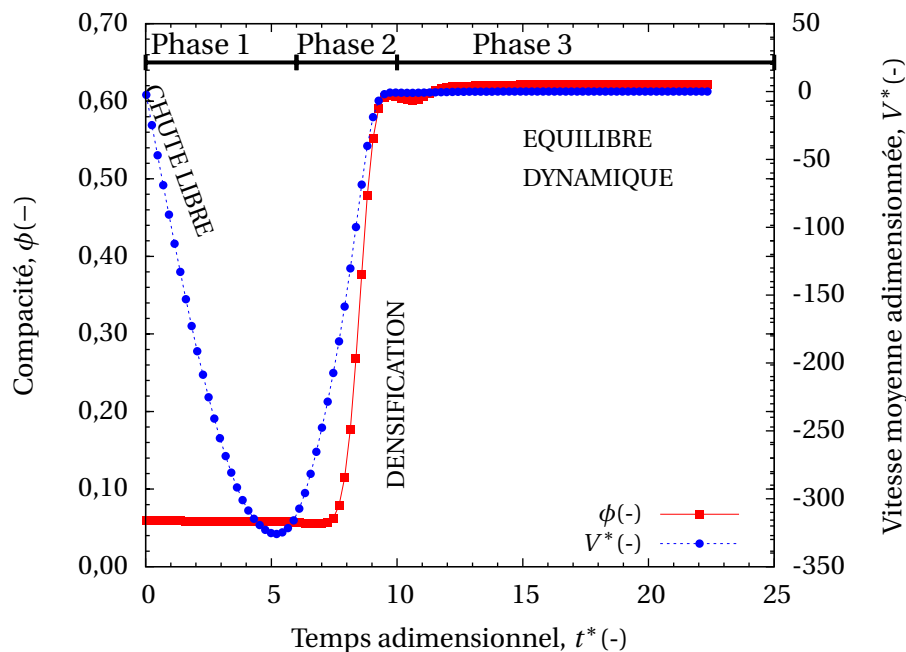


Figure 2.7 – Exemple de densification d'un empilement granulaire mono-disperse ($d = 1000\mu\text{m}$) à partir d'un essai numérique de dépôt gravitaire. La compacité est tracée en fonction du temps adimensionnel t^* .

Cette courbe décrit la cinétique de densification d'un empilement granulaire mono-disperse sous l'effet de gravité et de la vitesse moyenne de chute de particules. On identifie sur cette figure trois zones bien distinctes qui correspondent respectivement à la chute libre des particules, à l'étape de densification et à l'état stationnaire. On peut voir qu'initialement, toutes les particules ont une vitesse nulle et la compacité correspondante à l'empilement initial est égale à 0,06. Lorsque les particules sont lâchées à une hauteur de $90D$, compte tenu du fait que les particules sont très éloignées les unes des autres, les seules forces réellement actives sont les forces induites par le poids propre des particules (gravité). Cette absence de choc entre particules ou entre particules et paroi fait qu'il n'y a aucune force ou moment d'interactions entre particules. De ce fait, toutes les particules chutent à la même vitesse jusqu'à ce

que les premières particules entrent en contact avec la paroi inférieure. Cette phase de chute libre dure jusqu'à environ sept fois et demi le temps adimensionnel ($t^* \approx 7,5$). Pendant toute cette phase, la compacité de l'empilement dans la zone où elle est calculée ($\frac{1}{4}Z_{\max}$ et $\frac{3}{4}Z_{\max}$) ne varie pratiquement pas, sa valeur reste proche de sa valeur initiale, ce temps correspond au temps nécessaire pour empiler environ huit couches de particules.

Après cette phase de chute libre, les contacts particule-particule ou particule-paroi se multiplient, modifiant la trajectoire des particules. Il y a de ce fait des restructurations et un processus de densification du milieu se met en marche entraînant une diminution de la vitesse moyenne de sédimentation, $\langle V \rangle$ (en valeur absolue). La densification se poursuit jusqu'à environ $t^* \approx 10$, la vitesse moyenne adimensionnée, V^* des particules se réduit considérablement et tend vers des valeurs nulles. C'est donc le début de la phase stationnaire. La valeur de compacité qui nous intéresse pour toutes nos simulations de validation du modèle est bien celle obtenue à l'état d'équilibre. Une dizaine de temps adimensionnel est nécessaire pour atteindre l'état quasi-stationnaire, soit un temps physique $t = 10(2d/g)^{1/2} \approx 0,14s$ avec des particules millimétriques ($d = 1000\mu m$). Cependant si l'on souhaite des configurations plus stables, les simulations peuvent être poursuivies jusqu'à une valeur supérieure à dix fois le temps adimensionnel ($t^* > 10$).

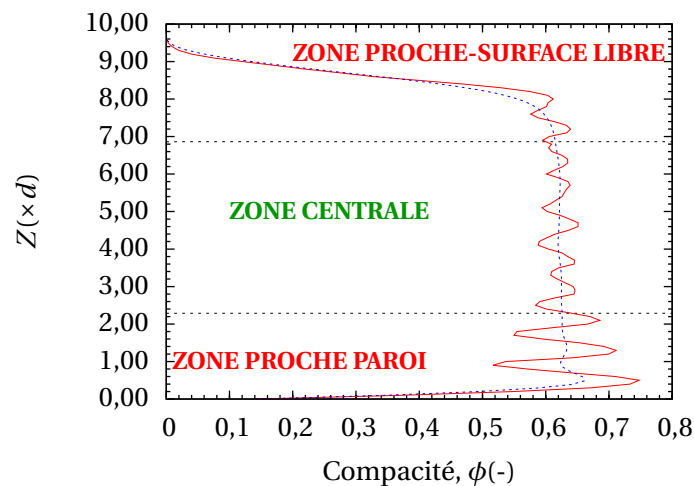


Figure 2.8 – Exemple de profil de variation de la compacité d'un empilement granulaire mono-disperse ($d = 1000\mu m$) à partir d'un essai numérique de dépôt gravitaire. La compacité est tracée en fonction de la cote Z .

Dans cette phase d'équilibre, nous regardons ce qu'il se passe dans toute la profondeur de la cellule de simulation en traçant sur la figure 2.8, le profil de compacité ϕ en fonction de la cote Z . Nous avons fait apparaître sur la figure les trois zones à savoir, la zone « proche paroi » ($0 \leq Z < \frac{1}{4}Z_{\max}$), la zone « centrale » ($\frac{1}{4}Z_{\max} \leq Z \leq \frac{3}{4}Z_{\max}$) et la zone « supérieure ou proche-surface libre » ($Z > \frac{3}{4}Z_{\max}$). On note l'existence d'importantes fluctuations dans la zone proche paroi en raison des effets de la paroi inférieure. Ces effets de paroi conduisent à une réduction de la compacité à l'approche de la paroi, qui se retrouve également à la surface libre. L'apparition d'un ordre vers la paroi inférieure qui est responsable des fluctuations. Cependant, dans la zone centrale où est évaluée la compacité retenue, les fluctuations sont moins importantes. La valeur de compacité à retenir est une moyenne dans la zone centrale, ainsi, pour cet exemple, la compacité est évaluée à $\phi = 0,622 \pm 0,01$ pour $d = 1000\mu m$ avec

une hauteur $Z = 9,15D$ à l'état d'équilibre.

Nous présentons dans le tableau 2.2 les résultats des simulations sur l'influence de la répétabilité de l'expérience numérique sur la compacité de nos empilements à l'état stationnaire.

Tableau 2.2 – Répétabilité de l'expérience numérique sur les valeurs de compacité obtenues à l'état d'équilibre.

Simulations	SED1	SED2	SED3	SED4	SED5	SED6	SED7	SED8	SED9	SED10
$\phi(-)$	0,617	0,616	0,616	0,618	0,616	0,617	0,613	0,620	0,618	0,615

Les résultats traduisent bien le caractère aléatoire car les valeurs obtenues dépendent du système initial. L'expérimentation numérique a été menée dans les conditions rigoureusement identiques, la graine est l'unique variable. Sur dix graines étudiées, la valeur de la fraction volumique varie de 0,615 à 0,620. La valeur moyenne calculée sur dix échantillons est égale à $\phi = 0,617$ avec un écart-type de $\pm 0,002$. Les simulations discrètes donnent une valeur moyenne de compacité de $\phi = 0,617 \pm 0,002$ et les essais de laboratoire donnent une valeur moyenne de $\phi = 0,614 \pm 0,003$. L'erreur absolue entre les mesures expérimentales et l'expérimentation numérique est d'environ $\Delta\phi = 3 \times 10^{-3}$. La valeur de $\phi = 0,617 \pm 0,002$ est donc acceptable. Il y a une bonne corrélation entre les expériences numériques et expérimentales.

La figure 2.9 montre un exemple de l'évolution au cours du temps du processus de sédimentation de billes de verre de diamètre 2 mm dans l'air. Ici la hauteur de sédimentation est environ égale à $10D$ pour une compacité finale à l'équilibre de 0,612 (Fig. 2.9).

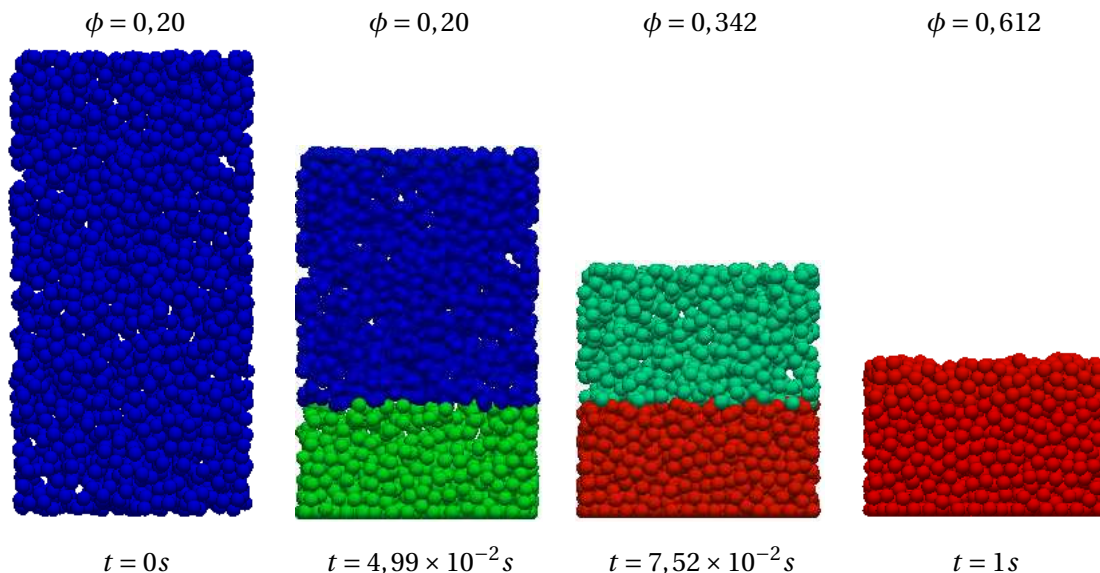


Figure 2.9 – Evolution temporelle de la microstructure.

Cas de fines particules

Dans cette partie, nous cherchons à valider les forces de van der Waals qui ont été implémentées dans le code en comparant nos résultats à ceux de la littérature. Les simulations

sont réalisées dans une cellule 3D de dimensions rectangulaires $10d \times 10D \times 90d$ où d est le diamètre de la particule. La compacité initiale est fixée à $\phi_0 = 0,06$ — le choix de la compacité initiale est arbitraire et n'a aucune repercussion sur la compacité à l'équilibre compte-tenu du fait que la durée de simulation est suffisamment longue pour permettre aux particules de se réarranger. Cette constatation a également été soulignée dans la littérature comme le montre par exemple les travaux de [162]. Le nombre de particules dans les neuf simulations est fixé à 1024. Toutes les forces sont prises en compte à l'exception des forces de répulsion électrostatique et hydrodynamiques.

Le tableau 2.3 regroupe les paramètres micro-mécaniques, physico-chimiques et numériques utilisés dans les simulations sur empilements de fines particules.

Tableau 2.3 – Paramètres micro-mécaniques et physico-chimiques pour la simulation de la sédimentation des particules fines dans l'air. Les paramètres micro-mécaniques sont issus de l'article de Yang et ses collègues [162]

Paramètres	Valeur	Unité
Nombre des particules	1024	-
Taille des particules	1-1000	μm
Compacité initiale ϕ_0	0,06	-
Densité particule, ρ_s	2500	kg/m^3
Module d'Young E	$1,0 \times 10^7$	N/m^2
Coefficient de Poisson ν	0,29	-
Coefficient de frottement de glissement μ	0,3	-
Coefficient de frottement de roulement μ_r	2×10^{-3}	-
Coefficient de d'amortissement normal γ_n	2×10^{-5}	-
Constante de Hamker A_H	$6,5 \times 10^{-20}$	J
Distance minimale h_{min}	1	nm
Pas de temps Δt	$1 \times 10^{-10} - 7 \times 10^{-7}$	s

Les études sont menées sur neuf tailles de particules (1;2;5;10;20;50;100;200 et $1000\mu\text{m}$). La prise en compte des forces de Van der Waals nécessite d'autres paramètres comme la constante de Hamaker non retardée A_H dépendant de la nature du matériau et du milieu dans lequel les interactions de van der Waals sont calculées. Ainsi, pour le verre dans l'air, elle est égale à $6,5 \cdot 10^{-20}\text{J}$ [67]. La distance minimale de séparation h_{min} a été choisie égale à 1 nm. La plage des diamètres étudiée va de 1 à $1000\mu\text{m}$. Les procédures de simulations décrites pour des particules grossières restent inchangées.

La figure 2.10 montre la variation de la compacité en fonction de la taille des particules avec et sans prise en compte des forces de van der Waals, pour différentes valeurs du pas de temps.

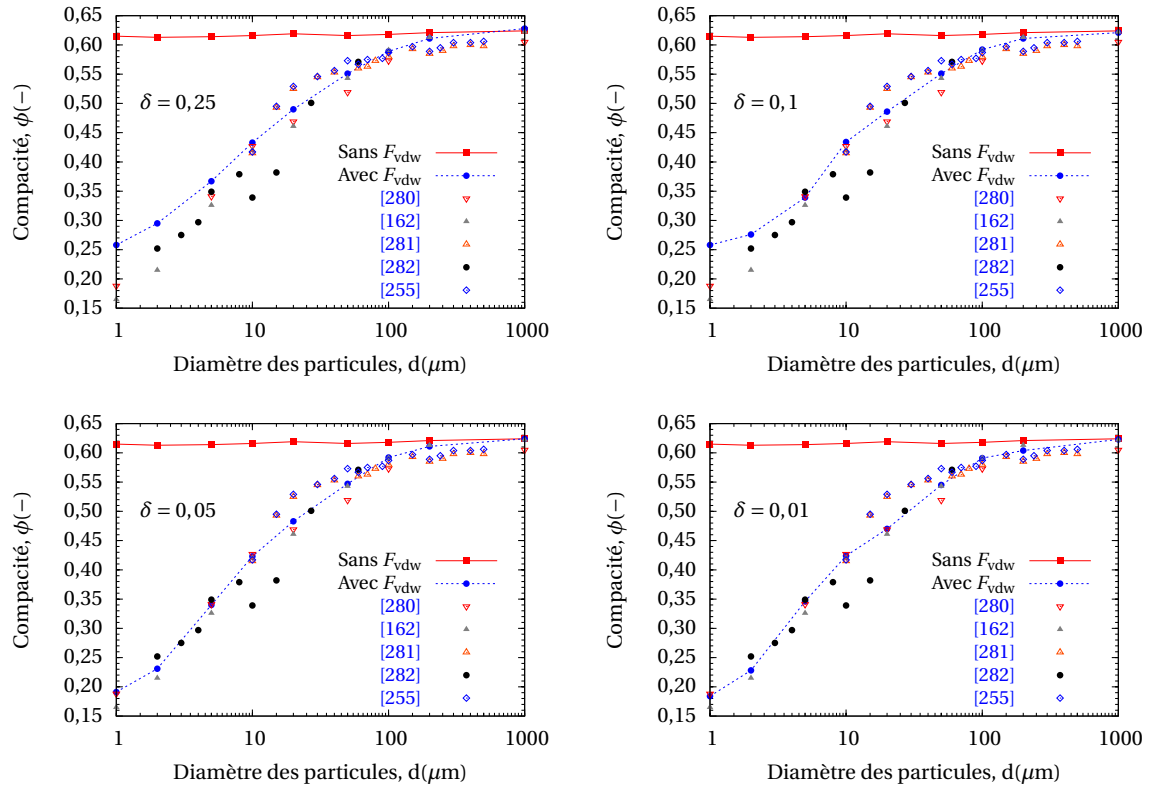


Figure 2.10 – Influence des forces physico-chimiques attractives (Van der Waals), du pas de temps de simulation et de la taille des particules sur la compacité des mélanges granulaires fins. Comparaison avec les résultats expérimentaux et numériques de la littérature.

L'impact du pas de temps est examiné à travers la variation du pré-facteur δ de la relation (2.9) établissant la valeur du pas de temps critique, garant de la bonne stabilité des simulations et de la validité des résultats (voir section 2.3.2). Les résultats de nos simulations discrètes sont comparés avec ceux de la littérature rapportés par plusieurs auteurs [162, 255, 280–282]. Les résultats des courbes de la figure 2.10 mettent en évidence l'influence des forces de surfaces de type van der Waals sur la compacité des empilements granulaires. Il est clairement montré que ces forces peuvent être négligées pour des particules de diamètre, d , supérieur à $100 \mu\text{m}$ alors qu'en deçà, l'incidence sur la prédiction des résultats est significative. Les valeurs de compacité obtenues lorsque les forces de surfaces sont négligées varient très peu, il y a dans ce cas une quasi-indépendance de la compacité à la taille des particules de l'empilement granulaire. Lorsque les forces de cohésion de van der Waals sont prises en compte, il y a une dépendance de la compacité à la taille des particules. La compacité augmente avec le diamètre des particules jusqu'à atteindre des valeurs constantes lorsque la taille des particules croît à l'infini. Au delà de $d = 100 \mu\text{m}$, les variations sur la compacité sont négligeables, par conséquent, les forces de surfaces de type van der Waals peuvent simplement être négligées sans conséquence majeure sur la physique des résultats. Pour des valeurs de $d < 100 \mu\text{m}$, la diminution de la compacité avec la diminution de la taille des particules est probablement due à la formation des structures poreuses (regroupement des particules en un unique agglomérat), laissant des vides qui ne peuvent être comblés (Fig. 2.11). Nos résultats concordent avec les mesures expérimentales d'autres équipes de recherche [255, 281, 282] et avec les résultats issus des simulations numériques discrètes [162, 280].

Par ailleurs, les courbes de la figure 2.10 montrent également l'influence du pas de temps sur les valeurs de compacité à l'équilibre. On constate que l'on se rapproche des résultats expérimentaux [255, 281, 282] et numériques de référence [162, 280] lorsque $\delta \rightarrow 0$. On voit qu'à partir de $\delta = 0,05$ les résultats obtenus sont satisfaisants, le raffinement en deçà de $\delta = 0,05$ n'améliore pas significativement les résultats par contre le temps de calcul lui, augmente.

Sur la figure 2.11 on présente l'évolution temporelle de la microstructure, chaque image correspond à un temps de simulation donné.

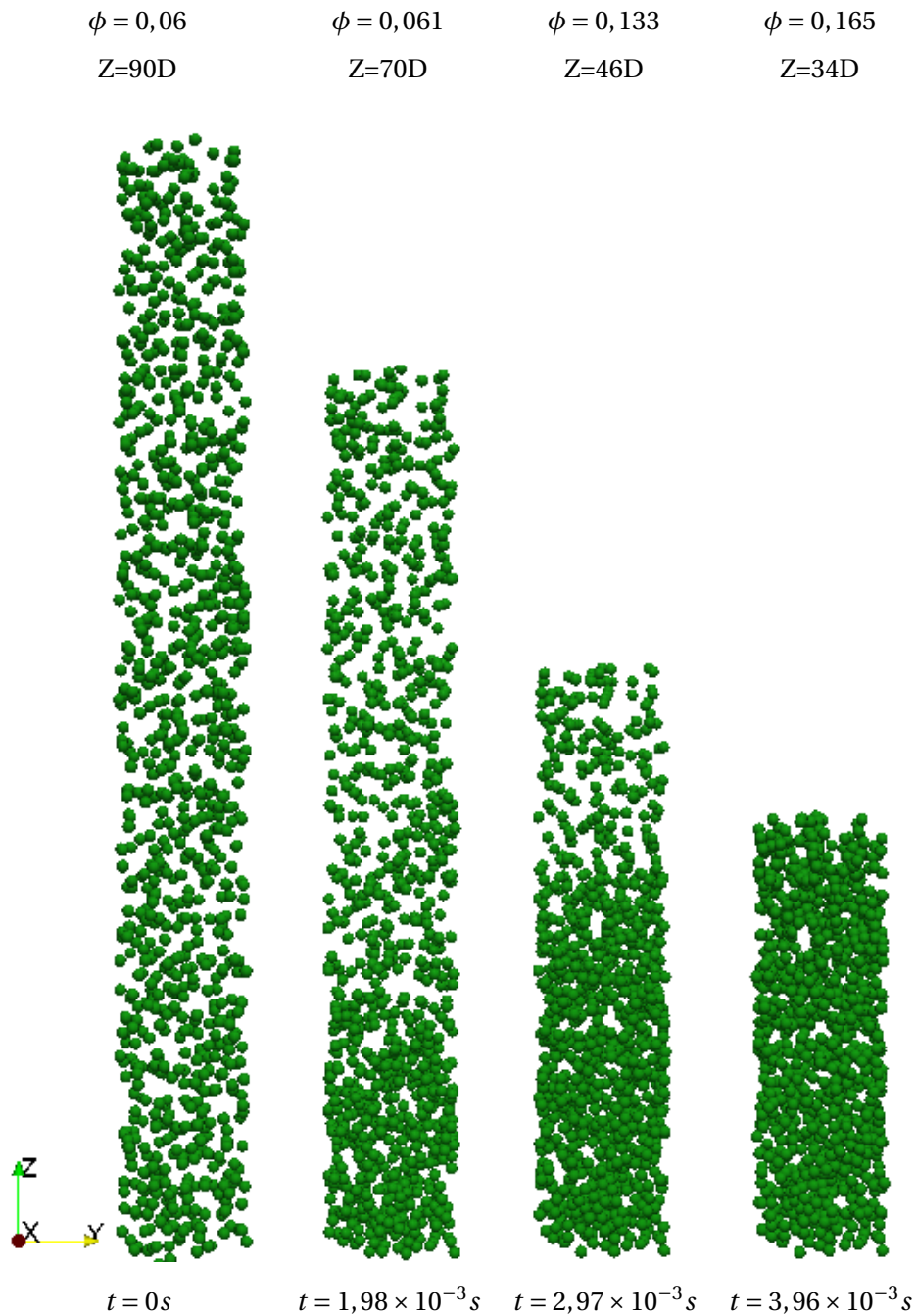


Figure 2.11 – Evolution temporelle de la microstructure-processus de sédimentation d'une poudre de taille $1\mu\text{m}$ sédimentant dans l'air.

2.5 Bilan

Nous avons retenu la méthode des éléments discrets des sphères déformables pour modéliser la microstructure des agglomérats. Le modèle implémenté permet de prendre en compte les forces physico-chimiques (van der Waals et électrostatiques modélisées par la théorie de la double couche électrochimique), les forces de contact (contact frottant avec prise en compte du roulement), les forces hydrodynamiques avec l'approximation de drainage libre et les forces volumiques (poids propre des particules et forces de flottabilité). Toutes les forces seront utilisées par défaut dans toutes les expériences numériques réalisées par la suite à l'exception des forces électrostatiques dues aux recouvrements des doubles couches entourant les particules élémentaires. Cependant, à chaque fois que les forces électrostatiques seront prises en compte dans les calculs, nous le préciserons.

Après la présentation du modèle avec les expressions mathématiques associées, le modèle aux éléments discrets a ensuite été validé d'une part, sur l'étude de la compaction des empilements granulaires secs et grossiers par confrontation avec les résultats d'essais de laboratoire que nous avons réalisés d'autre part, afin de prendre en compte les forces de surface qui deviennent importantes et prépondérantes pour des fines particules. Les forces de van der Waals ont été implémentées dans le modèle et neuf empilements ont été générés par RSA. La sédimentation de ces fines particules dans l'air a été simulée, les valeurs de compacité ont été comparées avec succès aux résultats numériques et expérimentaux obtenus par d'autres équipes de recherche et disponibles dans la littérature. Nous avons montré la nécessité de prendre en compte les forces de van der Waals pour les particules de diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$. En effet, lorsque les forces de van der Waals sont prises en compte, la compacité des empilements croît avec la taille des particules avant d'atteindre un pallier au delà de $d = 1000\mu\text{m}$. En revanche, lorsque les forces de van der Waals sont négligées, la compacité reste quasi-constante avec l'augmentation de la taille des particules. Ces résultats sont en concordance avec les observations expérimentales et théoriques. Par conséquent, nous pouvons conclure que le modèle est capable de reproduire qualitativement et quantitativement le comportement physique des systèmes réels. Cette validation du modèle est une étape primordiale en vue de son application à l'analyse des problèmes physiques plus complexes comme l'étude de la microstructure des agglomérats en suspension diluée sous cisaillement hydrodynamique.

Conditions des simulations et outils de caractérisation

Sommaire

3.1	Introduction	77
3.2	Conditions de simulations	78
3.2.1	Description de la géométrie de l'écoulement cisailé	78
3.2.2	Paramétrisation de l'écoulement du fluide et régime d'agglomération	79
3.3	Génération numérique des agglomérats quasi-fractals	81
3.4	Méthodes de caractérisation des floccs et de la suspension	83
3.4.1	Estimation de la dimension fractale des floccs par box-counting method	83
3.4.2	Méthodes de calcul de la compacité des agglomérats	85
3.4.3	Méthode de quantification de l'eau piégée dans les floccs et d'estimation de la demande en eau des floccs	88
3.4.4	Calcul des grandeurs macroscopiques	88
3.5	Analyse dimensionnelle	89
3.5.1	Etude analytique : cas d'un doublet de particules	89
3.5.2	Caractérisation numérique du rapport de forces dans la suspension	93
3.6	Bilan	94

3.1 Introduction

L'enjeu de ce chapitre est de décrire les conditions des simulations et les méthodes de caractérisation de la microstructure des agglomérats. Dans un premier temps, les conditions des simulations sont décrites : géométrie et principe des simulations. Les suspensions et les écoulements sont caractérisés à partir de la définition des nombres sans dimension classiquement utilisés pour caractériser les écoulements de particules dans un milieu continu afin de délimiter le champ d'action de notre travail en terme d'agglomération et d'écoulement. Dans la section 3.4, les méthodes de caractérisation des agglomérats et de la suspension sont présentées. En effet, nous proposons de caractériser la structure des floccs via la dimension fractale qui est calculée par la méthode de comptage de boîtes par raffinement successifs (Box Counting Method) présentée dans la section 3.4.1. La compacité des floccs est calculée par trois approches différentes et complémentaires (méthodes de la sphère et du cube enveloppants, méthode basée sur une discrétisation du domaine de l'agglomérat). La connaissance de la compacité des floccs permet de remonter à la demande en eau induite par l'agglomération de fines particules via une relation univoque entre ces deux grandeurs. Enfin, une démarche de construction de deux nombres adimensionnels est menée via l'analyse dimensionnelle. Cette analyse théorique nous permettra de formuler des hypothèses simples sur les grandeurs qui contrôlent le comportement physique des suspensions agglomérées et

donc de réduire le nombre de paramètres à étudier. Les deux nombres sans dimension sont développés pour étudier la microstructure des agglomérats au cours du temps et à l'équilibre.

3.2 Conditions de simulations

3.2.1 Description de la géométrie de l'écoulement cisailé

Nous présentons ici le principe général de toutes les simulations qui seront présentées dans ce manuscrit. Les paramètres spécifiques à chacune des études menées et dont les résultats sont présentés, seront décrits dans les chapitres associés.

La vue schématique de l'écoulement de Couette considéré dans nos systèmes est donnée par la figure 3.1, toutes les principales descriptions y sont données.

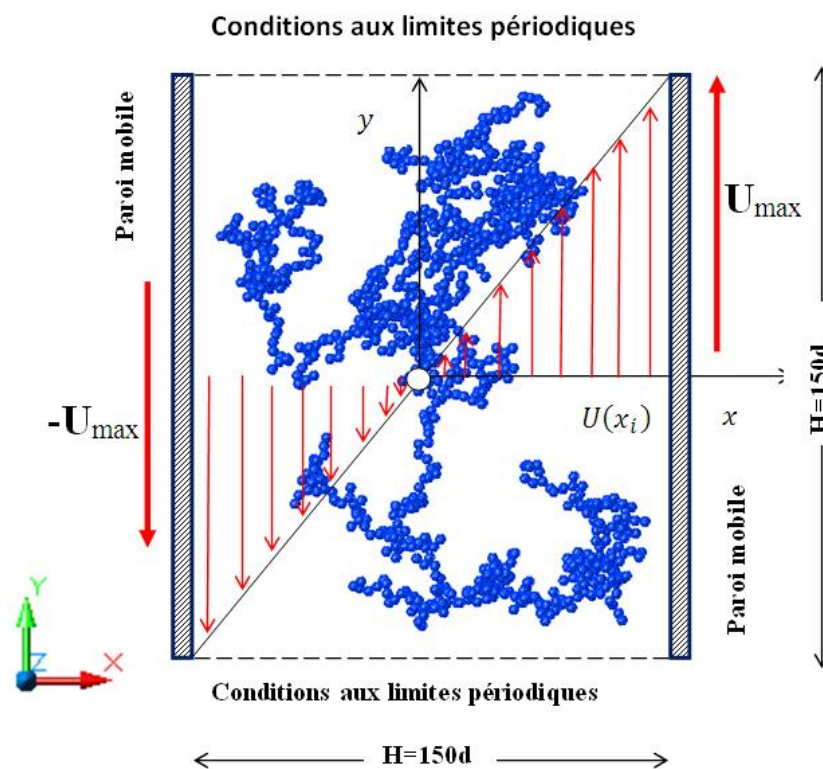


Figure 3.1 – Vue 2D d'un agglomérat fractal contenant 1024 particules primaires et schématisation du principe de cisaillement de Couette.

L'agglomérat mère généré par un mécanisme de croissance Cluster-Cluster Aggregation décrit à la section 3.3 est positionné au centre de la cellule de simulation de dimensions fixées. La cellule de simulation est délimitée par des parois latérales, parallèles entre elles qui sont animées d'une vitesse égale et opposée $U_{max} = 0.5H\dot{\gamma}$. Des conditions aux limites périodiques de continuité sont utilisées dans la direction de l'écoulement du fluide (écoulement unidirectionnel de direction l'axe y). Ainsi, toute particule qui sort de l'espace de simulation par une face du cube normale à y) est replacée sur la face opposée avec les mêmes propriétés. Nous considérons qu'à la paroi, la vitesse du fluide est égale à la vitesse maximale donnée aux parois mobiles et à mi-distance $H/2$, la vitesse du fluide est nulle. Enfin, toutes les particules

ont une vitesse initiale nulle. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est utilisé pour caractériser l'écoulement en cisaillement. Le régime d'écoulement et l'agglomération sont caractérisés par trois nombres sans dimensions couramment rencontrés dans les problèmes de mécanique des fluides ou faisant intervenir un couplage fluide-particules, à savoir : les nombres de Péclet, Reynolds particules et Stokes présentés dans la section 3.2.2.

3.2.2 Paramétrisation de l'écoulement du fluide et régime d'agglomération

Nombre de Péclet

Le comportement de matériaux en suspension dépend fortement de la taille des particules qu'ils contiennent. Lorsqu'elles sont « petites », l'agitation thermique joue un rôle important, tandis que lorsqu'elles sont « grosses », ce sont les effets d'origine purement hydrodynamique qui prédominent ; c'est en réalité la valeur du nombre de Péclet donné par l'équation (3.1) qui décrit de ce point de vue le comportement de la suspension.

$$P_e = \frac{6\pi\eta\dot{\gamma}a_i^3}{k_B T} \quad (3.1)$$

Deux régimes sont alors distingués selon les conditions 3.2.

$$\left\{ \begin{array}{l} P_e \ll 1, \quad \text{régime brownien} \\ P_e \gg 1, \quad \text{régime hydrodynamique} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

Le nombre de Péclet définit également le rapport des échelles de temps entre le transport par convection et par diffusion. La connaissance de ce nombre permet d'estimer les effets respectifs de l'agglomération par mouvement Brownien et par cisaillement.

Pour de l'eau à 25°C et pour les valeurs des taux de cisaillement ($5 \cdot 10^3 \leq \dot{\gamma}(\text{s}^{-1}) \leq 1 \cdot 10^5$) et des tailles de particules ($0,5 \mu\text{m} \leq a_i \leq 10 \mu\text{m}$), étudiées dans nos simulations. Les valeurs du nombre de Péclet sont réunies dans le tableau 3.1, elles varient de 357 à $5,72 \cdot 10^7$.

Tableau 3.1 – Nombres de Péclet utilisés dans toutes nos simulations discrètes. La température du milieu est prise égale à 25°C et la constante de Boltzmann, $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. La masse volumique de la phase dispersée est $\rho_s = 2,65 \text{g/cm}^3$. La viscosité du milieu continu est égale à $\eta = 0,001 \text{Pa.s}$.

$d(\mu\text{m})/\eta\dot{\gamma}$ (Pa)	5	10	20	50	100
0,5	3,57E+02	7,15E+02	1,43E+03	3,57E+03	7,15E+03
1,0	2,86E+03	5,72E+03	1,14E+04	2,86E+04	5,72E+04
1,5	9,65E+03	1,93E+04	3,86E+04	9,65E+04	1,93E+05
2,0	2,29E+04	4,57E+04	9,15E+04	2,29E+05	4,57E+05
2,5	4,47E+04	8,93E+04	1,79E+05	4,47E+05	8,93E+05
5,0	3,57E+05	7,15E+05	1,43E+06	3,57E+06	7,15E+06
7,5	1,21E+06	2,41E+06	4,82E+06	1,21E+07	2,41E+07
10	2,86E+06	5,72E+06	1,14E+07	2,86E+07	5,72E+07

Pour toutes nos simulations, les nombres de Péclet sont strictement supérieurs à l'unité ($350 < P_e < 6 \cdot 10^7$). Le régime qui nous intéresse est donc celui de l'hydrodynamique. De ce fait, l'agglomération induite par cisaillement, encore appelée « agglomération orthocinétique » est celle qui est étudiée dans cette thèse, par conséquent, l'agglomération induite par le mouvement Brownien est négligée.

Nombre de Reynolds particulaire

On utilise le nombre de Reynolds pour qualifier l'importance des forces inertielles par rapport aux forces visqueuses. Il s'exprime habituellement comme suit :

$$R_e = \frac{\rho_f U L}{\eta} \quad (3.3)$$

où L représente une longueur caractéristique de l'échelle sur laquelle la diffusion visqueuse est susceptible d'intervenir, et U désigne la vitesse caractéristique du phénomène. Afin d'adapter ce nombre à la problématique d'un écoulement d'une particule sphérique de rayon a_i immergée dans un fluide visqueux, on écrit le nombre de Reynolds particulaire conformément à la relation (3.4).

$$R_{ep} = \frac{4\rho_s \dot{\gamma} a_i^2}{\eta} \quad (3.4)$$

Quatre gammes de nombre de Reynolds particulaire indiquent des comportements physiques très différents :

$$\left\{ \begin{array}{ll} R_{ep} \rightarrow 0, & \text{Régimes de Stokes} \\ R_{ep} < 1, & \text{Régimes faibles} \\ 1 \leq R_{ep} \leq 1000, & \text{Régimes modérés} \\ R_{ep} > 1000, & \text{Régimes élevés} \end{array} \right. \quad (3.5)$$

Le régime de Stokes est un cas particulier d'écoulements totalement exempts d'effets inertiels. On parlera d'une façon générale de régime faible dans le cas d'un écoulement à prédominance visqueuse. Les régimes modérés sont eux caractérisés par la compétition de termes inertiels et visqueux d'ordre voisin. Les régimes élevés impliquent des termes inertiels prépondérants avec l'apparition de phénomènes turbulents [283].

Le tableau 3.2 regroupe les nombres de Reynolds particuliers utilisés dans le cadre de cette thèse. Le nombre de Reynolds particulaire varie dans l'intervalle ($10^{-3} < R_{ep} < 27$). Les cellules grisées correspondent aux situations où le nombre de Reynolds est légèrement supérieur à la valeur unité traduisant un changement de régime (passage du régime de Stokes) au régime modéré où l'inertie du fluide pourrait perturber l'écoulement et accentuer la désagglomération. Ces constatations devront être prises en compte dans l'interprétation des résultats dans le cadre de grosses particules soumises à de forts gradients de vitesses.

Tableau 3.2 – *Nombres de Reynolds particulières utilisés dans toutes nos simulations discrètes. La masse volumique de la phase dispersée est $\rho_s = 2,65\text{g/cm}^3$. La viscosité du milieu continu est égale à $\eta = 0,001\text{Pa.s}$.*

$d(\mu\text{m})/\eta\dot{\gamma}$ (Pa)	5	10	20	50	100
0,5	3,31E-03	6,63E-03	1,33E-02	3,31E-02	6,63E-02
1,0	1,33E-02	2,65E-02	5,30E-02	1,33E-01	2,65E-01
1,5	2,98E-02	5,96E-02	1,19E-01	2,98E-01	5,96E-01
2,0	5,30E-02	1,06E-01	2,12E-01	5,30E-01	1,06E+00
2,5	8,28E-02	1,66E-01	3,31E-01	8,28E-01	1,66E+00
5,0	3,31E-01	6,63E-01	1,33E+00	3,31E+00	6,63E+00
7,5	7,45E-01	1,49E+00	2,98E+00	7,45E+00	1,49E+01
10	1,33E+00	2,65E+00	5,30E+00	1,33E+01	2,65E+01

3.3 Génération numérique des agglomérats quasi-fractals

La première étape de la simulation consiste à construire numériquement un agglomérat tri-dimensionnel dont les caractéristiques sont aussi proches que possible de celles des agglomérats naturels. Pour construire un agglomérat numérique, nous avons considéré les particules primaires comme étant parfaitement lisses et sphériques. Nous avons utilisé l'algorithme de croissance appelé Cluster-Cluster Aggregation (CCA) [149] pour générer les agglomérats initiaux. Il a en effet déjà été montré par plusieurs auteurs [123, 149, 284] que cette méthode permet de construire des agglomérats quasi-fractals dont la dimension fractale est proche de celle déterminée expérimentalement par Meakin [147]. La structure des agglomérats obtenus par cette méthode est lâche, c'est-à-dire que leur dimension fractale avoisine 1,78.

Dans ce travail, nous utilisons une procédure d'agrégation simplifiée basée sur l'algorithme hiérarchique CCA pour Cluster-Cluster Aggregation en anglais ou Agrégation amas-amas en français [149] qui nous permet de générer un unique agglomérat. L'analyse bibliographique nous a montré que le model cluster-cluster aggregation reproduit avec satisfaction la structure des agglomérats des systèmes naturels. Pour simplifier, nous avons considéré le cas d'une agrégation amas-amas limitée par diffusion [150] utilisant une procédure hiérarchique tridimensionnelle hors-réseaux¹

L'algorithme hiérarchique est une méthode itérative qui commence avec une collection de $N_p = 2^p$ particules à l'itération $i = 0$ et fini avec un unique agglomérat de N_p particules primaires à l'itération p . A l'itération intermédiaire i , une collection de $N_c = 2^{p-i}$ agglomérats indépendants sont construits, contenant chacun $N = 2^i$ particules primaires. A l'itération suivante, les 2^{p-i} agglomérats sont groupés par paires et un nouvel agglomérat est construit avec chaque paire et les particules restent définitivement collées. Le nouvel agglomérat

1. Dans certains algorithmes de construction d'agglomérats numériques, notamment l'algorithme CCA pur, les particules diffusent dans un réseau bien défini, souvent cubique [10]. L'utilisation ici de la version simplifiée permet de construire des grands agglomérats en un temps raisonnable tout en conservant le réalisme de l'algorithme originel.

diffuse de manière aléatoire dans l'espace tridimensionnel. Un test de chevauchement est réalisé, si le test est positif, les positions des particules sont rejetées et un autre choix des positions et orientations aléatoires est fait. Puis, l'agglomérat résultant est stocké pour la prochaine itération. Dans ce modèle, la dimension fractale résultante est proche de 1,8, ce qui signifie que l'agglomérat construit présente une structure lâche.

Dans ce travail, la procédure hiérarchique est initialisée avec une collection de N_p particules primaires sphériques dont les rayons a_i sont distribués de manière aléatoire selon une distribution monomodale, bimodale ou trimodale.

La figure 3.2 montre quelques exemples d'agglomérats fractals constitués de particules mono, bi et tri-disperses obtenus par l'algorithme CCA.

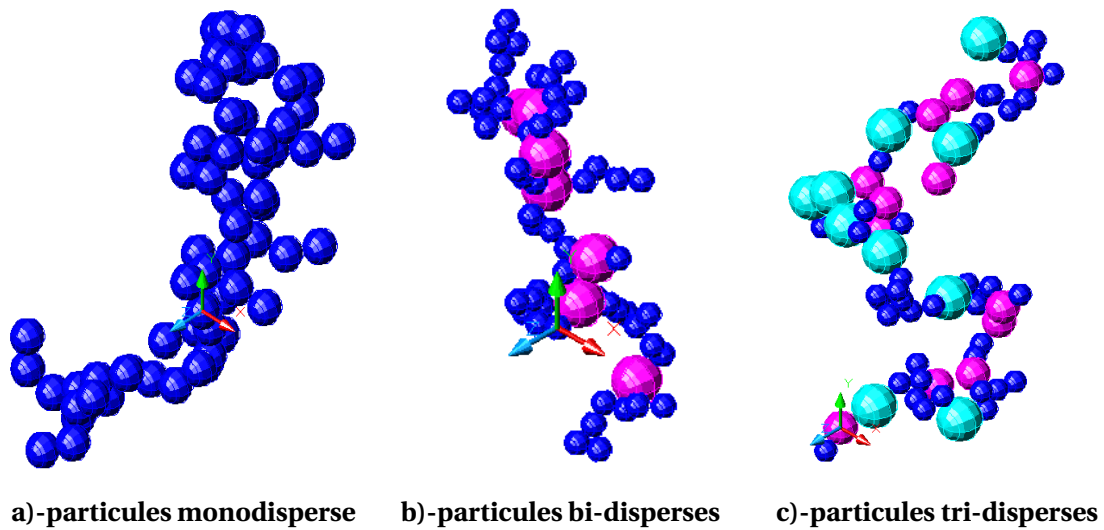


Figure 3.2 – Exemples d'agglomérats fractals de 64 particules primaires générés par CCA pour différentes distributions granulaires.

Le nombre de particules primaires dans l'agglomérat n_p est relié au nombre de liens n_c . Si l'agglomérat généré ne présente aucune boucle, le nombre de liaisons inter-particulaires est de $n_p - 1$. Gastaldi & Vanni [196] proposent la relation (3.6) pour relier le nombre de coordination moyen au nombre de particules dans l'agglomérat.

$$n_c = 2 \frac{n_p - 1}{n_p} \approx 2 \quad (3.6)$$

D'un point de vue physique, ce résultat correspond à une structure composée principalement de filaments de particules primaires, qui est jointe à une extrémité et sans boucles internes. Une telle situation devrait refléter la structure interne des agrégats de faible dimension fractale [196].

3.4 Méthodes de caractérisation des floccs et de la suspension

3.4.1 Estimation de la dimension fractale des floccs par box-counting method

Principe de la méthode

Les différentes techniques qui peuvent être utilisées pour estimer la dimension fractale sont discutées par Mandelbrot [14]. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode traditionnelle de comptage de boîtes appelée box-counting method (BCM) parce qu'elle est facile à implémenter et applicable pour les objets avec ou sans auto-similarité. C'est sans doute l'une des méthodes les plus utilisées pour estimer la dimension fractale et la plus abondamment documentée dans la littérature [119, 285–288].

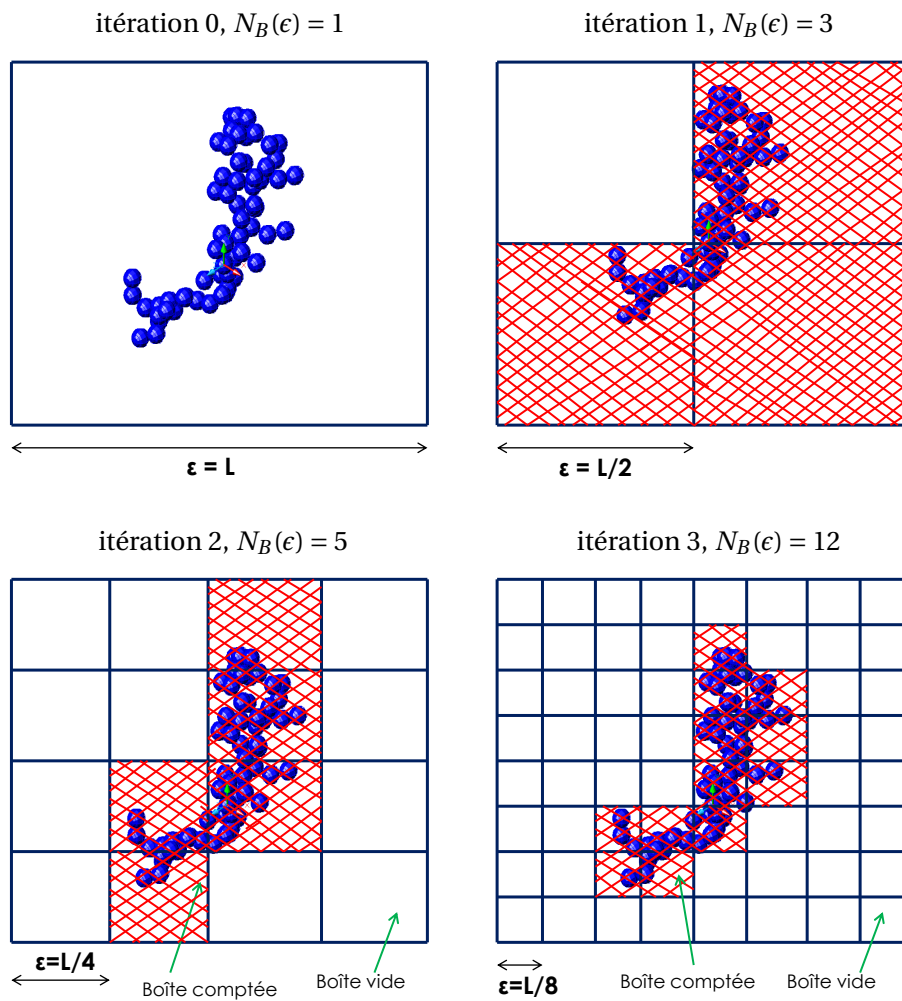


Figure 3.3 – Illustration de la méthode traditionnelle de box-counting en 2D pour différentes tailles de mailles ϵ . Les boîtes hachurées contiennent au moins une portion de l'agglomérat. L'itération 0 n'est pas prise en compte dans le calcul de la dimension fractale.

La figure 3.3 montre schématiquement quatre étapes de l'algorithme BCM. L'agglomérat est positionné au centre de la boîte qui servira de grille dont les dimensions sont maintenues fixes mais dont la taille de la maille ϵ varie progressivement par puissance de 2 [289]. Le raffinement se poursuit tant que la dimension linéaire de la maille est plus grande que la

taille d'une particule primaire de l'agglomérat.

A chaque étape de raffinement, le nombre de boîtes $N_B(\epsilon)$ contenant au moins une portion de l'agglomérat est compté. Lorsque la taille de la maille ϵ diminue, $N_B(\epsilon)$ augmente. Si l'agglomérat étudié est fractal, le nombre de boîtes $N_B(\epsilon)$ nécessaire pour recouvrir entièrement l'agglomérat obéit à la loi de puissance 3.7.

$$N_B(\epsilon) \approx (L/\epsilon)^{D_b} \quad (3.7)$$

où D_b est la dimension de box-counting. La dimension de box-counting ne diffère de la dimension fractale que dans des cas très particuliers (et alors $D_b > D_f$). Ainsi dans la suite de ce travail, nous identifions D_b à la dimension fractale de l'agglomérat, d_f . La convergence de la dimension fractale est obtenue lorsque la taille de la maille tend vers la taille d'une particule élémentaire de l'agglomérat a_i (Eq. (3.8)) et la dimension fractale obtenue est comprise entre 1 et 3.

$$D_f = \lim_{\epsilon \rightarrow a} \frac{\ln(N_B(\epsilon))}{\ln(L/\epsilon)} \quad (3.8)$$

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que seuls les agglomérats assez grands ($N_p > N_{p,\text{lim}}$) où N_p est le nombre de particules primaires dans l'agglomérat peuvent être considérés comme ayant une structure fractale. Cependant la valeur de $N_{p,\text{lim}}$ est sujette à controverse : elle varie de 5 à 16 selon les auteurs [123, 290, 291]. Dans cette étude et compte tenu de l'application visée, nous avons considéré des agglomérats contenant au moins 10 particules primaires dans le calcul de la dimension fractale et de la compacité.

Nous verrons dans la section suivante que cette méthode possède quelques limitations notamment pour de gros agglomérats. En effet, la méthode nécessite le maillage du domaine complet, tridimensionnel de l'agglomérat à chaque itération, ce qui a pour conséquence d'augmenter le coût de calcul et de stockage de données.

Validation de la méthode

Des agglomérats de taille variable ($512 \leq N_p \leq 4096$) ont été générés en application de l'algorithme CCA qui a fait l'objet d'une description détaillée dans la section 3.3. Les agglomérats ont par la suite été caractérisés au sens de la théorie fractale en se focalisant sur la dimension fractale d_f , pour cela, deux techniques de calcul ont été utilisées.

La première méthode consiste à stocker le nombre de particules primaires dans l'agglomérat, N_p et son rayon de giration, R_g à chaque itération de l'algorithme CCA puis à l'issue de la phase de génération, c'est-à-dire une fois l'agglomérat final construit, la relation fractale 1.35 est utilisée. La dimension fractale d_f est alors calculée en reportant ces données sur un graphique bi-logarithmique, et par la méthode des moindres carrés, on détermine la meilleure droite possible passant par les points $(\ln(R_g/a); \ln(N_p))$,

La seconde méthode consiste à appliquer l'algorithme de raffinement BCM décrit précédemment. A chaque itération de subdivision du domaine de l'agglomérat, le nombre de boîtes, $N_B(\epsilon)$, contenant au moins une portion de l'agglomérat et la dimension linéaire de la maille, ϵ sont stockées dans un tableau. En reportant ces données sur un graphique bi-logarithme, la relation (3.7) permet alors de déterminer la dimension fractale, d_f , qui est donnée par la

pende de la droite de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés.

La figure 3.4 montre la variation du logarithme du nombre de particules primaires dans l'agglomérat ou du nombre de boîtes contenant au moins une portion de l'agglomérat, en fonction soit du logarithme du rayon de giration adimensionné au rayon d'une particule primaire soit de la dimension de la boîte normalisée par rapport à la dimension linéaire d'une maille.

La dimension fractale moyenne d_f calculée pendant la génération de l'agglomérat est égale à $1,80 \pm 0,02$ et celle calculée la méthode de Box-Counting vaut $1,80 \pm 0,04$. Nous avons observé quelques différences négligeables entre les deux méthodes pour les gros agglomérats. En effet, nous avons été limité par les capacités de stockage, il n'a pas été possible dans ces conditions de réaliser des maillages de plus en plus fin ($\epsilon \rightarrow a$) dans le cadre de la méthode BCM, ce qui explique que l'intervalle de confiance soit un peu plus grand par rapport à la dimension fractale obtenue par CCA. Toutefois la première méthode ne peut être appliquée que pendant la phase de construction de l'agglomérat CCA, elle n'est pas utilisable pour la caractérisation des agglomérats en phase de cisaillement.

Nous avons montré à travers cette étude préliminaire que la méthode Box-Counting est capable d'estimer avec une bonne précision la dimension fractale des agglomérats de taille variable. Sauf indication contraire, toutes les valeurs de dimension fractale présentées dans ce manuscrit sont issus de la méthode BCM.

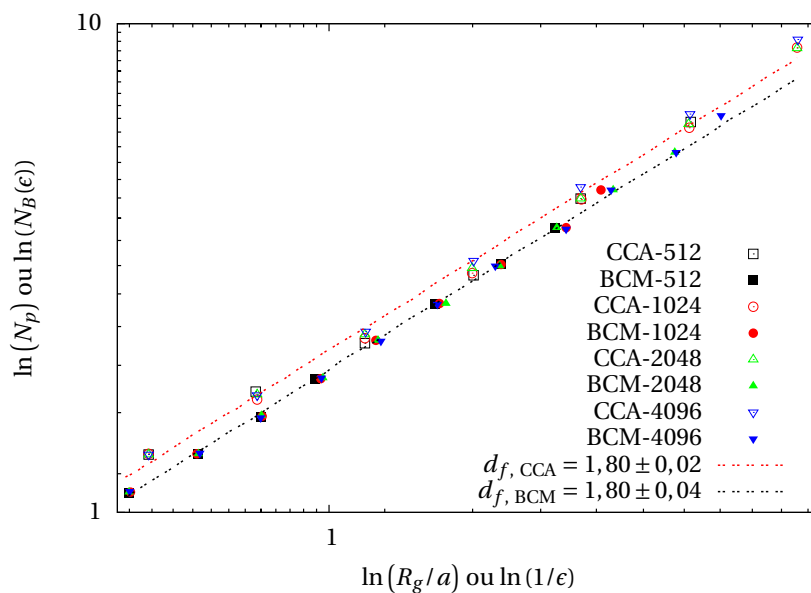


Figure 3.4 – Validation de la méthode de calcul de la dimension fractale—Box-Counting Method (BCM) de raffinement—Comparaison avec la dimension fractale calculée pendant le processus de construction de l'agglomérat mère par Cluster-Cluster Aggregation (CCA).

3.4.2 Méthodes de calcul de la compacité des agglomérats

La compacité d'un agglomérat est le rapport entre le volume solide total occupé par les particules primaires, V_a et le volume total effectif de l'agglomérat, V_{eff} (Eq. (3.9)).

$$\phi_f = \frac{V_a}{V_{\text{eff}}} \quad (3.9)$$

Le volume solide total occupé par les particules primaires de l'agglomérat, $V_a = \frac{4}{3}\pi a_i^3 N_p$ ne dépend que du nombre de particules N_p dans l'agglomérat et de leur rayon a_i . Nous verrons ci-dessous, comment est approché le volume effectif de l'agglomérat en fonction de l'approche utilisée. On peut d'ores et déjà constater que la compacité va dépendre de la méthode de calcul.

Estimation de la compacité des flocs à partir de la méthode du cube digitalisé

La première méthode pour approcher le volume effectif de l'agglomérat nécessite une subdivision uniforme en voxels du domaine contenant l'agglomérat. Nous l'appellerons « Méthode du Cube Digitalisé (MCD) ». La figure 3.5 permet d'illustrer en deux dimensions la subdivision du domaine de l'agglomérat.

Le volume effectif de l'agglomérat est donné par l'équation (3.10).

$$V_{\text{eff}} = \sum_k^{N_{\text{cut}}} V_k \quad (3.10)$$

où N_{cut} est le nombre total de voxels contenant au moins une portion de l'agglomérat, $V_k = d^3$ est le volume d'un voxel et d est la dimension linéaire d'un voxel.

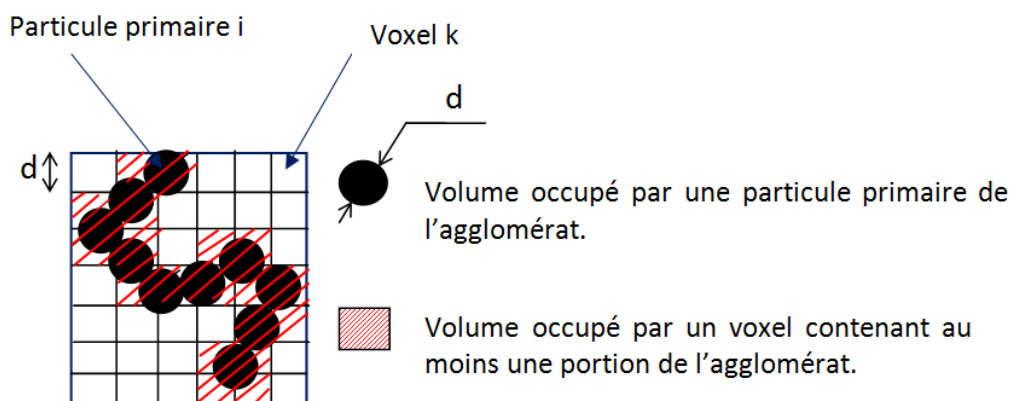


Figure 3.5 – Approximation en deux dimensions du contour effectif de l'agglomérat et de sa compacité locale.

La discrétisation utilisée permet à priori une description relativement réaliste de l'agglomérat. Toutefois, l'estimation du volume total effectif par cette méthode dépend étroitement du choix de la dimension des voxels :

- ▶ des voxels très petits devant la taille des particules ne permettront pas de tenir compte de la porosité « interne » de l'agglomérat (car ils risquent de n'être coupés par aucune particule, même s'ils sont situés à l'intérieur du floc),
- ▶ des voxels trop grands devant la taille des particules donneront en revanche une description plus approximative du contour de l'agglomérat.

Ainsi, dans le cas des suspensions de particules polydisperses, la compacité calculée risque de dépendre de la taille des particules primaires dans l'agglomérat (le contour des agglomérats contenant des grosses particules sera mieux décrit que celui des agglomérats de petites particules, ce qui résultera en une compacité plus faible pour ces derniers).

Estimation de la compacité des floccs à partir d'un volume enveloppant

La figure 3.6 schématise les deux autres approches d'estimation du volume effectif de l'agglomérat. Elles sont certes différentes entre elles mais sont basées sur le même principe. La deuxième approche que nous nommerons « méthode du cube enveloppant » (Fig. 3.6 a)-) consiste à recouvrir le volume de l'agglomérat par un cube dont le côté $c = \ell_{\max}$ est donné par la relation (3.6).

$$\ell_{\max} = \max(d_{ij}) + a_i + a_j \quad (3.11)$$

où d_{ij} est la distance entre les deux particules les plus éloignées de l'agglomérat.

De même, dans la dernière approche, nommée « méthode de la sphère enveloppante » (Fig. 3.6 b)-), l'agglomérat est recouvert par une sphère enveloppante de rayon, $r = \ell_{\max}/2$.

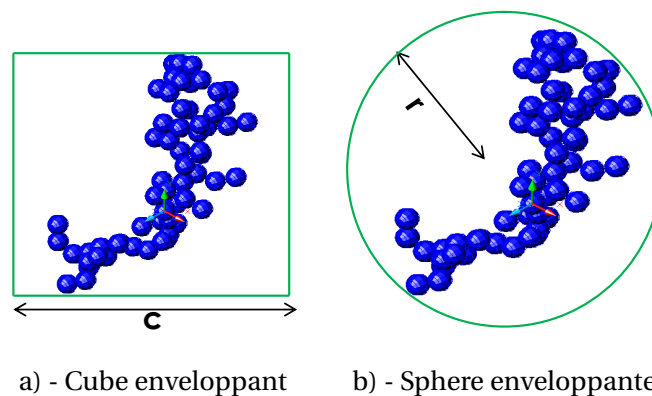


Figure 3.6 – Estimation de la compacité des agglomérats à partir du cube et de la sphère enveloppantes.

L'inconvénient des méthodes basées sur le cube et la sphère enveloppante réside dans l'approximation du contour de l'agglomérat. En effet, elles surestiment clairement le volume poreux de l'agglomérat. Cette surestimation de la porosité devrait se réduire pour des agglomérats compacts. Les deux dernières méthodes ne dépendent donc pas de la taille des particules contenues dans l'agglomérat mais plutôt de sa structure. Elles ont au moins l'avantage de ne pas dépendre d'une discrétisation de l'espace de l'agglomérat contrairement à la méthode MCD.

Connaissant la variation de la compacité, il est possible de quantifier l'eau immobilisée dans les agglomérats et d'en déduire la demande en eau numérique de la suspension. Rappelons que la demande en eau évaluée dans ce travail est uniquement celle qui serait engendrée par l'agglomération, précisément celle piégée dans les floccs car la quantité d'eau située entre les floccs n'a pas fait l'objet des développements dans cette thèse. La section suivante décrit la manière dont cette eau piégée dans les floccs est déterminée.

3.4.3 Méthode de quantification de l'eau piégée dans les floccs et d'estimation de la demande en eau des floccs

Le volume des vides intra-floc représente le volume occupé par une partie de l'eau interstitielle. Pour estimer cette quantité d'eau à mobilité réduite qui correspond à de l'eau piégée dans les floccs, on définit le volume d'eau V_e qui est fonction de la compacité du floc ϕ_f et du volume total solide V_s à l'intérieur de ce floc (Eq. (3.12)).

$$\frac{V_e}{V_s} = \frac{1 - \phi_f}{\phi_f} \quad (3.12)$$

La relation (3.13) donne l'expression de la demande en eau d'un floc. C'est le rapport entre la quantité d'eau et de matière solide dans le floc. En dehors de la compacité, la demande en eau d'un floc est fonction du rapport des masses volumiques de la phase continue, ρ_f et de la phase discrète en suspension, ρ_s .

$$Q_f = \frac{M_e}{M_s} = \left(\frac{1 - \phi_f}{\phi_f} \right) \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (3.13)$$

où M_e et M_s sont respectivement les masses totales d'eau et de solides dans le floc. Nous avons ici une relation univoque entre la demande en eau d'un floc et sa compacité. Cette dernière permet de passer de l'une à l'autre. Par conséquent, l'étude de la compacité est suffisante.

La quantité totale Q_0 , d'eau piégée dans les floccs en suspension à l'état d'équilibre peut être évaluée à partir de la relation (3.14).

$$Q_0 = \sum_{k=1}^{n_c} V_{e,k} \quad (3.14)$$

où n_c est le nombre total de floccs en suspension et k son indice. Par conséquent, la demande en eau de l'ensemble des floccs en suspension, Q est donnée par la relation (3.15).

$$Q = \frac{\sum_{k=1}^{n_c} M_{e,k}}{\sum_{i=1}^{N_p} M_i} = \frac{\rho_e}{\rho_s} \left(\frac{Q_0}{\sum_{i=1}^{N_p} V_i} \right) \quad (3.15)$$

où M_i , V_i sont respectivement la masse et le volume de la particule solide i et N_p est le nombre total des particules solides en suspension.

3.4.4 Calcul des grandeurs macroscopiques

Le nombre de floccs produit en suspension, leur rayon de giration, leur dimension fractale et le nombre de particules primaires par floc sont déterminés à chaque pas de temps. Toutefois, afin de déterminer les propriétés d'ensemble des floccs produits en suspension après fragmentation, les grandeurs moyennées sont, selon le cas, pondérées par rapport à la masse des floccs. La masse totale des agglomérats en suspension, m_a est donnée par la formule (3.16).

$$m_a = \sum_{k=1}^{n_f} m_k \quad (3.16)$$

où n_f et m_k sont respectivement le nombre total de floccs en suspension et la masse solide du floc k . Le nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p \rangle$ est calculé selon l'équation (3.17).

$$\langle N_p \rangle = \frac{1}{n_f} \sum_{k=1}^{n_f} n_k \quad (3.17)$$

où n_k est le nombre de particules primaires dans le floc k . La dimension fractale moyenne $\langle D_f \rangle$ est calculée suivant la relation (3.18).

$$\langle D_f \rangle = \frac{1}{n_f} \sum_{k=1}^{n_f} d_{f,k} \quad (3.18)$$

où $d_{f,k}$ est la dimension fractale individuelle des floc k . La méthode de calcul de la dimension fractale individuelle $d_{f,k}$ a été explicitée et discutée dans le paragraphe 3.4.1.

Deux méthodes de calcul ont été utilisées dans ce travail pour évaluer la compacité macroscopique des suspensions agglomérées. La première méthode consiste à calculer une moyenne pondérée par la relation (3.19) et la seconde méthode est donnée par la relation (3.20). Dans cette dernière méthode, l'idée est de reconstruire, à partir des flocs à l'équilibre, une sorte de « boule » pour laquelle on mesure une compacité. A la différence d'une boule, l'eau comprise entre les flocs n'est pas pris en compte, nous ne quantifions que l'eau totale comprise dans les flocs. De ce fait, nous la nommerons « compacité globale » des flocs.

$$\bar{\phi} = \frac{1}{m_a} \sum_{k=1}^{n_f} \phi_{f,k} \cdot m_k \quad (3.19)$$

où $\phi_{f,k}$ est la compacité du floc k . Rappelons que la compacité $\phi_{f,k}$ est issue d'un calcul purement géométrique que nous venons de présenter dans la section 3.4.2.

$$\tilde{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} V_{s,i}}{\sum_{i=1}^{N_p} V_{s,i} + \sum_{k=1}^{n_c} V_{e,k}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} V_{s,i}}{\sum_{i=1}^{N_p} V_{s,i} + \sum_{k=1}^{n_c} \left(\frac{1 - \phi_{f,k}}{\phi_{f,k}} \right) V_{s,k}} \quad (3.20)$$

où $V_{s,i}$ est le volume d'une particule solide i dans la suspension, $V_{s,k}$ est le volume solide d'une particule solide appartenant au floc k et $V_{e,k}$ est le volume total d'eau emprisonné dans le floc k . Les résultats obtenus avec les deux méthodes seront discutés et comparés. Par combinaison des relations (3.14), (3.15) et (3.20), on établit une relation univoque entre la compacité des flocs et leur demande en eau conformément à l'équation (3.21).

$$\tilde{\phi} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} \right) Q} \quad (3.21)$$

Au vu de cette relation, la compacité et la demande en eau des flocs évoluent de façon opposée, c'est-à-dire, la demande en eau diminue lorsque la compacité augmente.

3.5 Analyse dimensionnelle

3.5.1 Etude analytique : cas d'un doublet de particules

Sous un taux de cisaillement donné $\dot{\gamma}$, l'état stationnaire est atteint lorsque les agglomérats atteignent leur taille et leur structure d'équilibre. Il y a, à notre connaissance, trois types de formulations pour tenter de comprendre les mécanismes d'agglomération des particules primaires, de restructuration et de fragmentation des agglomérats et de prédire la taille des

flocs à l'équilibre :

- ▷ Approche basée sur l'analyse des contraintes à savoir, équilibre entre résistance à la cohésion et contrainte hydrodynamique,
- ▷ Approche faisant intervenir un équilibre entre forces de cohésion et forces hydrodynamiques,
- ▷ Approche énergétique (équilibre entre énergie de cohésion et énergie de fragmentation).

Il est bien entendu possible de passer d'une approche à l'autre à partir du moment où, soit les forces, soit les énergies ou les contraintes sont connues. Dans le cadre de cette thèse, nous examinerons l'équilibre des forces entre celles responsables de la fragmentation (effets des forces visqueuses de cisaillement et électrostatiques) et celles qui permettent de maintenir les particules en contact (attraction de van der Waals).

Dans les suspensions étudiées dans cette thèse, la taille des flocs à l'équilibre est le résultat d'une compétition entre les forces de cohésion de van der Waals, les forces de répulsion de la double couche diffuse et les forces de traînée hydrodynamique.

Pour traduire cette compétition, nous introduisons la définition du nombre adimensionnel G qui compare l'importance relative des forces maximales hydrodynamiques et physico-chimiques issues de la théorie DLVO. Ce nombre défini par la relation (3.22) pilote le comportement des suspensions agglomérées soumises à un champ d'écoulement du fluide.

$$G = \frac{F_{hyd}}{F_{DLVO}} \quad (3.22)$$

Le nombre G sera appelé nombre de fragmentation dans la suite de ce manuscrit. Nous allons à présent développer les expressions des forces F_{hyd} et F_{DLVO} dans le cas particulier d'un écoulement à faible nombre de Reynolds en considérant les interactions entre deux particules sphériques de même taille et quelques hypothèses supplémentaires qui seront définies au cours des développements.

Notre analyse dimensionnelle s'appuie sur un agglomérat composé d'un doublet de particules.

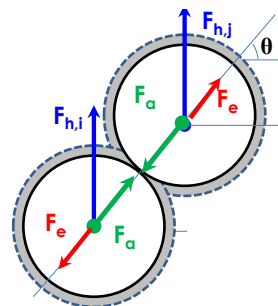


Figure 3.7 – Schématisation des forces attractives et répulsives entre deux particules primaires appartenant au même floccule. Les zones grissées sur la figure représentent l'épaisseur de la double couche pour chacune des particules.

Soient deux particules i et j appartenant au même floc, elles ont des vitesses proches, c'est-à-dire $v_i \approx v_j$. La figure 3.7 illustre les interactions attractives de van der Waals, répulsives électrostatiques et de traînée hydrodynamique.

$F_{h,i}$ et $F_{h,j}$ représentent les forces hydrodynamiques exercées sur les grains i et j . F_a et F_e sont respectivement les forces d'attraction de van der Waals entre les particules i et j et de répulsion électrostatique correspondant au recouvrement des doubles couches électrochimiques entourant ces particules. Ces deux contributions sont intégrées dans la force totale définie par la relation (3.23) conformément à la théorie DLVO décrite dans le chapitre bibliographique 1.

$$F_{\text{DLVO}} = \frac{A_H a}{12h^2} - 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\kappa\zeta^2 \left(\frac{e^{-\kappa h}}{1 + e^{-\kappa h}} \right) \quad (3.23)$$

Intéressons-nous maintenant à la force maximale de cohésion que nous noterons $F_{a,\text{max}}$. La cohésion étant assurée par les forces physico-chimiques de van der Waals, la force d'attraction maximale est obtenue à une distance minimale de séparation h_0 et en présence des forces physico-chimiques répulsives, nous évaluons la force de répulsion électrostatique qui correspond au recouvrement des doubles couches lorsque les deux particules en interactions sont séparées de h_0 . Cette dernière va réduire l'intensité de la cohésion en fonction de la concentration en électrolytes qui agit directement sur l'épaisseur de la double couche diffuse κ^{-1} . Compte-tenu de la faible distance de séparation entre les surfaces,

$$h = h_0 \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{e^{-\kappa h}}{(1 + e^{-\kappa h})} \rightarrow \frac{1}{2}$$

La force maximale de cohésion $F_{a,\text{max}}$ peut se réécrire sous la forme (3.24).

$$F_{a,\text{max}} = \frac{A_H a}{12h_0^2} - \pi\epsilon_0\epsilon_r a\kappa\zeta^2 \quad (3.24)$$

Concernant les forces hydrodynamiques, F_h , une approximation de drainage libre a été utilisée. La relation (3.25) donne les forces hydrodynamiques agissants sur les particules i et j .

$$F_{h,i} = 6\pi\eta a_i (v_i - u_i) \text{ et } F_{h,j} = 6\pi\eta a_j (v_j - u_j) \quad (3.25)$$

où η est la viscosité du milieu continu, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement. v_i et v_j sont les vitesses de translation, respectivement pour les particules i et j et u_i et u_j sont les vitesses du fluide (Eq. (3.26)), respectivement à la position X_i et X_j du centre de gravité des particules i et j .

$$\begin{cases} u_i = \frac{2}{H} U_{\text{max}} X_i \\ u_j = \frac{2}{H} U_{\text{max}} X_j \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} u_i = \dot{\gamma} X_i \\ u_j = \dot{\gamma} X_j \end{cases} \quad (3.26)$$

où U_{max} est la vitesse maximale des parois latérales et H la distance qui les sépare. En remplaçant u_i et u_j dans l'expression (3.25), les forces hydrodynamiques maximales sur i et j sont respectivement données par les équations (3.27) et (3.28).

$$F_{h,i} = 6\pi a_i \eta (v_i - \dot{\gamma} X_i) \quad (3.27)$$

$$F_{h,j} = 6\pi a_j \eta (v_j - \dot{\gamma} X_j) \quad (3.28)$$

La différence de forces hydrodynamiques ΔF_h entre deux particules i et j de même rayon ($a_i = a_j = a$) est donnée par la relation (3.30)

$$\Delta F_h = 6\pi a\eta [(v_j - v_i) - \dot{\gamma}(X_j - X_i)] \quad (3.29)$$

Si les particules i et j appartiennent à un même agglomérat (Fig. 3.7), on admet qu'elles ont la même vitesse ($v_i \approx v_j$). Il vient :

$$\Delta F_h = -6\pi\eta a\dot{\gamma}(X_j - X_i) \quad (3.30)$$

Or $(X_j - X_i) = (a_i + a_j + 2h_0) \cdot \cos\theta \approx 2a \cos\theta$ car $h_0 \ll a$. D'où, en remplaçant dans (3.30), la projection de la force hydrodynamique sur la droite reliant le centre des deux particules est donnée par la relation (3.31).

$$\Delta F_h = -6\pi a^2 \eta \dot{\gamma} (2 \cos\theta \sin\theta) = -6\pi a^2 \eta \dot{\gamma} \sin(2\theta) \quad (3.31)$$

Enfin, la force hydrodynamique retenue s'écrit conformément à la relation (3.32).

$$\Delta F_{h,\max} = \|\Delta F_h\| = 6\pi a^2 \eta \dot{\gamma} \sin(2\theta) \quad (3.32)$$

La figure 3.8 montre trois configurations possibles pour lesquelles les forces hydrodynamiques sont calculées.

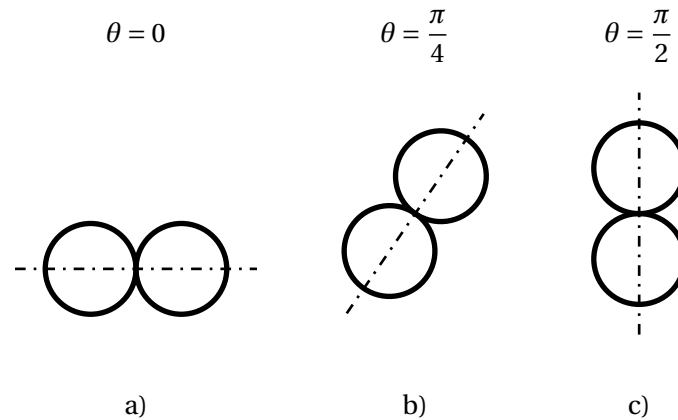


Figure 3.8 – Configuration d'interaction pour la recherche de la force hydrodynamique maximale.

La force hydrodynamique maximale $\Delta F_{h,\max}$ qui serait en mesure de rompre le lien cohésif entre deux particules primaires est obtenue dans la configuration b) correspondant à $\theta = \pi/4 = 45^\circ$. Le contact oblique semble favoriser la fragmentation des agglomérats. Cependant, les configurations a) et c) ne peuvent conduire à la fragmentation car la projection de la force hydrodynamique correspondante sur la normale entre les deux particules est nulle conformément à la relation (3.32).

$$\Delta F_{h,\max} = 6\pi\eta a^2 \dot{\gamma} \quad (3.33)$$

La fragmentation dépend du rapport entre forces hydrodynamiques, $\Delta F_{h,\max}$ et forces de cohésion maximale, $F_{a,\max}$. Ce rapport de forces noté G est défini par la relation (3.34)

$$G = \frac{\Delta F_{h,\max}}{F_{a,\max}} = \left(\frac{72\pi\eta a\dot{\gamma}h_0^2}{A_H - 12\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\kappa\zeta^2 h_0^2} \right) \quad (3.34)$$

En l'absence des forces de répulsion électrostatiques, le nombre adimensionnel G se réduit à l'expression (3.35)

$$G = \frac{\Delta F_{h,\max}}{F_{a,\max}} = \left(\frac{72\pi\eta a\dot{\gamma} h_0^2}{A_H} \right) \quad (3.35)$$

Le nombre adimensionnel G se trouve contrôler la fragmentation d'un doublet de particules primaires (agglomérat composé de deux particules primaires). La fragmentation de l'agglomérat intervient si $\Delta F_{h,\max} > F_{a,\max}$. D'où la condition (3.36)

$$\left(\frac{\eta a\dot{\gamma} h_0^2}{A_H} \right) > \frac{1}{72\pi} \quad (3.36)$$

Les agglomérats que nous étudions dans cette thèse ont une structure beaucoup plus complexe et leur fragmentation est, sans aucune contestation beaucoup plus difficile à prévoir que le cas d'un doublet de particules primaires. Toutefois, il est néanmoins intéressant d'examiner dans la suite comment sont exprimé la taille moyenne et la structure des flocs en fonction du nombre G .

Ce nombre adimensionnel G sera utilisé pour caractériser les suspensions étudiées dans cette thèse. En examinant le nombre G , il est intéressant de constater qu'il dépend de trois paramètres clés qui sont : la taille des particules, la physico-chimie du milieu (à travers la connaissance de la constante de Hamaker, de la chimie de la solution interstitielle) et de l'intensité du champ d'écoulement $\dot{\gamma}$. De nombreuses combinaisons sont possibles pour former des systèmes physiquement équivalents, c'est-à-dire, les systèmes ayant le même nombre de fragmentation G et qui conduiraient au même comportement physique (résultats qualitatifs et quantitativement similaires). Par exemple, si les conditions physico-chimiques sont parfaitement connues, les suspensions étudiées sont pilotées par le produit $a\dot{\gamma}$ du nombre de fragmentation. Dans ces conditions, le nombre G suggère que pour deux ou plusieurs systèmes dont le produit $a\dot{\gamma}$ est constant, le résultat physique serait le même. Tout au long de cette thèse, nous nous attacherons à vérifier par simulations numériques, la validité de ce nombre adimensionnel.

3.5.2 Caractérisation numérique du rapport de forces dans la suspension

Pour compléter l'analyse, nous introduisons le paramètre χ_v donné par l'équation (3.37). Il définit le rapport entre les forces hydrodynamiques et les forces de van der Waals afin de caractériser numériquement et de manière globale la compétition entre l'agglomération et la fragmentation dans le cas où les forces de répulsion électrostatique seraient négligeables.

$$\chi_v \propto \frac{\sum_i \|\mathbf{F}_{i,h}(t)\|}{\sum_i \|\mathbf{F}_{i,j,v}(t)\|} \quad (3.37)$$

χ_v permet d'identifier trois régimes permettant de connaître à tout instant le comportement global de la suspension, à savoir :

- ▶ χ_v diminue lorsque les forces de van der Waals sont dominantes, les particules primaires ont tendance à demeurer en contact et la fragmentation de masse est au mieux réduite sinon inexistante,

- ▶ A l'inverse, χ_v augmente quand les forces hydrodynamiques dominent les forces de van der Waals. Dans ces conditions, la fragmentation de masse est le phénomène prépondérant. La cohésion du milieu diminue et les liens cohésifs sont fragilisés,
- ▶ Enfin, χ_v constant indique un régime d'équilibre global entre les mécanismes de fragmentation et d'agglomération.

Tout comme pour le nombre de fragmentation, ce paramètre adimensionnel est étudié en détail dans la suite du manuscrit.

3.6 Bilan

Les conditions de simulation utilisées dans la thèse pour cisailer les agglomérats ont tout d'abord été présentées. Tous les écoulements sont à bas nombres de Reynolds, c'est pourquoi nous négligerons dans la suite les effets inertiels du fluide. Par ailleurs, les nombres de Péclet étant relativement grands devant l'unité, l'agglomération causée par l'agitation thermique (ou péricinétique) est de ce fait négligeable devant l'agglomération induite par le mouvement du fluide (ou orthocinétique). L'algorithme hiérarchique CCA utilisé pour la génération de l'agglomérat initial a été décrit. Nous avons montré que cet algorithme permet de produire des agglomérats lâches. La procédure numérique (Box-Counting Method) utilisée pour le calcul de la dimension fractale des agglomérats a été présentée et validée en comparant les valeurs de la dimension obtenues par cette méthode avec celles calculées au cours du processus de construction des agglomérats c'est-à-dire à partir des rayons de giration moyen. Les méthodes permettant d'approcher le volume de l'agglomérat et d'évaluer sa compacité ont ensuite été présentées et discutées. La fragmentation des agglomérats sous l'effet d'un écoulement fluide dépend d'un certain nombre de paramètres (gradient de vitesses, viscosité du fluide, géométrie et taille des particules, nature minéralogique des particules, distribution granulaire, composition de la solution interstitielle, etc.). Ces paramètres et les grandeurs que nous souhaitons mesurer, calculer et étudier ont une dimension. Une démarche courante et souvent fructueuse en mécanique des fluides, des solides et pour des problèmes de couplage fluide-solide consiste à analyser le comportement d'un système physique à l'aide de combinaisons adimensionnelles pertinentes des paramètres. Ces nombres sans dimension se révèlent être de véritables paramètres de contrôle du système. Cette démarche a été appliquée à l'étude de nos suspensions agglomérées et a permis de mettre en place deux nombres adimensionnels basés tous les deux sur l'analyse du rapport de forces entre forces motrices et résistantes. Le nombre de fragmentation G permet de réduire le nombre de paramètres du problème et de prédire théoriquement le comportement des suspensions. En effet, la taille des particules, la vitesse de cisaillement et la force maximale de cohésion seront les paramètres clés et étudier dans la suite pour caractériser la microstructure des agglomérats sous cisaillement. Le ratio numérique χ_v permettra de suivre numériquement l'évolution du rapport de forces au sein de la suspension.

Modélisation des agglomérats de fines particules monodisperses en suspension cisailée

Sommaire

4.1	Introduction	95
4.2	Cinétique de fragmentation	96
4.2.1	Agglomérat initial et conditions particulières des simulations	96
4.2.2	Description de la cinétique d'évolution de la microstructure des agglomérats	96
4.2.3	Prédiction de la fragmentation des agglomérats mère et de la taille des floes	103
4.2.4	Effet de la taille de l'agglomérat mère	105
4.2.5	Effet de la contrainte de cisaillement	108
4.3	Analyse de l'état stationnaire et caractérisation des floes	111
4.3.1	Analyse des lois d'échelles	111
4.3.2	Caractérisation microstructurale des floes	114
4.3.3	Distribution de la taille des floes	117
4.4	Étude des d'agglomérats de particules mono-disperses de tailles variables	117
4.4.1	Effets de la taille des particules sur la fragmentation des agglomérats et la dé-floculation des suspensions	118
4.4.2	Application du nombre de fragmentation	120
4.4.3	Lois d'évolution de la compacité en fonction du nombre de fragmentation	123
4.5	Validation du nombre adimensionnel par simulations numériques	125
4.5.1	Effet du contexte hydrodynamique	126
4.5.2	Effets du contexte physico-chimique	130
4.6	Bilan	136

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude numérique des suspensions agglomérées dont les agglomérats sont constitués des particules élémentaires sphériques et monodispersées dans un fluide newtonien en écoulement cisailé. Les objectifs principaux sont tout d'abord, de valider le modèle présenté au chapitre précédent par comparaison avec des résultats théoriques, numériques et expérimentaux disponibles dans la littérature, ensuite, de décrire la microstructure des agglomérats de fines particules monodisperses dans une suspension cisailée, puis, d'étudier l'influence du contexte physico-chimique et hydrodynamiques.

4.2 Cinétique de fragmentation

4.2.1 Agglomérat initial et conditions particulières des simulations

La figure 4.1 présente un exemple d'agglomérat initial utilisé pour étudier la cinétique de fragmentation.

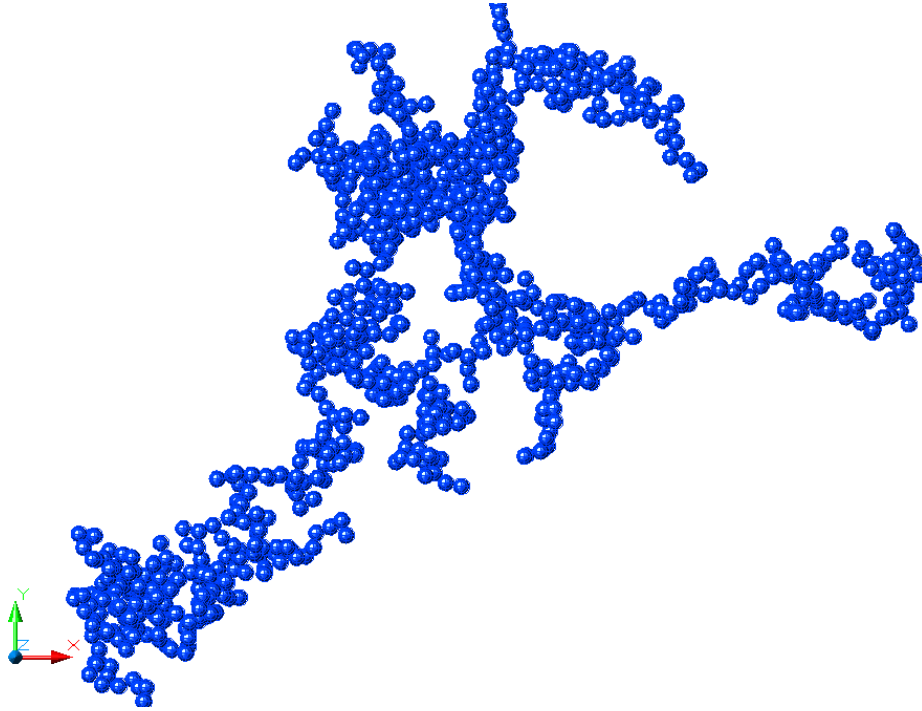


Figure 4.1 – Agglomérat mère composé de $N_p(0) = 1024$ particules primaires sphériques de diamètre $d=0,5\mu\text{m}$, de dimension fractale $D_f \approx 1,8 \pm 0,01$ et de facteur de structure $k_f = 1.04$. La fraction volumique solide de la suspension ϕ_0 est d'environ $1,59 \cdot 10^{-4}$.

Les vitesses initiales de toutes les particules de cet agglomérat sont nulles. L'agglomérat positionné au centre d'une cellule cubique de cisaillement de côté $L = 150d$ est ensuite cisailé à une contrainte de cisaillement hydrodynamique, constante au cours du temps, $\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$.

4.2.2 Description de la cinétique d'évolution de la microstructure des agglomérats

La figure 4.2 a) montre l'évolution du nombre moyen de particules primaires par flocc $\langle N_p \rangle(t)$, normalisé par rapport au nombre de particules initialement présentes dans la suspension flocculée $N_p(t=0)$ en fonction du temps adimensionnel, $t^* = \dot{\gamma}t$.

La figure 4.2 b) montre l'évolution de la dimension fractale moyenne des floccs $\langle D_f \rangle(t)$, normalisée par rapport à la dimension fractale de l'agglomérat initial D_f en fonction du temps adimensionnel, t^* .

La figure 4.2 c) quant à elle montre l'évolution au cours du temps du nombre de coordination moyen des floccs $z^*(t)$ à un instant t donné, adimensionné par rapport au nombre de coordination moyen de l'agglomérat mère z en fonction du même temps adimensionnel, t^* .

Nous constatons sur la figure 4.2, l'existence de quatre zones qui sont décrites ci-dessous.

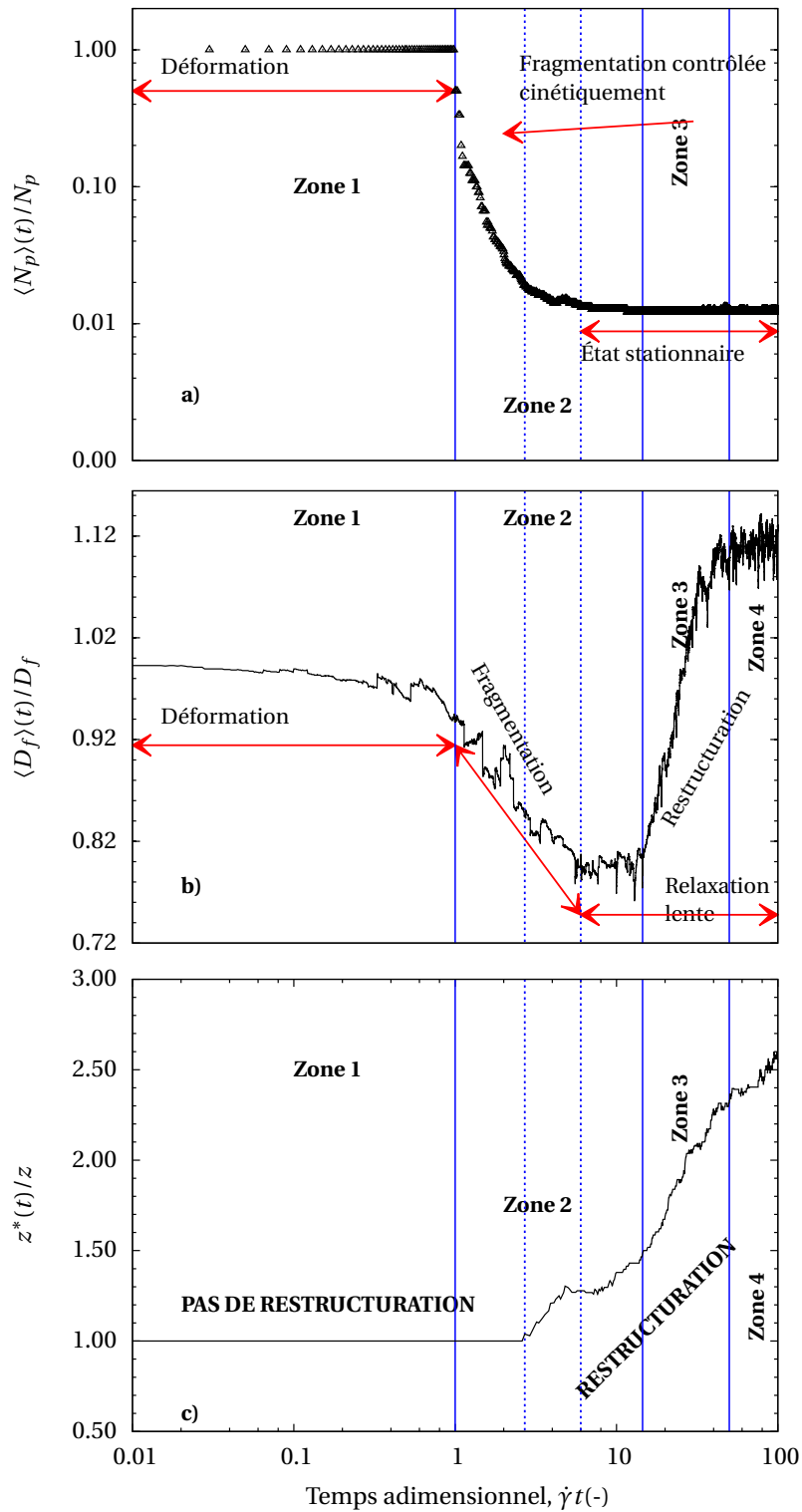


Figure 4.2 – Exemple de cinétique de fragmentation des agglomérats constitués des particules primaires monodisperses- a) nombre moyen de particules primaires par floc, $\langle N_p \rangle(t)$, normalisé par rapport au nombre de particules primaires de l'agglomérat mère- b) dimension fractale moyenne, $\langle D_f \rangle(t)$, normalisée par rapport à la dimension fractale de l'agglomérat mère et c)- nombre de coordination moyen des flocs, $z^*(t)$ normalisé par rapport au nombre de coordination moyen de l'agglomérat mère. Toutes ces grandeurs sont tracées en fonction du temps adimensionnel $\dot{\gamma}t$.

Première zone : déformation ($0 \leq \dot{\gamma}t < 1$)

La figure 4.3 montre une vue de la microstructure de l'agglomérat dans la première zone décrite par la cinétique d'évolution de la microstructure. Les flèches noires illustrent la direction dans laquelle le fluide s'écoule, tandis que la flèche de couleur verte permet d'illustrer la vorticité du fluide.

Il n'y a pas de fragmentation de l'agglomérat mère comme le montre la cinétique d'évolution du nombre moyen de particules primaires par floc (Fig. 4.2a)). Il n'y a pas non plus de restructuration de l'agglomérat car la coordinence moyenne des floccs, c'est-à-dire le nombre moyen de contacts par floc reste constante (Fig. 4.2c)). Cependant, il y a déformation de l'agglomérat mère, en effet, la dimension fractale moyenne diminue légèrement (Fig. 4.2b)). Cependant, on peut raisonnablement considérer qu'il n'y a aucun changement significatif de la structure de l'agglomérat mère puisque la dimension fractale moyenne reste   peu près constante. L'agglomérat mère tourne sur lui même dans le fluide et se déforme progressivement en s'étirant dans la direction de l'écoulement. La contrainte hydrodynamique agissant sur l'ensemble est suffisamment élevée pour vaincre la résistance à la flexion et la résistance à la torsion, mais pas suffisamment élevée pour rompre les liaisons cohésives entre particules primaires.

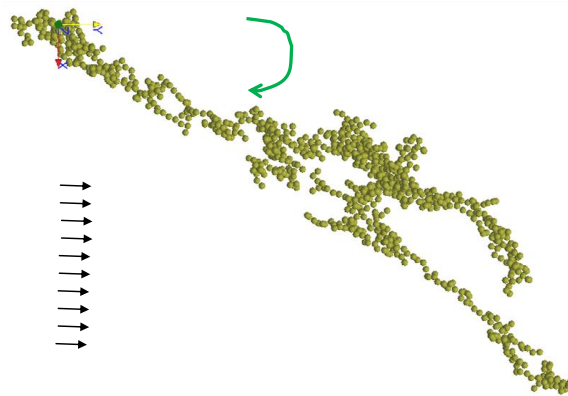
Phase de déformation sans fragmentation, $\dot{\gamma}t \approx 1$ 

Figure 4.3 – Phase de déformation sans fragmentation de l'agglomérat mère.

Deuxième zone : fragmentation-restructuration ($1 \leq \dot{\gamma}t \leq 13,5$)

La figure 4.4 montre une vue de la microstructure des floccs dans la deuxième zone décrite par la cinétique d'évolution de la microstructure.

Dans cette zone, l'agglomérat mère se fragmente car il y a diminution du nombre moyen de particules primaires par floc et donc augmentation du nombre de floccs en suspension (Fig. 4.2a)). Cette zone peut être décomposée en trois sous-zones :

- ▷ une première sous-zone où il y a fragmentation et déformation sans pour autant qu'il y ait restructuration. En effet, le nombre de floccs augmente, le nombre moyen de contacts par floc reste constant pour ($1 \leq \dot{\gamma}t \leq 2,7$) et la dimension fractale diminue rapidement. Cette chute de dimension fractale est due à la formation des floccs ayant des structures quasi-linéaires ne présentant aucune boucle et qui s'alignent facilement dans la direction de l'écoulement (Fig. 4.4). Ces floccs quasi-linéaires font chuter la dimension fractale moyenne de la suspension,

- ▶ Dans la deuxième sous-zone ($2,7 < \dot{\gamma}t \leq 5,8$), le nombre moyen de particules primaires montre que la fragmentation se réduit et on observe un début de restructuration qui se traduit par l'augmentation de la coordinence moyenne au sein des flocs (Fig. 4.2c). Il y a de ce fait une création de nouvelles liaisons,
- ▶ Enfin, dans la troisième et dernière sous-zones ($5,8 < \dot{\gamma}t \leq 13,5$), il n'y a plus de fragmentation. Les flocs ont atteint à ce stade une taille minimale stable en deçà de laquelle il n'est plus possible de rompre les liens cohésifs (Fig. 4.2a)). La dimension fractale moyenne atteint son minimum ($\langle D_f \rangle \approx 0,8D_f$, soit $\langle D_f \rangle \approx 1,43$) comme le montre la figure 4.2b). Par ailleurs, la restructuration se poursuit comme on peut l'observer sur la figure 4.2c) qui montre une augmentation du nombre de coordination moyen.

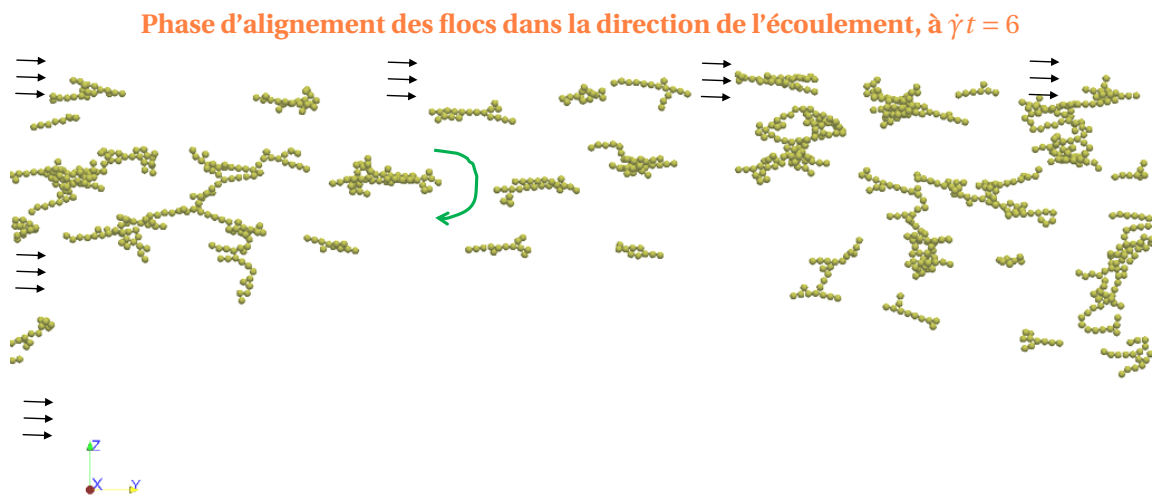


Figure 4.4 – Phase d'alignement des flocs dans la direction du champ d'écoulement du fluide.

Troisième zone : restructuration

Au bout d'un temps suffisamment long comme le montre la figure 4.2a), la taille moyenne des flocs (et le nombre de flocs) ne varient plus. En raison de la rotation des flocs dans l'écoulement, du mouvement relatif des particules primaires, la structuration des particules dans les flocs conduit à la formation des flocs de plus en plus compacts. Ce processus de densification est visible par l'augmentation de la dimension fractale moyenne (Fig. 4.2b)) et du nombre de coordination moyen (Fig. 4.2c)) qui s'étendent de ($13,5 < \dot{\gamma}t \leq 67,5$).

Quatrième zone : état stationnaire ($67,5 < \dot{\gamma}t \leq \dot{\gamma}t_\infty$)

La figure 4.5 montre une vue de la microstructure des flocs dans la dernière zone décrite par la cinétique d'évolution de la microstructure. Dans cette dernière zone, outre le nombre moyen de particules primaires par flocs (Fig. 4.2a)) et le nombre de flocs, la dimension fractale et le nombre de coordination moyen deviennent constants (Fig. 4.2b) et 4.2c). En effet, les flocs de tailles stables atteignent une dimension fractale moyenne à l'équilibre estimée à $\langle D_f \rangle \approx 1,13D_f$, soit une dimension fractale moyenne égale à $2,03 \pm 0,02$ pour toutes les simulations menées dans le cadre de cette thèse sauf mention contraire. L'intérêt de cette normalisation de la dimension fractale des flocs par rapport à la dimension fractale des agglomérats mère permet de se comparer avec d'autres résultats expérimentaux, théoriques et numériques disponibles dans la littérature comme nous le verrons dans les lignes qui suivent. Le nombre de coordination moyen à l'équilibre est proche de $z^* \approx 2,6z$, soit $z^* \approx 5,20$. C'est

la coordinence maximale des floccs qu'il est possible d'atteindre dans les systèmes que nous avons étudiés. L'état stationnaire dont il sera question dans la suite de ce manuscrit, est celui qui conduit à la fois à une taille et une structure stables des floccs (Fig. 4.5). Un phénomène de relaxation est observé sur la figure 4.2 que nous tenterons de décrire à travers la mise en place d'un modèle empirique issu des simulations numériques (section 4.2.3).

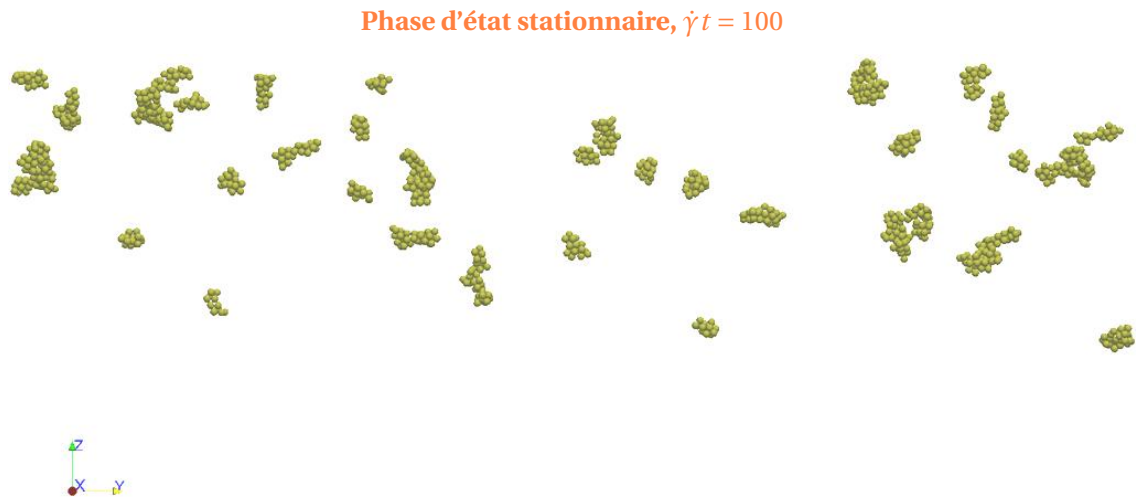


Figure 4.5 – Distribution de la taille des floccs (nombre de particules primaires par flocc) à l'état d'équilibre, $\dot{\gamma}t = 100$.

L'analyse de l'état d'équilibre fait l'objet de la section 4.3, cependant, pour fixer les idées, dans cette simulation et à l'état d'équilibre, le flocc le plus petit (en nombre de particules) contient 11 particules primaires et le plus grand est composé de 62 particules primaires. Dans la zone de fragmentation avec structuration, l'étendue de la taille des floccs est $6 \leq N_p(t) \leq 256$.

Discussions et comparaisons

L'agglomérat mère s'étire et se fragmente en deux agglomérats secondaires (floccs) de tailles quasi-égales puis en plusieurs dont la distribution des tailles peut être différente. Ce comportement est cohérent avec les observations expérimentales rapportées par [2] et [292] et les résultats des simulations numériques obtenus récemment par [123, 203]. La fragmentation de l'agglomérat mère n'est possible que si les forces dues au champ d'écoulement du fluide sont suffisamment importantes pour vaincre les forces de cohésion. La rupture de l'agglomérat se produit à l'endroit où l'attraction est maximale. Les floccs récemment formés s'alignent à leur tour dans la direction de l'écoulement en formant des chaînes plus ou moins linéaires (Fig. 4.4). La cinétique décrivant l'évolution du nombre moyen de particules par flocc est en accord avec les observations expérimentales de [22] qui ont étudié le processus de fragmentation des particules monodisperses de latex par diffusion de la lumière aux petits angles. Cette cinétique de fragmentation est également conforme aux résultats des simulations numériques récemment rapportées par [123] qui ont étudié la fragmentation et restructuration des agglomérats lâches soumis à un cisaillement simple. Le fait que la taille des floccs atteigne une taille limite est bien connu [22–24, 123]. Cet état d'équilibre est le résultat de l'établissement d'un équilibre dynamique entre la fragmentation et l'agglomération, équilibre souvent décrit par des lois d'échelles que nous discuterons dans la section 4.3.

Nous avons par ailleurs suivi la cinétique d'évolution de la structure des agglomérats à travers

la dimension fractale. Dans la phase de fragmentation, l'alignement des floes dans la direction de l'écoulement du champ d'écoulement du fluide conduit à des floes ayant une structure en forme de chaînes (quasi)linéaires ou ramifiés ne comportant aucune boucle. Cet état est caractérisé par une valeur de la dimension fractale qui suggère dans ces conditions des valeurs proches de l'unité comme l'ont montré d'autres auteurs [123, 293–295]. A l'équilibre, nous avons obtenu une dimension fractale moyenne adimensionnée égale à

$$\frac{\langle D_f \rangle}{D_f} \approx 1,13, \quad (4.1)$$

soit une dimension fractale moyenne égale à $2,03 \pm 0,02$. L'incertitude correspond à celle obtenue sur la caractérisation des agglomérats mère après leur génération (c.f. chapitre 2, section 3.4.1). Cette valeur indique que les floes obtenus à l'équilibre sont compacts. La valeur obtenue est proche de celle mesurée expérimentalement par [8] qui ont étudié la structure des agglomérats de particules de latex de diamètre $2\mu\text{m}$ durant le processus d'agglomération et de fragmentation sous écoulement cisailé (faibles taux de cisaillement avec un dispositif de Couette). Ces suspensions diluées ($\phi_0 = 5 \cdot 10^{-5}$) ont été préparées dans une solution de NaCl dans de l'eau ultra-pure. Par ailleurs, les expériences réalisées sur des suspensions diluées ($\phi_0 \approx 1 \cdot 10^{-5}$) de particules sub-microniques de latex de diamètre $0,14\mu\text{m}$ par [22–24] sur la fragmentation des agglomérats mère de dimension fractale initiale ($D_f = 2,2$) sous cisaillement simple ont permis à ces auteurs de mesurer une dimension fractale à l'équilibre égale à $D_f = 2,5$ pour l'ensemble de leur travail. En remplaçant la valeur de 2,2 dans la relation (4.1), on obtient une dimension fractale macroscopique proche de 2,5 qui se compare très bien avec celle qu'ils ont mesuré. Oles [19] a réalisé des expériences sur des particules de latex sous cisaillement induit par un dispositif de Couette, la dimension fractale qu'il mesure au tout début de la croissance des agglomérats est de 2,1, après cisaillement et restructuration, les agglomérats deviennent plus compacts jusqu'à atteindre une dimension fractale à l'équilibre valant 2,5. Aubert & Cannell [296] ont eux aussi étudié des agglomérats de dimension fractale initiale égale à $1,75 \pm 0,05$ et trouvent après restructuration une dimension fractale à l'équilibre évaluée à $2,08 \pm 0,05$. Les valeurs de dimension fractale obtenues à l'équilibre par [19, 296] se comparent de façon satisfaisante à celle que nous obtenons à l'équilibre (Eq. (4.1)). Certains auteurs ont étudié des agglomérats mère beaucoup plus lâches, par exemple Spicer & Pratsinis [21, 297] qui partent des agglomérats de dimension fractale de 1,2 et trouvent après cisaillement simple, une légère augmentation de la dimension fractale ($D_f = 1,3$). Le rapport entre la dimension fractale finale et initiale qu'ils obtiennent est proche du rapport que nous obtenons à l'équilibre comme le montre la relation (4.1). Plus récemment, en utilisant les agglomérats mère de dimension fractale initiale $D_f = 1,79 \pm 0,03$ calculée par la fonction de corrélation densité-densité, en suspension ($\phi_0 = 1 \cdot 10^{-5}$) cisailée à des contraintes de cisaillement variables ($5 \leq \eta\dot{\gamma} \leq 100\text{Pa}$), Eggersdorfer et ses collègues [123] obtiennent à l'équilibre, une dimension fractale d'ensemble de $2,03 \pm 0,2$. L'application de la relation (4.1) donne une dimension fractale de $2,02 \pm 0,03$ qui est en accord avec la valeur qu'ils ont obtenu.

A l'équilibre, d'autres études disponibles dans la littérature confortent la valeur de la dimension fractale que nous obtenons, citons par exemple les simulations réalisées en régime laminaire par [298, 299] ou les expériences menées par Axford [300] sur des particules de latex de diamètre variant entre $0,264$ et $0,303\mu\text{m}$ en cisaillement dans un dispositif de Couette (avec une gamme de contrainte de cisaillement similaire à celle balayée par [19]) rapportent une valeur de dimension fractale proche de 2.

Ces différentes comparaisons réalisées avec des études menées dans des conditions très

variables montrent la capacité du modèle à décrire les mécanismes physiques rencontrés dans des systèmes ordinaires où les phénomènes d'agglomération, de fragmentation et de restructurations sont présents.

Les résultats des simulations montrent que la valeur asymptotique du nombre moyen de particules primaires par flocc (Fig. 4.2a) est beaucoup plus rapide à atteindre que la valeur asymptotique de la dimension fractale (Fig. 4.2b) ou du nombre de coordination (Fig. 4.2c), environ huit à dix fois plus lent. Autrement dit, la taille limite des floccs est vite atteinte alors que leur structure continue à évoluer tant que les phénomènes de relaxation et de restructuration sont présents. Malgré que la structure des floccs soit longue à stabiliser, il est indispensable d'atteindre cet état stationnaire pour s'assurer que la structure des floccs ne va plus changer ou du moins, les changements de structure sont négligeables. De cette manière, la quantification de l'eau piégée entre les floccs aura plus de sens car la quantité d'eau piégée dépend à la fois de la taille des floccs mais aussi de leur structure.

De plus, la cinétique d'évolution du nombre de coordination moyen des floccs est similaire à celle obtenue par [15] qui ont simulé des agglomérats isolés de dimension fractale initiale 1,9 pour lesquels le nombre de coordination initial est égal à 2 et soumis à un cisaillement simple ($25 < \eta\dot{\gamma}(\text{Pa}) < 45$). A l'état stationnaire, nous obtenons une coordinnence moyenne des floccs $z^*/z = 2,6$ soit $z^* = 5,20$ sur l'ensemble de nos simulations. Cette valeur se compare bien avec celle de $z^*/z = 2,75$ soit $z^* = 5,5$ obtenue à l'état stationnaire ($\dot{\gamma}t = 80$) par les mêmes auteurs [15]. Rappelons que cette augmentation de la coordinnence moyenne est expliquée par la restructuration qui rend l'ensemble des floccs dense et par conséquent le nombre de coordination atteint sa valeur maximale. Le nombre de coordination moyen que nous obtenons ici est également proche de celui donné par Potanin et al. [301] qui obtiennent $z^* = 5$ pour des structures tidimensionnelles agglomérées quasi à l'équilibre dont la dimension fractale initiale est égale à 1,8 mais aussi avec celui qui est obtenu pour des assemblages aléatoires ($z^* = 6$) [302, 303].

Pour compléter notre compréhension de l'évolution de la microstructure des agglomérats, nous traçons sur la figure 4.6, un exemple de la cinétique de l'évolution du rapport de forces χ_v entre forces hydrodynamiques et cohésives (Eq. (3.37)).

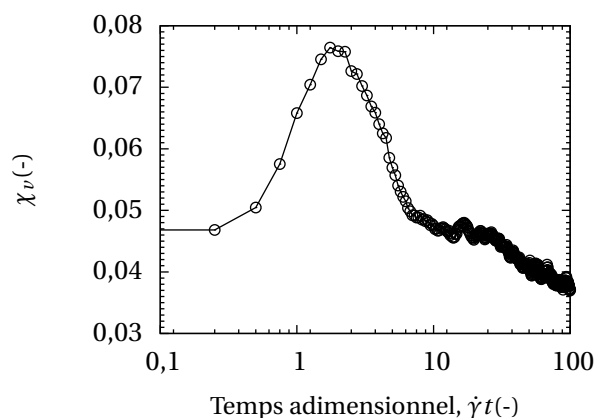


Figure 4.6 – Évolution typique du rapport de forces entre hydrodynamique et cohésion dans un agglomérat composé de particules monodisperses. L'exemple montré sur cette figure est obtenu sur un agglomérat mère de 1024 particules primaires de diamètre $0,5\mu$ cisailé à 100Pa.

On distingue sur cette cinétique, quatre phases cruciales comme dans le découpage temporel précédent (cinétiques $\langle N_p \rangle$, $\langle D_f \rangle$ et z^*). Une première phase où le rapport de forces est quasi-constant, suivi d'une phase d'accroissement du rapport de forces jusqu'à atteindre un pic (au pic la valeur de $\chi_v \rightarrow 0,08$). De plus, elle est très proche de celle donnée par la condition de la fragmentation établie analytiquement par Higashitani et al. [210] après écriture du rapport de forces entre forces motrices et forces résistantes. Dans une troisième phase, une fois que le pic est atteint, le ratio χ_v décroît car la quantité $\sum_i \|\mathbf{F}_{ij,v}(t)\|$ augmente plus vite que la quantité $\sum_i \|\mathbf{F}_{i,h}(t)\|$. Dès lors, il y a augmentation de la cohésion, accélération du processus de restructuration et densification des flocs comme nous l'avons montré précédemment (Fig. 4.2). Le ratio χ_v continue à décroître jusqu'à tendre vers un pallier qui correspond à une phase quasi-stationnaire dans laquelle un équilibre s'établit entre forces motrices et résistantes comme explicité plus haut (Fig. 4.2).

4.2.3 Prédiction de la fragmentation des agglomérats mère et de la taille des flocs

Temps de fragmentation

La probabilité de fragmentation d'un agglomérat dépend à la fois de la résistance mécanique de l'agglomérat et de l'intensité de la contrainte de cisaillement hydrodynamique agissant à la surface de l'agglomérat [3]. Dans la littérature sur l'agglomération et la fragmentation des agglomérats on trouve soit une loi de puissance soit une loi exponentielle pour calculer la probabilité de fragmentation d'un agglomérat. Cette probabilité fait intervenir la résistance à l'adhésion et contrainte de cisaillement hydrodynamique [3]. Les différences observées dans la littérature viennent essentiellement du niveau de description que l'on fait de l'hydrodynamique et de l'adhésion. Ici, la probabilité de fragmentation est exprimée en fonction du rapport des forces entre, forces motrices (forces hydrodynamique) et forces résistantes (forces attractives maximales de van der Waals) afin de la relier au nombre de fragmentation noté G (Eq. (3.35)), que nous avons explicité et discuté dans la section 3.5. Rappelons que le développement de G est basé sur une hypothèse d'une fragmentation d'un doublet de particules primaires. On définit la probabilité de fragmentation d'un agglomérat par la relation (4.2) :

$$\zeta_r \propto \exp\left(-\frac{F_{h,\max}}{F_{a,\max}}\right) \quad (4.2)$$

Connaissant cette probabilité de fragmentation, il est possible d'estimer le temps de fragmentation, t_r , comme le produit du temps caractéristique de cisaillement ($1/\dot{\gamma}$) à la probabilité de rompre un agglomérat, ζ_r tel que défini par l'équation (4.3).

$$t_r \approx \frac{1}{\dot{\gamma}} \exp(-G) \quad (4.3)$$

Le temps caractéristique de cisaillement est le temps nécessaire pour déformer un agglomérat sous sollicitations hydrodynamiques. On peut, à partir de l'expression de t_r , définir un temps caractéristique adimensionné de rupture des agglomérats par $t_r^* = \dot{\gamma} t_r$. L'application de la relation (4.3) à un cas typique étudié dans cette partie dont les conditions sont résumées dans le tableau 4.1 prédit une fragmentation à $t_r \approx 9,15 \cdot 10^{-06}$ secondes soit $t_r^* = 0,92$ qui est une bonne prédiction par comparaison avec les résultats des simulations numériques discrètes présentés sur la figure 4.1 où la fragmentation apparaît à $t_r^* \approx 1$.

Tableau 4.1 – Définition des paramètres utilisés pour estimer le temps d'apparition de la première fragmentation d'un agglomérat mère de 1024 particules primaires sous cisaillement.

$\eta\dot{\gamma}$ (Pa)	η (Pa.s)	A_H (m)	h_0 (m)	d (μm)	G (-)
100	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-20}$	$0,4 \cdot 10^{-09}$	0,5	$8 \cdot 10^{-2}$

Il est par ailleurs intéressant de constater que la valeur du nombre de fragmentation G correspond à la valeur critique du rapport de forces χ_ν observée précédemment sur la figure 4.6.

Taille des flocs à l'équilibre

Nous proposons un modèle empirique décrivant la cinétique de fragmentation des agglomérats sous cisaillement laminaire et de prédiction du nombre moyen de particules primaires par floc à l'état d'équilibre. L'évolution temporelle du nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p \rangle(t)$ observée sur les courbes de toutes nos simulations monodisperses peut être décrite par le modèle défini par l'équation (4.4).

$$\frac{\langle N \rangle_p(t)}{N_p} = \min \left(1, \left[\frac{A}{(G\dot{\gamma}t)^\alpha} + n_\infty \right] \right), t\dot{\gamma} > 0 \quad (4.4)$$

où N_p est le nombre particules primaires de l'agglomérat mère avant fragmentation, n_∞ est le nombre moyen de particules primaires par floc à l'état d'équilibre, α et A sont des paramètres de calage du modèle et G est le nombre de fragmentation défini dans la section 3.5. Les valeurs des constantes sont déterminées par ajustement du modèle (4.4) avec les résultats numériques. Ainsi, par exemple la suspension dont la cinétique d'évolution de $\langle N \rangle_p(t)$ a été tracée sur la figure 4.2 pour $\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$ et $2a = 0,5\mu\text{m}$, les constantes d'ajustement A et α du modèle sont respectivement égales à $2,12 \cdot 10^{-6}$ et $3,59 \pm 0,01$ avec une incertitude liée à l'ajustement de ce paramètre. Le modèle (4.4) prédit un nombre moyen de particules primaires par floc à l'état stationnaire n_∞ égal à $0,013N_p$ soit 27,46 qui est en bon accord avec les prédictions des simulations numériques comme le montre la figure 4.7.

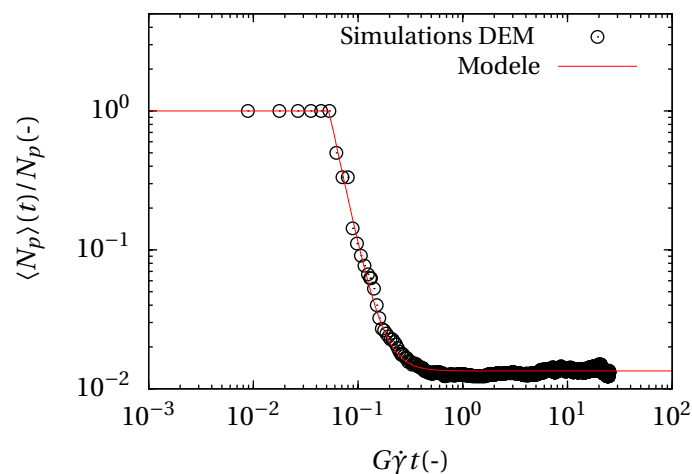


Figure 4.7 – Ajustement des paramètres du modèle décrivant la cinétique du nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p \rangle(t)$ et comparaison par les résultats des simulations numériques par la méthode aux éléments discrets.

Les cinétiques de fragmentation ainsi que les mécanismes associés étant maintenant bien connus dans le cas d'un gradient de vitesse et d'une taille d'agglomérat mère donnés, nous souhaitons étudier l'influence de la taille de l'agglomérat mère et de la contrainte de cisaillement sur les grandeurs précédemment observées (la taille et la structure des flocs).

4.2.4 Effet de la taille de l'agglomérat mère

Le nombre de particules composant un échantillon numérique conditionne le temps de calculs du modèle. Cependant, l'utilisation d'un nombre réduit de particules peut modifier la réponse physique des simulations. Il s'agit donc de déterminer l'influence du nombre de particules primaires contenues dans l'agglomérat mère, autrement dit l'influence de la taille de l'agglomérat mère sur la réponse physique du système en terme de cinétique de fragmentation et plus loin sur les modifications éventuelles du comportement de la suspension à l'état d'équilibre.

Des simulations sont menées pour des agglomérats mère constitués de 512, 1024, 2048 et 4096 particules primaires. La dimension de la cellule de simulation et les conditions des simulations demeurent inchangées. Les fractions volumiques en particules sont respectivement de $7,94 \cdot 10^{-5}$, $1,59 \cdot 10^{-4}$, $3,18 \cdot 10^{-4}$ et $6,35 \cdot 10^{-4}$. Les conditions diluées sont par conséquent maintenues pour l'ensemble des simulations.

La figure 4.8 montre l'influence du nombre de particules primaires dans l'agglomérat mère, N_p : a)- sur l'évolution du nombre moyen de particules par floc, $\langle N_p \rangle$, et b)- sur le rapport de forces, χ_v , entre forces de cohésion de van der Waals et forces hydrodynamiques en fonction du temps adimensionnel.

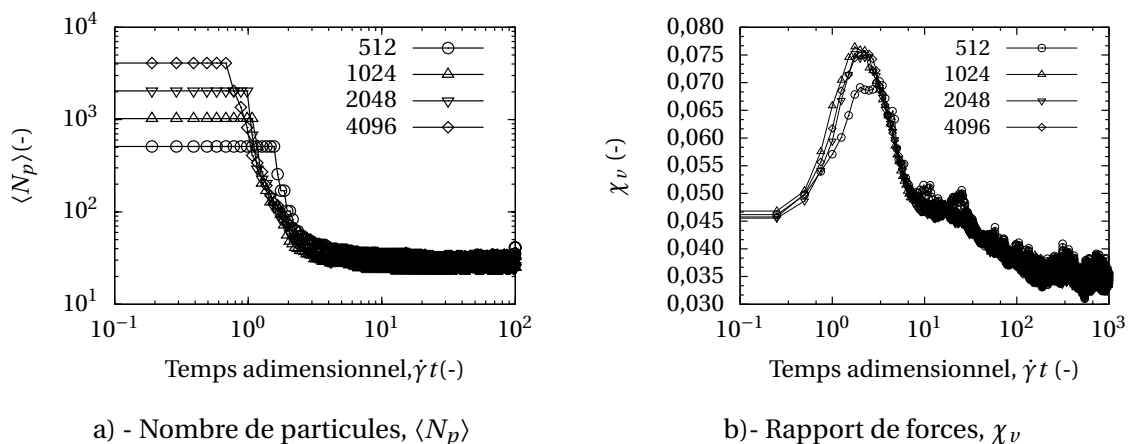


Figure 4.8 – Influence du nombre moyen de particules primaires dans l'agglomérat mère N_p (512, 1024, 2048 et 4096 particules primaires) sur la cinétique : a)- du nombre moyen de particules primaires par floc, $\langle N_p \rangle$ et b)- du rapport de forces entre forces de cohésion de van der Waals et forces hydrodynamiques. La contrainte de cisaillement appliquée est de 100 Pa et le diamètre des particules primaires est égal à $d = 0,5 \mu\text{m}$.

Nous notons que le temps d'apparition de la première fragmentation évolue avec la taille de l'agglomérat mère. La fragmentation de l'agglomérat mère est retardée à mesure que sa taille diminue (Fig. 4.8a)-). La fragmentation de l'agglomérat mère apparaît aux alentours de $\dot{\gamma}t = 1$ qui correspond au temps caractéristique de cisaillement ($t = 1/\dot{\gamma}$). Comme évoqué précédemment, une dizaine de temps adimensionnel est suffisant pour atteindre la taille critique des flocs, c'est-à-dire, le nombre minimal de particules par floc. Dans cette

phase quasi-stationnaire, les effets du nombre de particules primaires dans l'agglomérat mère sont faibles. De même, les effets de la taille de l'agglomérat mère sont visibles sur le rapport de forces χ_v entre forces attractives de van der Waals et forces hydrodynamiques jusqu'au pic. Ensuite, toutes les cinétiques se superposent ce qui indique que les effets de taille deviennent négligeables. Toutefois, les fluctuations s'amplifient lorsque le nombre de particules primaire, N_p est égal à 512.

La figure 4.9 présente l'influence du nombre de particules primaires contenu dans l'agglomérat mère : a)- sur l'évolution du rayon de giration moyen, $\langle R_g \rangle$ et, b)- sur la dimension fractale moyenne, $\langle D_f \rangle$ en fonction du temps adimensionnel.

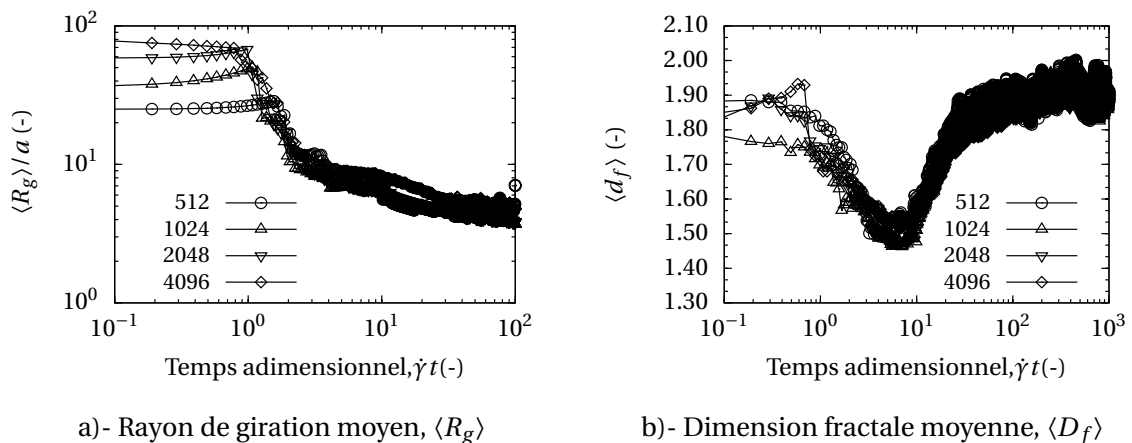


Figure 4.9 – Influence de la taille de l'agglomérat mère et de la fraction volumique solide de la suspension sur la cinétique de la fragmentation. a)-rayon de giration moyen, $\langle R_g \rangle$ et b)- dimension fractale moyenne, $\langle D_f \rangle$. L'agglomérat mère est cisaillement à une contrainte $\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$.

Le nombre de particules primaires dans l'agglomérat mère influence de la même manière les cinétiques du rayon de giration et de la dimension fractale moyenne que celles du nombre moyen de particules primaires par floccule et du rapport de forces au sein de l'agglomérat mère. En effet, avant fragmentation de l'agglomérat mère, les cinétiques dépendent du nombre de particules dans l'agglomérat mère. Le rayon de giration moyen décroît avec le nombre de particules primaires dans l'agglomérat mère (Fig. 4.9 a)-). Cependant, l'évolution de la structure des agglomérats mère dans la phase de déformation ne semble pas obéir à une règle bien définie (Fig. 4.9 b)-). Dans la phase d'équilibre, le rayon de giration et la dimension fractale moyenne dépendent très peu du nombre de particules contenues dans l'agglomérat mère. Les fluctuations de la dimension fractale à l'état stationnaire sont nettement diminuées pour des agglomérats de grande taille, sans doute en raison du traitement statistique que nous faisons des données obtenues. En effet, on dispose d'une quantité de floccules plus importante pour des agglomérats mère de grande taille.

Plusieurs pistes sont possibles pour expliquer le décalage dans le temps de la fragmentation des agglomérats mère en fonction de leur taille (Fig. 4.8 a)-).

- ▶ En premier lieu, on peut tenir un raisonnement probabiliste à savoir, la probabilité de trouver des liaisons faibles augmente avec la taille de l'agglomérat mère, en ce sens, on peut dire que les grands agglomérats sont plus fragiles. Par ailleurs, la sollicitation change avec la longueur caractéristique de l'agglomérat mère. Le fait que l'agglomérat est plus

grand implique que la résultante des forces à mi longueur est plus élevée et donc qu'il casse plus vite.

- ▶ En deuxième lieu, nous proposons d'aborder le problème par l'analyse fractale pour tenter de comprendre et d'expliquer ce décalage temporel de la fragmentation. La taille des agglomérats et leur densité sont deux principaux paramètres nécessaires pour décrire la structure des agglomérats [299]. De nombreuses études ont montré que ces deux paramètres peuvent être reliés au moyen de la théorie fractale [113, 304–306]. Dans le modèle fractal, la densité, ρ_a et la taille caractéristique d'un agglomérat, R_g , sont reliées par une loi de puissance de la forme (4.5) [113, 131, 304, 307].

$$\rho_a = \rho_f + (\rho_s - \rho_f) k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f - d} \quad (4.5)$$

où ρ_f et ρ_s sont respectivement les masses volumiques du milieu continu (l'eau dans notre étude) et du milieu discret (particules solides). R_g est le rayon de giration de l'agglomérat mère, a est la taille des particules primaires, D_f est la dimension fractale de l'agglomérat mère et k_f est le pré-facteur structural. Par ailleurs, la loi fractale reliant le nombre de particules primaires dans l'agglomérat mère, N_p à sa taille caractéristique adimensionnée R_g/a est rappelée conformément à la relation (4.6).

$$N_p = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f} \quad (4.6)$$

En combinant les équations (4.5) et (4.6) on aboutit à la relation (4.7) [308].

$$\rho_a = \rho_f + (\rho_s - \rho_f) N_p^{1-3/D_f} \quad (4.7)$$

Par ailleurs, la dimension fractale des agglomérats mère est égale à 1,8 indépendamment de leur taille et les masses volumiques des particules et du fluide sont également invariables.

$$\rho_a \propto N_p^{-0,66} \quad (4.8)$$

L'expression (4.8) montre que la densité d'un agglomérat, ρ_a décroît avec l'augmentation du nombre de particules primaires dans ce dernier tandis que la porosité augmente. Or, la cohésion d'un agglomérat est affectée par sa porosité, moins il est poreux, plus il va résister aux sollicitations du fluide. Par conséquent, les agglomérats de grandes tailles vont fragmenter beaucoup plus vite que les agglomérats de petites tailles, ce qui peut expliquer les résultats de la figure 4.8.

Une influence du nombre de particules primaires dans l'agglomérat mère est observée sur l'apparition de la première fragmentation. Cependant, la structure des flocs à l'état stationnaire ne semble pas montrer des changements notables apportés par la taille des agglomérats mère conformément aux valeurs de la dimension fractale moyenne. Le résultat à l'équilibre nous intéresse particulièrement car notre objectif est de caractériser la microstructure des flocs produits à l'état stationnaire. Ce résultat est intéressant car il nous permettra, dans la suite de notre travail, d'étudier les agglomérats mère indépendamment de leur taille dans la limite de $N_p > 512$ en ayant la certitude que les phénomènes physiques que nous souhaitons étudier sont conservés. Mais aussi, de trouver un compromis entre la taille de l'agglomérat mère et la réduction du temps des calculs.

4.2.5 Effet de la contrainte de cisaillement

Dans cette section, nous examinons l'influence de la contrainte de cisaillement du fluide sur la cinétique du nombre moyen de particules primaires par floccule et du rapport entre forces totales hydrodynamiques et de van der Waals puis sur le temps de fragmentation des agglomérats mère.

La figure 4.10 a) montre la relation entre le temps de première fragmentation des agglomérats mère et la contrainte de cisaillement pour des agglomérats de taille variable. La figure 4.10 b) montre l'influence de la contrainte de cisaillement sur la cinétique d'évolution du nombre moyen de particules primaires par floccule pour un agglomérat mère de 2048 particules primaires.

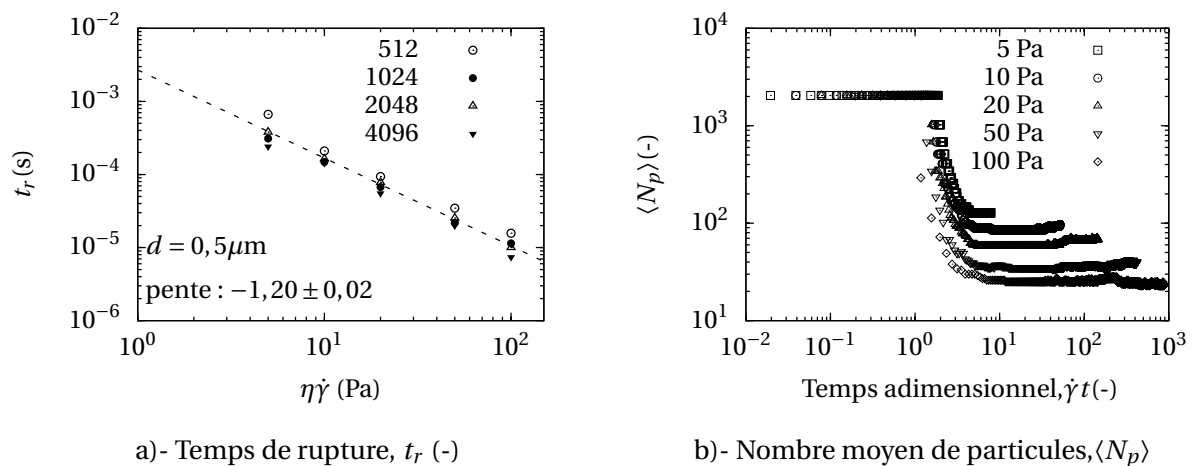


Figure 4.10 – : a)- Dépendance de la fragmentation des agglomérats mère de taille variable à la contrainte de cisaillement hydrodynamique suivant une loi de puissance dont l'exposant géométrique r , vaut $-1,20 \pm 0,02$. b)- Effets de la contrainte de cisaillement hydrodynamique sur la cinétique du nombre moyen de particules primaires par floccule pour une taille d'agglomérats mère de 2048 particules primaires. Le diamètre des particules primaires est égal à $0,5 \mu\text{m}$.

Pour chaque gradient de vitesse, la taille des floccules diminue rapidement et atteint ensuite un état d'équilibre. Cependant, lorsque le gradient de vitesse est augmenté, la taille finale des floccules diminue en raison du cisaillement croissant qui augmente le taux de fragmentation des floccules (Fig. 4.10 a). Nous discuterons plus en détail le comportement des floccules à l'équilibre dans la section 4.3. Par ailleurs, le temps de fragmentation des agglomérats mère est retardé et la convergence vers l'état d'équilibre est plus lente lorsque la contrainte de cisaillement diminue (Fig. 4.10 b-). En effet, le temps de fragmentation dépend étroitement de la contrainte de cisaillement appliquée, dans la gamme des contraintes de cisaillement que nous avons exploré dans ce travail. Le temps de fragmentation décroît en loi en puissance (Eq. 4.9) avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement hydrodynamique (Fig. 4.10 a-).

$$t_r \propto (\eta\dot{\gamma})^{-r} \quad (4.9)$$

L'exposant $r = -1,20 \pm 0,02$ obtenu en traçant en log-log le temps de début de fragmentation en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée est indépendant de la taille de l'agglomérat mère. Cependant, on peut voir que, si le temps physique (parfois appelé temps de relaxation) est mis à l'échelle par rapport au taux de cisaillement, la fragmentation de tous les agglomérats mère intervient pratiquement à la même période, à savoir pour $\dot{\gamma}t \approx 1$ quelle

que soit la contrainte de cisaillement. Ce temps de fragmentation n'est sans doute pas le fruit du hasard car on reconnaît dans cette expression le temps caractéristique de cisaillement que nous avons évoqué précédemment. En effet, en rhéologie, il est bien connu que, si un système a un temps de relaxation naturel égal à t_r , alors si on applique un cisaillement égal à $\dot{\gamma}$ tel que $\dot{\gamma}t_r$ est grand devant 1, le système n'a pas le temps de relaxer et sa structure est profondément affectée par le cisaillement.

La figure 4.11 montre l'évolution du rapport χ_v , des forces hydrodynamiques et attractives en fonction du temps adimensionnel. Nous rappelons que χ_v est donné par la relation (3.37). La cinétique est similaire à celle déjà décrite figures 4.6 et 4.8. Nous nous focalisons donc sur les éventuels changements apportés par la variation de la contrainte de cisaillement hydrodynamique. On peut voir que, quelle que soit la contrainte de cisaillement hydrodynamique appliquée, la cinétique d'évolution du nombre adimensionnel χ_v est la même. En effet, l'amplitude de χ_v , c'est-à-dire des forces hydrodynamiques, augmente avec la contrainte de cisaillement quel que soit $\dot{\gamma}$. Nous observons également un léger décalage du pic vers la droite quand le cisaillement diminue, ce qui va dans le sens de l'évolution du temps de première fragmentation avec la contrainte de cisaillement observée précédemment (Fig. 4.10 a).

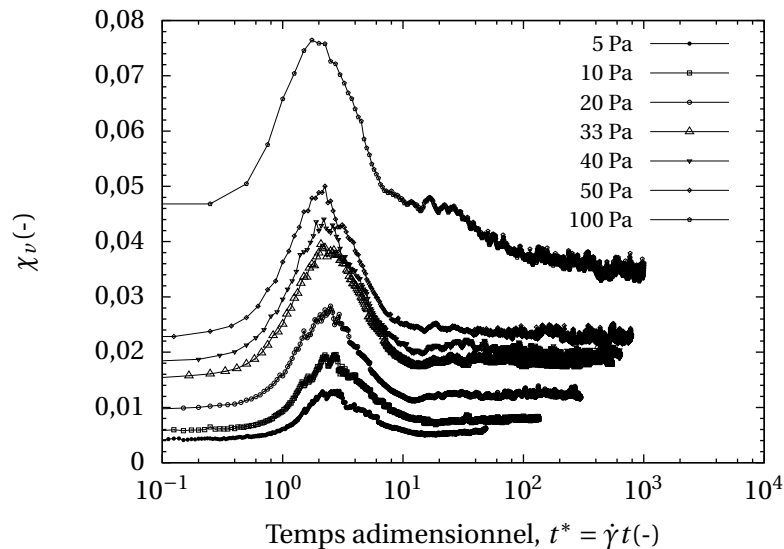


Figure 4.11 – Effet de la contrainte de cisaillement hydrodynamique, $\eta\dot{\gamma}$ sur le ratio χ_v , qui évalue au cours du temps, la compétition entre forces globales hydrodynamique et attractive de van der Waals.

Le pic observé dépend donc étroitement de la contrainte de cisaillement. L'équilibre dynamique précédemment évoqué se confirme à travers le nombre χ_v au-delà d'un temps adimensionnel de $\dot{\gamma}t = 10$. L'établissement de cet équilibre est la conséquence de la restructuration des floes qui provoque une augmentation du nombre de liaisons et donc de la force de cohésion totale comme l'a précédemment confirmé la variation du nombre de coordination (Fig. 4.2 c)-). Nous avons extrait les valeurs de χ_v dans les trois zones : déformation, valeur au pic de fragmentation et zone d'équilibre pour chaque contrainte de cisaillement dans le but d'établir la relation entre ce dernier et la contrainte de cisaillement. Les données sont reportées sur la figure 4.12. On note sur cette courbe, une dépendance en loi de puissance entre χ_v et $\eta\dot{\gamma}$. Le nombre adimensionnel χ_v augmente avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement hydrodynamique. Si l'on se focalise sur l'évolution du pic de χ_v avec la vi-

tesse de cisaillement, on s'aperçoit que celui-ci augmente avec la contrainte de cisaillement et confirme les résultats de la figure 4.11.

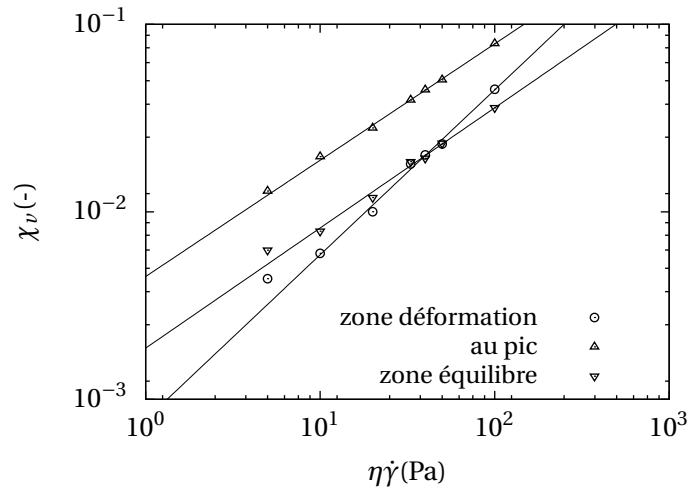


Figure 4.12 – Relation en loi de puissance entre χ_v et la contrainte de cisaillement appliquée dans les trois zones observées sur la figure 4.6 (zone de déformation de l'agglomérat mère, zone où l'attraction maximale est atteinte et zone d'équilibre dynamique). Agglomérat de 1024 particules primaires monodisperses de diamètre $0,5\mu\text{m}$.

De nombreuses contributions théoriques, numériques et expérimentales soulignent l'établissement d'une taille critique des agglomérats dans les conditions similaires aux nôtres et même dans des conditions d'écoulements turbulents. Ainsi, nos résultats viennent corroborer ceux de la littérature comme le montrent les références [22–24], [19], [2, 20, 21, 309] et [8]. D'autres auteurs comme par exemple [202], [310], [311], [205] montrent que pour chaque contrainte hydrodynamique appliquée il existe une taille critique stable au-dessous de laquelle l'ensemble se comporte comme un corps rigide et ne se fragmente plus. Autrement dit, la taille critique des floes est bien dépendante de la contrainte de cisaillement comme nous l'avons montré dans ce travail. Cependant, le temps de fragmentation des agglomérats n'a été que très peu étudié malgré l'intérêt pratique qu'il pourrait présenter. En effet, il est possible d'estimer le temps de fragmentation d'un agglomérat quelconque en réponse à une sollicitation hydrodynamique même si la description précise de l'écoulement autour d'un agglomérat reste à notre connaissance un problème non complètement résolu. Ceci permet par exemple de déterminer la durée minimale de malaxage d'une suspension préalablement agglomérée pour commencer à (re)dispenser les particules primaires. Eggersdorfer et al. [123] ont trouvé la valeur de $1,40 \pm 0,06$ pour l'exposant r de la relation en loi de puissance (4.9). Les auteurs ont étudié des agglomérats lâches de particules primaires de diamètre $0,5\mu\text{m}$ en suspension sous cisaillement laminaire. L'écart observé entre la valeur de r obtenue par ces auteurs et celle que nous avons déterminée ($r = 1,20 \pm 0,02$) pour les particules de même taille, est sans doute issue d'une contribution de forces de torsion que nous n'avons pas prise en compte dans notre travail. Or, la sollicitation de torsion va créer une scission qui va contribuer à l'augmentation de la vitesse et du taux de fragmentation puisque que la pente r caractérise cette fragmentation.

4.3 Analyse de l'état stationnaire et caractérisation des floccs

4.3.1 Analyse des lois d'échelles

Les objectifs de cette analyse sont tout d'abord de caractériser le comportement macroscopique de nos suspensions, ensuite de se comparer aux lois d'échelles pour montrer la capacité du modèle à décrire de façon satisfaisante le comportement macroscopique des suspensions agglomérées. Nous nous limiterons à établir les lois d'échelles permettant de décrire la variation de la taille des floccs caractérisée par le rayon de giration moyen, $\langle R_g \rangle$ et le nombre moyen de particules primaires dans le flocc, $\langle N_p \rangle$. Ce type d'analyse est courant comme en témoignent de nombreuses études expérimentales, théoriques et numériques consacrées à l'étude de la taille des agglomérats, au cours du temps ou à l'équilibre [22, 107, 123, 195, 205, 312].

La figure 4.13 montre pour des systèmes à l'équilibre, un exemple de variation du rayon de giration moyen adimensionné par rapport au rayon d'une particule élémentaire en fonction de la contrainte de cisaillement hydrodynamique appliquée.

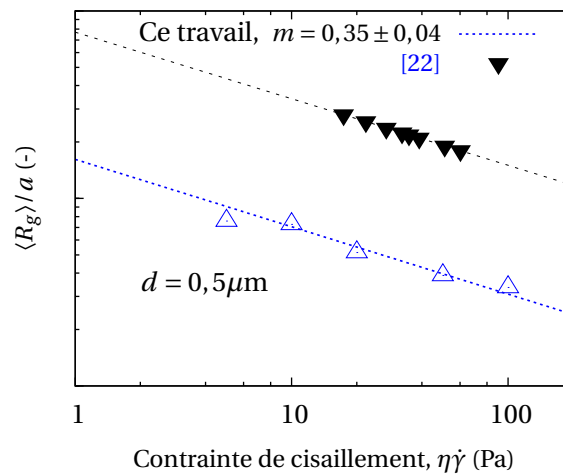


Figure 4.13 – Dépendance en loi de puissance du rayon de giration moyen des floccs à la contrainte de cisaillement hydrodynamique appliquée, $\dot{\gamma}\eta$. Les agglomérats mère de dimension fractale $1,8 \pm 0,02$ sont composés de particules primaires de diamètre $d = 0,5 \mu\text{m}$. L'exposant géométrique $m = 0,35 \pm 0,04$ représente la pente de la droite (4.13). Les résultats sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement par Sonntag & Russel [22].

Le rayon de giration moyen des floccs à l'équilibre, $\langle R_g \rangle$ décroît en loi de puissance avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement hydrodynamique appliquée par la relation (4.10).

$$\frac{\langle R_g \rangle}{a} = C(\eta\dot{\gamma})^{-m} \quad (4.10)$$

où C est une constante qui dépend des conditions hydrodynamiques, physico-chimiques de la suspension et de la structure des agglomérats mère. $m = 0,35 \pm 0,04$ est un exposant géométrique que nous avons déterminé par ajustement linéaire des données moyennées issues des simulations réalisées sur des agglomérats de taille variable (512–2048) cisailés avec une contrainte hydrodynamique dans la gamme (5 – 100 Pa). L'exposant géométrique a une signification physique, en effet, il caractérise l'équilibre entre les forces hydrodynamiques

qui ont tendance à séparer les particules et les forces de van der Waals qui tendent à maintenir les particules en cohésion au sein de l'agglomérat. Il permet par ailleurs de classer les agglomérats en fonction de leur comportement mécanique, c'est-à-dire les mécanismes de fragmentation auxquels ils répondent en fonction des sollicitations qui leurs sont appliquées. D'après Snabre & Mills [219], l'exposant m dépend principalement de la réversibilité de la déformation de l'agglomérat sous l'action de contraintes externes. Les agglomérats mère sont fragmentés pour former des agglomérats secondaires (flocs) de taille approximativement égales car les déformations élastiques sont transmises sur toute la structure. Une approche de champ moyen développée par Snabre & Mills [219] donne une loi d'échelle semblable à l'équation phénoménologique (4.10) avec $m = 1/3$ pour les agglomérats rigides et $m = 1/2$ pour les agglomérats déformables. Ces résultats viennent confirmer les simulations numériques de Potanin [102], les expériences de Torres [221] et les résultats théoriques de Wessel & Ball [107] issus d'une analyse de l'équilibre des forces. La valeur de $m_r \leq 1/3$ est couramment employée comme borne supérieure pour les agglomérats rigides et $m_s \geq 1/2$ comme borne inférieure pour les agglomérats souples. Cependant, les données expérimentales rapportent couramment des valeurs de m qui sont plutôt comprises entre m_r et m_s [18, 22, 102]. L'exposant géométrique obtenu pour des agglomérats lâches avec $m \geq 1/2$, suggère que les liaisons sont souples, c'est-à-dire, gouvernées par les forces purement centrales. Pour les agglomérats rigides, ($m \leq 1/3$), les liaisons entre particules primaires sont rigides, c'est-à-dire, dues à la contribution des forces non-centrales (tangentiellles). D'autre part, les exposants m_r et m_s dépendent faiblement de la dimension fractale des agglomérats mère comme l'a montré Pontanin [102].

D'après les considérations qui précèdent, les flocs produits dans la gamme des sollicitations hydrodynamiques examinées dans ce travail sont plutôt rigides. Comme le montre la figure 4.13, nous obtenons la même pente que celle issue des travaux expérimentaux de [22–24] sur des agglomérats mère de dimension fractale $D_f = 2,2$. Cette comparaison montre que le modèle permet de décrire les mécanismes de fragmentation des systèmes ordinaires tels que ceux étudiés par les auteurs précédents. Par ailleurs, le fait que la pente soit la même signifie que le mode de fragmentation est le même. Le décalage observé montre que la constante C diffère, par conséquent, l'amplitude du rayon de giration n'est pas la même, leurs flocs obéissent à la relation $18,13 \leq R_g/a \leq 28,02$ soit $1,27 \leq R_g(\mu\text{m}) \leq 1,96$ obtenus sur des suspensions diluées de particules de latex de diamètre $0,14\mu\text{m}$ dans la gamme de cisaillement $17,5 \leq \eta\dot{\gamma}(\text{Pa}) \leq 60$. En ce qui nous concerne, nous obtenons des rayons de giration moyen compris dans l'intervalle $0,79 \leq R_g/a \leq 2,28$ soit $1,98 \leq R_g(\mu\text{m}) \leq 5,70$ dans les conditions de la figure 4.13. Les résultats sont qualitativement comparables. La différence obtenue entre nos résultats et ceux de Sonntag & Russel [22–24] provient en grande partie de la différence de taille des particules et sans doute de la morphologie des agglomérats mère et de la composition de la solution interstitielle. Les simulations numériques récentes réalisées par [123] et par [205] sur des agglomérats de même dimension fractale ($D_f = 1,80$) rapportent la valeur de 0,35 pour l'exposant géométrique m .

La figure 4.14 montre l'évolution du nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p \rangle$ en fonction de la contrainte de cisaillement hydrodynamique appliquée $\eta\dot{\gamma}$.

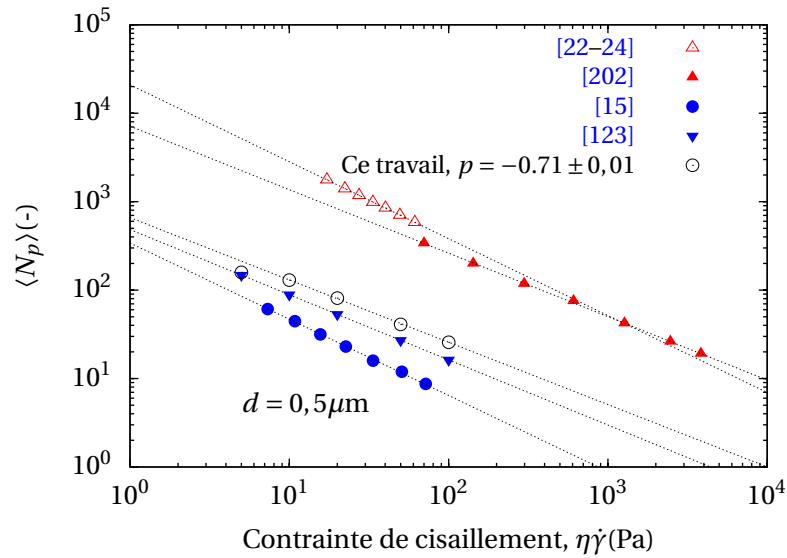


Figure 4.14 – Dépendance en loi de puissance du nombre moyen de particules primaires par floc, $\langle N_p \rangle$ à la contrainte de cisaillement appliquée, $\eta\dot{\gamma}$. Les agglomérats mère de dimension fractale $d_f = 1,8 \pm 0,02$ sont composés de particules primaires de diamètre $d = 0,5 \mu\text{m}$. L'exposant géométrique $p = 0,71 \pm 0,01$ représente la pente de la droite (4.11). Les résultats sont confrontés à d'autres résultats de la littérature.

Une loi de puissance donnée par l'équation (4.11), analogue à celle de l'évolution du rayon de giration moyen a été obtenue entre le nombre moyen de particules primaires par floc, $\langle N_p \rangle$ et la contrainte de cisaillement appliquée. Ces résultats sont en bon accord avec les différentes études numériques et expérimentales suivantes [15, 22, 192, 202, 313]. Cette relation traduit le fait que le nombre moyen de particules primaires par floc décroît avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement hydrodynamique.

$$\langle N_p \rangle = K (\eta\dot{\gamma})^{-p} \quad (4.11)$$

où K est une constante proportionnelle à la résistance à la cohésion et p est un exposant géométrique obtenu par ajustement de la loi de puissance entre la contrainte de cisaillement hydrodynamique et le nombre moyen de particules primaires par floc à l'état d'équilibre (Fig. 4.2a). La même valeur de p indique que les particules agglomérées fragmentent de la même manière, tandis que les valeurs différentes de K indiquent que la taille des flocs à l'équilibre est différente pour une même contrainte de cisaillement [210]. Nous obtenons un exposant géométrique $p = 0,71 \pm 0,01$ pour des particules primaires de diamètre $d = 0,5 \mu\text{m}$, qui se compare bien avec la valeur de $p = 0,74 \pm 0,02$ obtenue par [123] à l'aide des simulations numériques discrètes pour des particules de même taille et des agglomérats mère de même dimension fractale ($D_f = 1,8$). Pour des agglomérats mère générés par CCA, de dimension fractale ($D_f = 1,72$), Higashitani et al. [202] obtiennent par simulations numériques $p = 0,725$ qui est proche de la valeur que nous avons obtenue dans nos simulations. De même, pour des agglomérats mère de même dimension fractale, les simulations numériques de [15, 202, 210] conduisent à des valeurs de p du même ordre de grandeur que celle que nous avons obtenue. Ces différents résultats montrent que pour des agglomérats mère de même dimension fractale, le mode de fragmentation reste sensiblement le même bien que la précision apportée à la description des phénomènes (résolution de la dynamique du fluide environnant et des interactions interparticulaires) soit différente en fonction des auteurs. La valeur de p se compare aussi bien avec les données issues des expériences menées par [22–

24]. Le décalage observé sur les résultats de la figure 4.14 peut être attribué à des conditions d'études qui sont différentes.

4.3.2 Caractérisation microstructurale des floccs

Il est possible d'évaluer analytiquement la dimension fractale nos différentes suspensions en combinant les lois d'échelles (4.10) et (4.11) établies précédemment en cisillant une même suspension initiale (un même agglomérat mère) à des gradients variables (on casse un même agglomérat en des fragments de taille variable). On aboutit alors à la relation (4.12).

$$\langle N_p \rangle = \frac{K}{C^{p/m}} \left(\frac{\langle R_g \rangle}{a} \right)^{p/m} \quad (4.12)$$

On reconnaît dans cette expression la définition de la relation fractale entre le nombre de particules primaires contenu dans un agglomérat et son rayon de giration. On peut donc écrire :

$$\langle N_p \rangle = \langle k_f \rangle \left(\frac{\langle R_g \rangle}{a} \right)^{\langle D_f \rangle} = \frac{K}{C^{p/m}} \left(\frac{\langle R_g \rangle}{a} \right)^{p/m} \quad (4.13)$$

avec, rappelons-le, $p = 0,71 \pm 0,01$, $m = 0,35 \pm 0,04$. Par identification, $\langle k_f \rangle = KC^{-p/m}$ et $D_f = p/m \approx 2,03$ et représentent respectivement le facteur de structure moyen et la dimension fractale macroscopique caractéristique des suspensions des figures 4.13 et 4.14. Nous obtenons finalement la relation (4.14).

$$\langle N_p \rangle \propto \left(\frac{\langle R_g \rangle}{a} \right)^{2,03} \quad (4.14)$$

On voit que la valeur de $\langle D_f \rangle = 2,03$ calculée par cette approche analytique via les exposants géométriques p et m respectivement, des lois d'échelles sur $\langle N_p \rangle$ et $\langle R_g \rangle$ est en accord avec la dimension fractale moyenne ($\langle D_f \rangle = 2,03 \pm 0,02$) calculée par la méthode BCM (on calcule la dimension fractale de chacun des floccs puis on moyenne sur l'ensemble des floccs en suspension), qui nous conduit à la relation précédente (4.1) (section 4.2.2).

Une autre approche plus classique pour déterminer les paramètres morphologiques D_f et k_f des agglomérats est d'utiliser l'équation (4.13) qui établit la relation entre $\ln(N_p)$ et $\ln(R_g/a)$, qui suivent une droite de pente D_f et l'ordonnée à l'origine $\ln(k_f)$. En appliquant cette considération aux données des figures 4.13 et 4.14, on obtient la figure 4.15. Nous obtenons cette fois une dimension fractale caractéristique de la suspension $\langle D_f \rangle = 2,08 \pm 0,16$ et un facteur de structure $\langle k_f \rangle = 2,31 \pm 0,28$. Cette valeur de la dimension fractale vérifie bien celle obtenue analytiquement à partir des lois d'échelles sur $\langle N_p \rangle$ et $\langle R_g \rangle$ et se compare bien avec celle donnée par l'approche BCM.

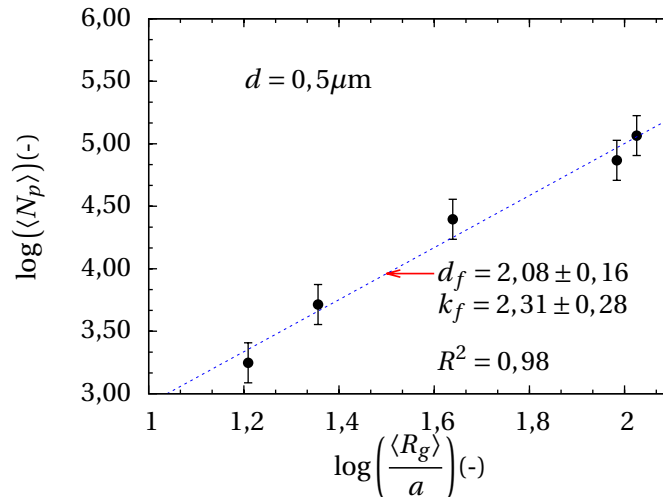


Figure 4.15 – Détermination de la dimension fractale moyenne (macroscopique) et du facteur de structure moyen à partir des données des figures 4.13 et 4.14, obtenus sous différents gradients de vitesses. Les données tracées sont une moyenne sur des agglomérats mère de taille variable (512-2048) et composés de particules primaires de diamètre $0,5\mu\text{m}$. Les barres d'erreurs correspondent à l'incertitude sur l'ajustement des données.

La figure 4.16 montre deux exemples de la morphologie des flocs à travers la dimension fractale après cisaillement d'un agglomérat fractal composé de 4096 particules primaires. La dimension fractale est calculée à l'aide de la méthode de comptage de boîtes (Box-Counting Method) par raffinement (c.f. section 3.4.1 du chapitre 3). La dimension fractale individuelle des flocs varie de 1,56 à 2,39 lorsque la suspension est cisailée à une contrainte de 10Pa et de 1,42 à 2,61 quand la contrainte de cisaillement est égale 20Pa. Ces microstructures confirment que la taille des flocs (le nombre de particules élémentaires par flocc) diminue avec l'augmentation du gradient de vitesse. Cependant, leur dimension fractale moyenne reste sensiblement la même (respectivement de 1,98 et 2,02). Le tableau 4.2 résume les valeurs moyennes des dimensions fractales et facteurs de structure obtenus à l'état d'équilibre après cisaillement ($5 \leq \eta\dot{\gamma} \leq 100$ Pa) d'un agglomérat fractal composé de 1024 particules primaires. Le facteur de structure déterminé avec BCM est proche de 1,2 pour l'ensemble de nos simulations.

Tableau 4.2 – Structure des flocs à l'état d'équilibre pour les contraintes de cisaillement hydrodynamique de 5 – 100Pa.

Contrainte de cisaillement, $\eta\dot{\gamma}$ (Pa)	5	10	20	50	100
Dimension fractale moyenne, $\langle D_f \rangle$ (-)	2,03	2,01	2,03	2,0	1,96
Facteur de structure moyen, $\langle k_f \rangle$ (-)	1,27	1,23	1,27	1,24	1,15

Dans les conditions hydrodynamiques étudiées ici, la dimension fractale moyenne des flocs à l'équilibre varie peu, elle a été estimée à $2,03 \pm 0,02$, et peut être considérée comme indépendante de la contrainte de cisaillement appliquée. Cette valeur de dimension fractale moyenne issue de l'algorithme BCM se compare bien d'une part, avec celles obtenues analytiquement à partir de la connaissance des valeurs des exposants p et m et graphiquement, à partir des données brutes des simulations. D'autre part, les valeurs que nous obtenons se

comparent bien avec les résultats des simulations numériques en cisaillement de Couette des auteurs [221, 298] et [123] dans des conditions diverses et variées, bien que les hypothèses de calcul de cette moyenne soient différentes. En effet la moyenne peut concerner certaines catégories de floccs obéissants à certains critères propres aux auteurs (moyenne pondérée, exclusion des petits floccs ou des systèmes pas complètement à l'équilibre, etc.).

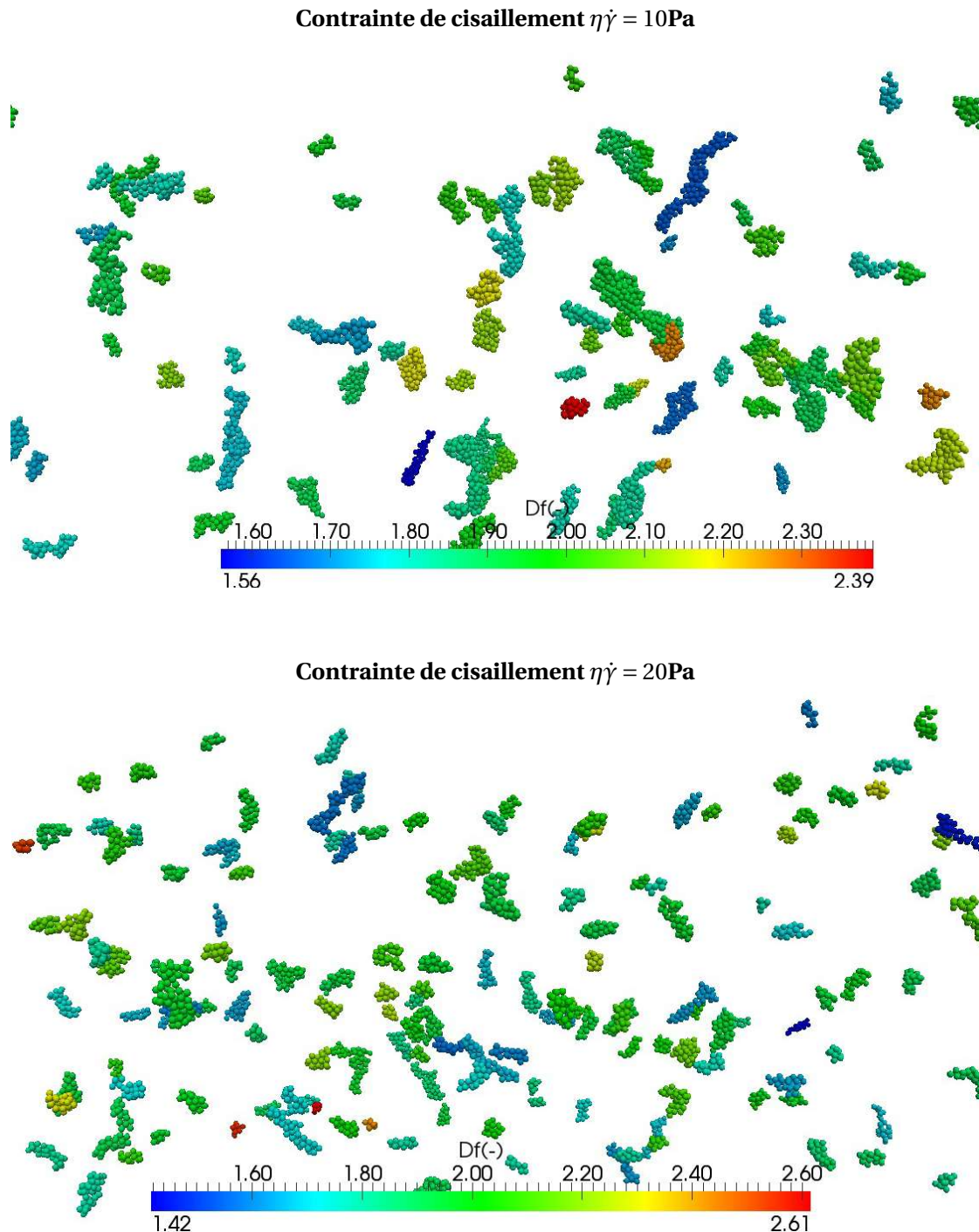
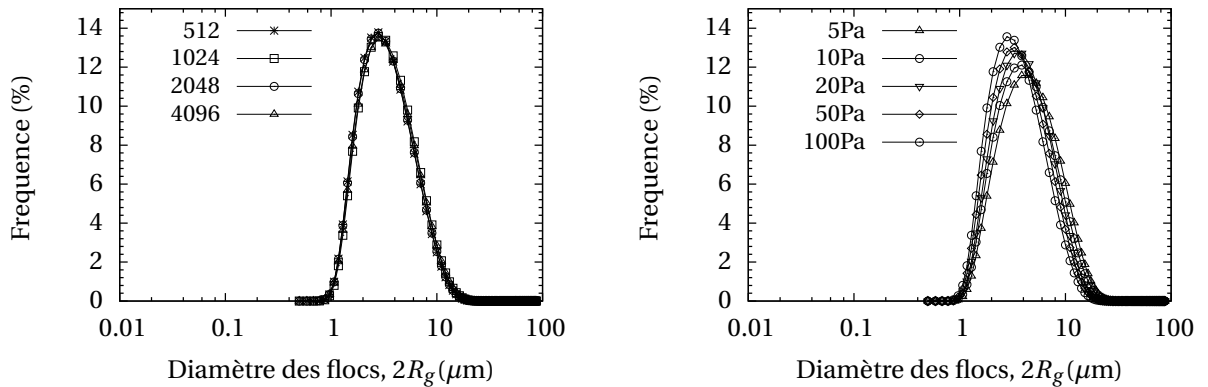


Figure 4.16 – Visualisation de quelques exemples de morphologie des floccs à travers la dimension fractale à l'équilibre d'une suspension contenant 4096 particules primaires de diamètre $2,5\mu\text{m}$ après cisaillement.

4.3.3 Distribution de la taille des floccs

La figure 4.17 a)- montre la distribution de la taille des floccs pour des agglomérats initiaux de taille variable (512-4096 particules primaires de diamètre $0,5\mu\text{m}$). Cette figure montre que la taille de l'agglomérat mère a très peu d'influence sur la distribution de la taille des floccs à l'équilibre pour une contrainte de cisaillement donnée. Les floccs obtenus sont des entités dont la distribution de taille est monomodale et s'étend de $0,5$ à $20\mu\text{m}$. Le diamètre modal est égal à $2,60\mu\text{m}$ et le diamètre moyen est évalué à $3,61\mu\text{m}$ pour les tailles d'agglomérats mère étudiées pour une contrainte de cisaillement de 100Pa .



a) - Effets de la taille des agglomérats mère, $\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$

b)- Effets du gradient de vitesses, $N_p = 1024$

Figure 4.17 – Effets de la contrainte de cisaillement et de la taille des agglomérats mère sur la Distribution de la taille des floccs à l'équilibre.

La figure 4.17 b)- montre la distribution de la taille des floccs à l'état d'équilibre en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée. Cette figure permet de confirmer le décalage vers des floccs de plus en plus petits à mesure que la contrainte de cisaillement hydrodynamique augmente. En effet, le diamètre modal se révèle plus faible à forte contrainte de cisaillement, il s'étend de $2,60$ à $4,10\mu\text{m}$. Le diamètre moyen varie de $6,06$ à $3,32\mu\text{m}$ et le nombre moyen de particules primaires par flocc est compris entre $113,78$ et $27,68$ respectivement pour $\eta\dot{\gamma} = 5$ - 100Pa .

4.4 Étude des d'agglomérats de particules mono-disperses de tailles variables

Pour étudier la généralisation des conclusions tirées ci-dessus sur l'évolution de la micro-structure des floccs en suspension sous cisaillement pour une taille de particules donnée, nous proposons d'étudier l'influence de la taille des particules. Nous avons effectué des simulations en utilisant différentes tailles de particules primaires. L'amplitude des interactions interparticulaires entre les particules primaires et les interactions hydrodynamiques est régie par leur taille et la distance entre particules. En conséquence, la résistance de l'agglomérat formé à partir de ces particules sera affectée. Cela pourrait affecter les paramètres du taux de fragmentation trouvés dans la discussion ci-dessus. Les agglomérats mère ont tous une structure lâche et ne contiennent aucune boucle ($D_f \approx 1,8$, nombre de coordination à l'état initial, $z = 2$). Ils sont composés de particules monodisperses de diamètres variables compris

entre 0,5 et 10 μm .

4.4.1 Effets de la taille des particules sur la fragmentation des agglomérats et la défloculation des suspensions

Pour suivre la fragmentation des agglomérats mère et la défloculation des suspensions sous cisaillement simple, nous avons choisis d'étudier la variation du nombre de floccs et la proportion de petits floccs au sein de la suspension comme indicateurs de la défloculation. La figure 4.18 a)- montre l'influence de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère sur l'évolution du nombre de floccs adimensionné par rapport au nombre de particules primaires dans l'agglomérat mère. Les agglomérats mère de taille variable sont cisailés à des contraintes de cisaillement croissantes. La figure 4.18 b)- montre l'influence de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère sur la proportion de petits floccs au sein de la suspension pour des agglomérats mère de taille croissante et cisailés à des contraintes de cisaillement variables.

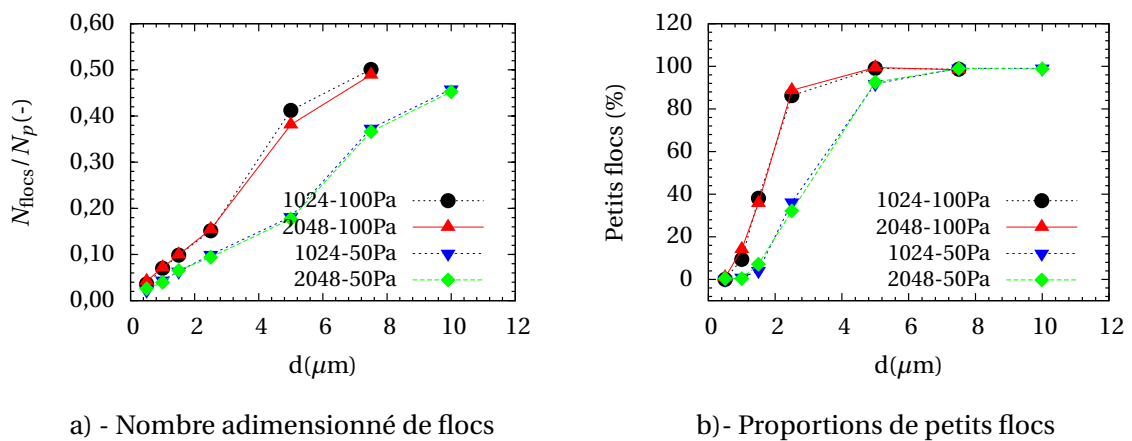


Figure 4.18 – a) - Évolution du nombre de floccs adimensionné à la taille du système initial et b) - Variation de la proportion de petits floccs en fonction du diamètre des particules primaires dans l'agglomérat mère pour des agglomérats de taille variable soumis à des contraintes de cisaillement croissantes.

Nous partons d'un agglomérat mère que nous cisailons à une contrainte de cisaillement donnée, de ce fait, l'évolution du nombre de floccs est un autre indicateur de la défloculation de la suspension. Quand la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère augmente, la quantité des floccs produits augmente également. Pour compléter l'analyse statistique de l'indicateur de défloculation, nous avons décomposé la population des floccs en deux classes, les petits floccs dont le nombre de particules primaires est inférieur à une dizaine de particules et de gros floccs composés de dix particules ou plus. Le choix de fixer la limite à dix particules est arbitraire, c'est la taille minimale à partir de laquelle la dimension fractale est calculée. Après cette classification, nous calculons la proportion volumique totale de petits floccs. Il est clairement montré que l'augmentation de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère contribue à la défloculation des suspensions. Non seulement, la quantité de floccs augmente de façon monotone avec la taille des particules, mais aussi la proportion de floccs de petite taille augmente avec la taille des particules primaire pour $d < 5 \mu\text{m}$ avant d'atteindre un palier à partir de $d = 5 \mu\text{m}$. Comme pour la taille des particules, l'augmentation du gradient de vitesses favorise la fragmentation des agglomérats mère en floccs de petite

taille alors que la taille des agglomérats mère ne semble pas montrer une influence notable pour la défloculation.

La figure 4.19 montre l'influence de la taille des particules primaires sur la variation du rapport de la résultante des forces entre forces hydrodynamiques et forces de cohésion (voir la définition (3.37), section 3.5.2) pour des agglomérats de taille variable.

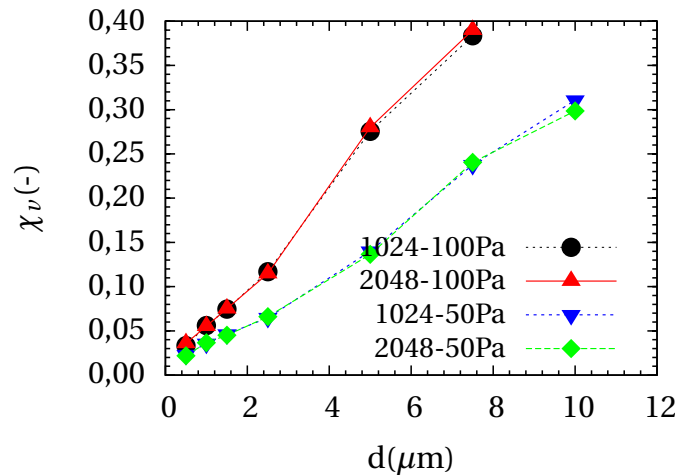


Figure 4.19 – Effets de la taille des particules primaires sur la variation du rapport de forces entre forces motrices et forces résistantes au sein des agglomérats de taille variable soumis à des contraintes de cisaillement croissantes.

La courbe montre une croissance monotone du rapport de forces χ_v avec l'augmentation de la taille des particules primaires. Comme le montre la relation adimensionnelle (3.37) définissant χ_v , son augmentation avec la taille des particules traduit une augmentation plus rapide des forces hydrodynamiques au détriment des forces de van der Waals, d'où la tendance à la défloculation des suspensions observée précédemment (Fig. 4.18).

Compte-tenu des considérations précédentes, dans la suite de ce manuscrit, nous nous préoccupons principalement des agglomérats de particules primaires de diamètre inférieur ou égal à $5\mu\text{m}$.

Nous examinons très rapidement, la dépendance du temps d'apparition de la première fragmentation à la taille des particules primaires de l'agglomérat. En effet, les valeurs moyennes de r obtenues dans nos simulations (Eq. (4.9)) pour des agglomérats mère de 512 à 4096 particules primaires sont regroupées dans le tableau 4.3. Elles varient de 1,20 à 1,85 pour des particules primaires de diamètre compris entre 0,5 et $5\mu\text{m}$. L'exposant r croît avec l'augmentation de la taille des particules primaire en raison de l'augmentation du taux de fragmentation.

Tableau 4.3 – Valeurs de l'exposant géométrique r pour différentes tailles des particules élémentaires

$d(\mu\text{m})$	0,5	1	1,5	2,5	5
$r(-)$	$1,20 \pm 0,02$	$1,33 \pm 0,03$	$1,44 \pm 0,03$	$1,73 \pm 0,14$	$1,85 \pm 0,22$

Les valeurs de r sont du même ordre de grandeur avec les résultats numériques rapportés dans la littérature [123]. En effet, les auteurs trouvent une valeur de $1,40 \pm 0,06$ pour des particules primaires de diamètre $0,5\mu\text{m}$. L'écart observé est sans doute lié à contribution des forces de torsion qui créent une scission et favorisent la fragmentation de l'agglomérat mère. L'intérêt de ce résultat est de pouvoir estimer le temps de fragmentation d'un agglomérat pour une taille de particules primaires et un taux de cisaillement donné.

La figure 4.20 montre la variation de la coordinnence moyenne des flocs en fonction de la contrainte de cisaillement pour des agglomérats mère de taille variable composés de particules primaires de diamètre croissant.

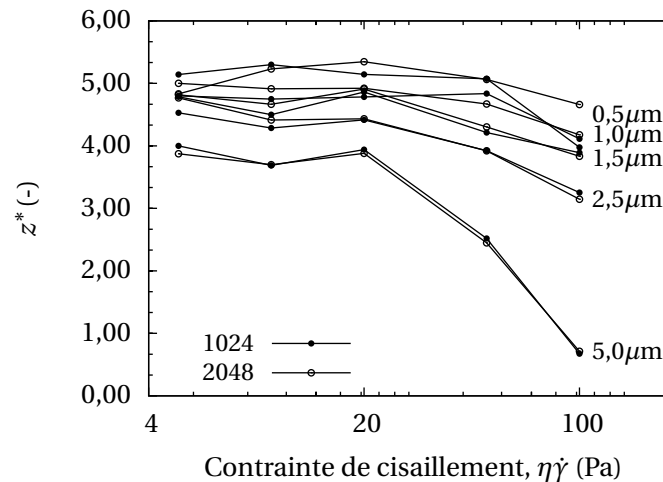


Figure 4.20 – Variation du nombre de coordinnence moyen en fonction de la contrainte de cisaillement hydrodynamique et de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère.

On observe une diminution de la coordinnence moyenne lorsque la contrainte de cisaillement hydrodynamique et la taille des particules augmentent. Cette décroissance de z^* montre une diminution du nombre de liaisons à cause de la prédominance des forces de répulsion, par conséquent, les agglomérats mère sont réduits en petits fragments. Cette dispersion est plus importante pour $d = 5\mu\text{m}$ à de fortes contraintes de cisaillement. Le nombre de coordinnence moyen, z^* est proche 1 lorsque le gradient de vitesses et la taille des particules augmentent, ce qui confirme que plusieurs particules sont isolées.

4.4.2 Application du nombre de fragmentation

Notre analyse dimensionnelle (voir, section 3.5) nous a conduit à la définition générale du nombre adimensionnel G rappelé, nombre de fragmentation et appelé par la relation (4.15) comme étant le rapport entre les forces motrices et résistantes.

$$G = \left(\frac{72\pi\eta a\dot{\gamma}h_0^2}{A_H - 12\pi\epsilon_0\epsilon_r\kappa\zeta^2h_0^2} \right) \quad (4.15)$$

Ce nombre dépend de la taille des particules primaires, du contexte hydrodynamique et du contexte physico-chimique. En l'absence des forces de répulsion électrostatiques, le nombre de fragmentation se réduit à la relation (4.16).

$$G = \left(\frac{72\pi\eta a\dot{\gamma}h_0^2}{A_H} \right) \quad (4.16)$$

Les figures 4.21 et 4.22 présentent respectivement le nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p \rangle$ et le rayon de giration moyen $\langle R_g \rangle$ à l'état d'équilibre en fonction du nombre de fragmentation.

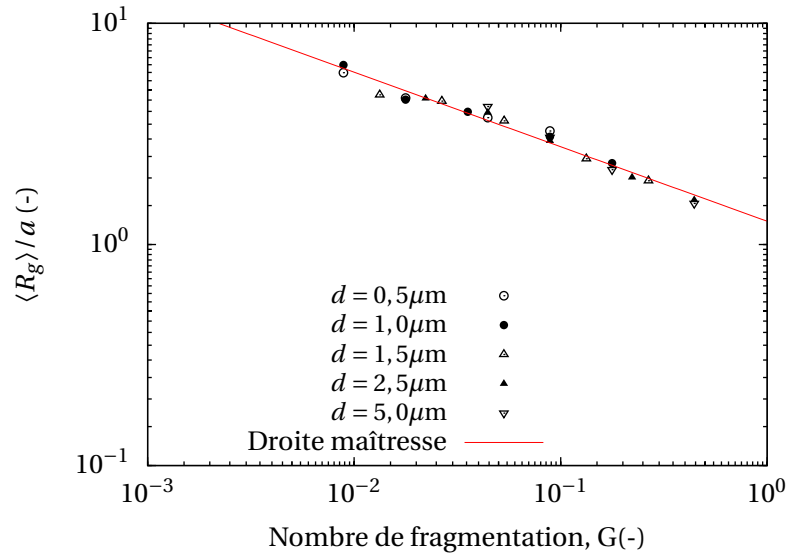


Figure 4.21 – Rayon de giration moyen des flocs $\langle R_g \rangle$, normalisé par rapport au rayon des particules primaires et tracé en fonction du nombre de fragmentation G pour différentes tailles des particules primaires.

Nous constatons que, si l'axe des abscisses est gradué en utilisant le nombre de fragmentation G , tous les points de données pour différentes tailles primaires tombent sur la même courbe maîtresse. La dépendance du rayon de giration moyen, $\langle R_g \rangle$ au nombre de fragmentation G la loi de puissance (4.17).

$$\frac{\langle R_g \rangle}{a} \propto G^{-m} \quad (4.17)$$

L'exposant $m = 0,34 \pm 0,01$ est déterminé à partir de la pente de la courbe maîtresse (Fig. 4.21). La valeur de m confirme le caractère rigide des liaisons au sein des flocs produits dans cette thèse.

Là aussi, il est intéressant de constater que l'ensemble des résultats précédents peut être décrit par une droite maîtresse. L'évolution du nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p \rangle$ en fonction du nombre de fragmentation G suit la loi de puissance (4.18).

$$\langle N_p \rangle \propto G^{-p} \quad (4.18)$$

L'exposant $p = 0,74 \pm 0,02$ est déterminé à partir de la pente de la droite maîtresse (Fig. 4.22). La valeur de p caractérise le mode de fragmentation pour l'ensemble de nos simulations.

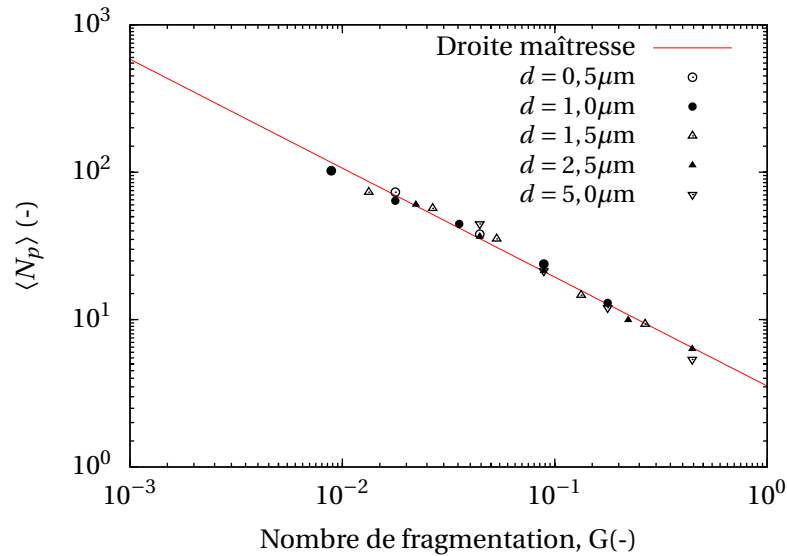


Figure 4.22 – Nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p \rangle$ en fonction du nombre adimensionnel G pour différentes tailles des particules primaires.

Le tableau 4.4 synthétise quelques études significatives sur la déformation, la fragmentation et la restructuration des agglomérats (quasi-)fractals disponibles dans la littérature. Nous avons recensé les études dans lesquelles les valeurs de l'exposant géométrique m ont été déterminées en vue d'une comparaison avec nos résultats.

Tableau 4.4 – Synthèse des résultats de la littérature et comparaison avec nos simulations. Valeurs de m déterminées numériquement et expérimentalement.

Auteur et référence	$m(-)$	$d(\mu\text{m})$	$D_f(-)$	Analyse	Écoulement
Hunter & Frayne [314]	0,37 – 0,47	–	1,8	Exp.	Cisaillement Simple
Sonntag & Russel [22, 23]	0,35	0,14	2,22	Exp.	Cisaillement Simple
Brakalov [222]	0,58	–	1,8	Exp.	Cisaillement Simple
Torres et al. [221]	0,50	0,1	1,8	Exp.	Cisaillement Simple
Potantin [18]	0,29 – 0,47	–	1,8	Théo.	Cisaillement Simple
Wessel & Ball [107]	0,33	–	1,8	Théo.	Cisaillement Simple
Potantin [103]	0,23 – 0,49	–	1,8	Num.	Cisaillement Simple
Zaccone et al. [195]	0,45	0,8	$2,69 \pm 0,2$	Théo./Exp.	Extensionnel
Eggersdorfer et al. [123]	0,35	0,5	1,8	Num.	Cisaillement Simple
Harshe et al. [205]	0,35	0,81	1,7	Exp./Num.	Cisaillement Simple
Harshe et al. [205]	0,55	0,09	2,7	Exp./Num.	Cisaillement Simple
Ce travail	$0,34 \pm 0,01$	0,5-5	1,8	Num.	Cisaillement Simple

Nos résultats se comparent bien avec ceux disponibles dans la littérature (Tab. 4.4) et issus des travaux théoriques, numériques et expérimentaux [18, 22–24, 102, 107, 123, 314].

Le tableau 4.5 synthétise quelques études significatives sur la déformation, la fragmentation et la restructuration des agglomérats (quasi-)fractals disponibles dans la littérature. Nous

avons recensé les études dans lesquelles les valeurs de l'exposant géométrique p ont été déterminées en vue d'une comparaison avec les résultats de nos suspensions.

Tableau 4.5 – *Tableau récapitulatif des résultats de la littérature. Valeurs de p déterminées numériquement et expérimentalement.*

Auteur et référence	$d(\mu\text{m})$	$D_f(-)$	$p(-)$	Méthode	Type d'écoulement
Sonntag & Russel [22, 23]	0,14	2,22	0,879	Exp.	Cisaillement Simple
Sonntag & Russel [23]	0,14	2,22	1 – 1,08	Exp.	Extensionnel
Higashitani & Limura [210]	0,2	1,2	0,588	Num.	Cisaillement Simple
Higashitani & Limura [210]	0,2	1,5	0,642	Num.	Cisaillement Simple
Higashitani & Limura [210]	0,2-2	1,8	0,817 – 0,896	Num.	Cisaillement Simple
Higashitani & Limura [210]	0,2-2	1,8	1,0 – 1,08	Num.	Extensionnel
Higashitani et al. [202]	0,2	1,72	0,725	Num.	Cisaillement Simple
	---	---	---	---	-----
Higashitani et al. [202]	0,2	2,44	0,981	Num.	Cisaillement Simple
Higashitani et al. [202]	0,2	2,47	0,936	Num.	Cisaillement Simple
Higashitani et al. [202]	0,2	2,48	0,875	Num.	Cisaillement Simple
	---	---	---	---	-----
Higashitani et al. [202]	0,5	2,45	0,946	Num.	Cisaillement Simple
	---	---	---	---	-----
Higashitani et al. [202]	0,2	2,46	0,945	Num.	Cisaillement Simple
	---	---	---	---	-----
Higashitani et al. [202]	0,5	2,43	1,04	Num.	Cisaillement Simple
Eggersdorfer et al. [123]	0,5	1,8	0,74 ± 0,02	Num.	Cisaillement Simple
Harshe & Lattuada [217]	2	1,8	0,901	Num.	Cisaillement Simple
Harshe & Lattuada [217]	2	2,3	1,1	Num.	Cisaillement Simple
Harshe & Lattuada [217]	2	2,5	1,42	Num.	Cisaillement Simple
Harshe & Lattuada [217]	2	2,7	1,925	Num.	Cisaillement Simple
Shrimpton & Danby [218]	1	1,42	0,55	Num.	Cisaillement Simple
Shrimpton & Danby [218]	1	1,42	0,98	Num.	Extensionnel
Shrimpton & Danby [218]	1	1,42	0,55	Num.	Rotation Pure
Ce travail	0,5-5	1,8	0,74 ± 0,02	Num.	Cisaillement Simple

Dans la gamme des contraintes de cisaillement considérées, pour des tailles de particules et d'agglomérats étudiés, l'exposant géométrique p , de la loi de puissance entre le nombre moyen de particules par floccule et la contrainte de cisaillement est évalué à $0,74 \pm 0,02$. Ce résultat montre que le mode de fragmentation des agglomérats mère est le même quelle que soit la taille des particules et que le taux de fragmentation des agglomérats mère est plus important pour des valeurs croissantes du diamètre des particules. Le fait que p ne puisse pas dépendre de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère est en accord avec la littérature [210, 217, 218].

4.4.3 Lois d'évolution de la compacité en fonction du nombre de fragmentation

La taille et la structure d'équilibre des floccules étant parfaitement caractérisées, il convient de quantifier l'eau immobilisée dans les floccules via leur compacité. La compacité des agglomérats

est évaluée suivant trois méthodes différentes présentées dans la section 3.4.2. Nous proposons ici une analyse macroscopique basée sur le calcul des valeurs moyennes notées, $\langle\phi\rangle_p$, pondérées par rapport à la masse des flocs ou par une mesure globale de la compacité, notée $\tilde{\phi}$. Nous avons précédemment montré que les agglomérats mères formés à partir d'une population de particules de diamètre supérieur ou égal à $5\mu\text{m}$ étaient presque complètement dispersés après cisaillement à une contrainte de cisaillement supérieure ou égale à 50Pa (Fig. 4.18). De ce fait, la quantité d'eau immobilisée dans ces flocs ne sera pas quantifiée car considérée comme négligeable.

La figure 4.23 montre la variation de la compacité en fonction du nombre adimensionnel, G .

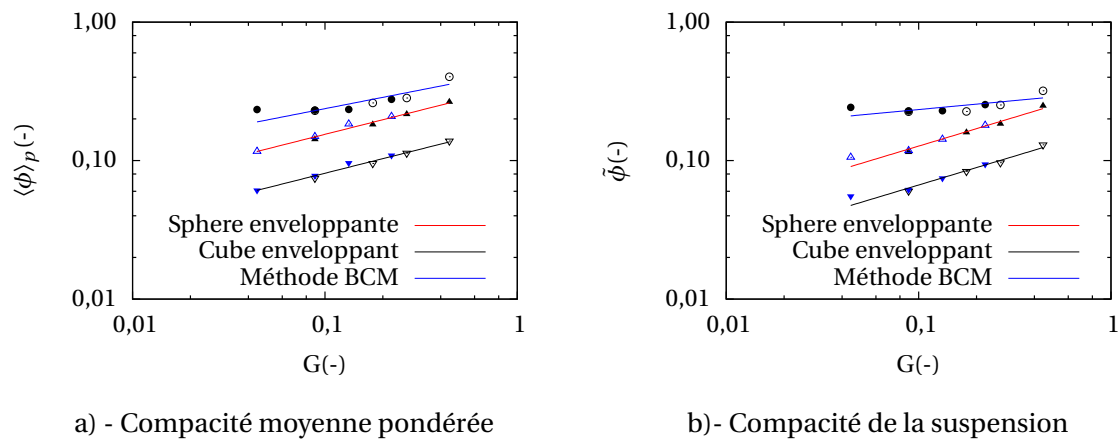


Figure 4.23 – Variation de la compacité en fonction du nombre adimensionnel G . La compacité est calculée respectivement par les méthodes : sphère enveloppante, cube enveloppant et BCM. a)- Compacité moyenne pondérée à la masse des flocs et b)- Compacité macroscopique (compacité de la suspension).

La figure 4.23 montre une évolution monotone de la compacité moyenne avec la taille des particules indépendamment de la méthode d'estimation. Les différences deviennent plus notables avec l'augmentation de la taille des particules primaires. Cette augmentation de la compacité avec la taille des particules et la contrainte de cisaillement traduit une défloculation de la suspension due à la prédominance des forces hydrodynamiques qui tendent à maintenir les particules éloignées.

La compacité moyenne pondérée, $\langle\phi\rangle_p$ et la compacité macroscopique de la suspension, $\tilde{\phi}$ augmentent avec le nombre adimensionnel G indépendamment de la méthode de calcul de la compacité. Comme évoqué précédemment, la valeur de la compacité dépend de la méthode d'estimation. Toutefois, la même pente est obtenue lorsque la compacité est estimée par une sphère et un cube enveloppantes. La pente est différente avec la méthode BCD sans doute à cause de la dépendance à la taille des particules. L'augmentation de la compacité avec le nombre de fragmentation est régie par la loi d'échelle (4.19) ou (4.20).

$$\langle\phi\rangle \propto G^{\gamma_1} \quad (4.19)$$

où l'exposant γ_1 dépend de la méthode d'estimation de la compacité. $\gamma_1 = 0,358 \pm 0,02$ pour les méthodes du cube et de la sphère enveloppantes et $\gamma_1 = 0,276 \pm 0,06$ pour la méthode BCD.

$$\tilde{\phi} \propto G^{\gamma_2} \quad (4.20)$$

où l'exposant γ_2 dépend lui aussi de la méthode d'estimation de la compacité. $\gamma_2 = 0,428 \pm 0,03$ pour les méthodes du cube et de la sphère enveloppantes et $\gamma_2 = 0,130 \pm 0,05$ pour la méthode BCD.

On peut, compte-tenu de ce qui précède, établir une relation entre la taille caractéristique des floes et leur compacité en combinant les relations (4.17) et (4.19) d'une part, et les relations (4.17) et (4.20) d'autre part.

$$\phi \propto \left(\frac{R_g}{a}\right)^{-\gamma_1/m} \quad \text{ou} \quad \tilde{\phi} \propto \left(\frac{R_g}{a}\right)^{-\gamma_2/m} \quad (4.21)$$

La relation (4.21) montre le caractère quasi-fractal des floes produits. De ce fait, la compacité d'un agglomérat fractal décroît avec l'augmentation du rayon de giration. A partir de la relation (3.21) entre la compacité et la demande en eau que nous avons établie dans la section 3.4.3, nous proposons la relation de proportionnalité (4.22) pour décrire la variation de la demande en eau des floes avec leur taille caractéristique.

$$Q \propto \frac{\rho_e}{\rho_s} \left[\left(\frac{R_g}{a}\right)^{\gamma_2/m} - 1 \right] \quad (4.22)$$

Nous rappelons que ρ_s et ρ_e sont les densités respectives des phases discrète et continue. A l'inverse de la compacité, la quantité d'eau piégée dans l'agglomérat augmente avec sa taille et dépend de sa structure. En effet, la compacité des floes et leur demande en eau sont reliées directement à leur structure par la relation (4.23).

$$Q \propto \frac{\rho_e}{\rho_s} \left[\left(\frac{R_g}{a}\right)^{3-D_f} - 1 \right] \quad (4.23)$$

avec $m(3 - D_f) = \gamma_2$ en égalisant les relations (4.21) et (4.22) avec la définition de la loi fractale reliant la fraction volume solide des floes, la dimension fractale et le rayon de giration (Eq. 1.49). De la même manière, la demande en eau des agglomérats décroît avec l'augmentation du nombre de fragmentation conformément à la relation (4.24).

$$Q \propto \frac{\rho_e}{\rho_s} (G^{-\gamma_2} - 1) \quad (4.24)$$

Or l'analyse de $\langle R_g \rangle$ et $\langle N_p \rangle$ mis à l'échelle avec le nombre de fragmentation G a montré que l'augmentation du nombre de fragmentation G conduit à une diminution de la taille des floes (dés-agglomération). Ainsi, la dés-agglomération favorise la dispersion de la suspension, d'où la diminution de la demande en eau. Nous montrons ici un lien entre les exposants géométriques (p, m) des lois d'échelles sur la taille caractéristique des floes (N_p, R_g), la défloculation et la compacité des floes puis de la suspension. En effet, la production de floes de petite taille contribue à augmenter la compacité des floes.

4.5 Validation du nombre adimensionnel par simulations numériques

Pour confirmer la pertinence du nombre adimensionnel G pour la caractérisation du cisaillement des suspensions monodisperses, nous proposons dans ce qui suit d'étudier par simulations numériques l'influence du contexte hydrodynamique en faisant varier simultanément la taille des particules primaires et le gradient de vitesse de sorte que G reste constant. Ensuite, l'influence du contexte physico-chimique est étudié par le biais de la constante de Hamaker et la concentration ionique de la solution interstitielle par ajout d'un électrolyte symétrique.

4.5.1 Effet du contexte hydrodynamique

La validité de G est tout d'abord étudiée sur la cinétique du nombre moyen de particules par floc, $\langle N_p \rangle$, du rayon de giration moyen, $\langle R_g \rangle$ et du rapport des forces, χ_v dans la suspension puis à l'état stationnaire sur la microstructure des flocs (morphologie, compacité/demande en eau).

On s'intéresse au cas particulier où le nombre de fragmentation $G = 8,87 \cdot 10^{-02}$. La définition des suspensions correspondantes est rassemblée dans le tableau 4.6.

Simulations	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
$\eta\dot{\gamma}$ (Pa)	100	50	33,33	25	20	16,66	12,5	10	5
$2a$ (μm)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	10

Tableau 4.6 – Définition des systèmes équivalents devant conduire au même comportement physique.

La figure 4.24 montre la variation au cours du temps du nombre de particules primaires par floc et du rayon de giration en fonction du temps adimensionnel $G\dot{\gamma}t$.

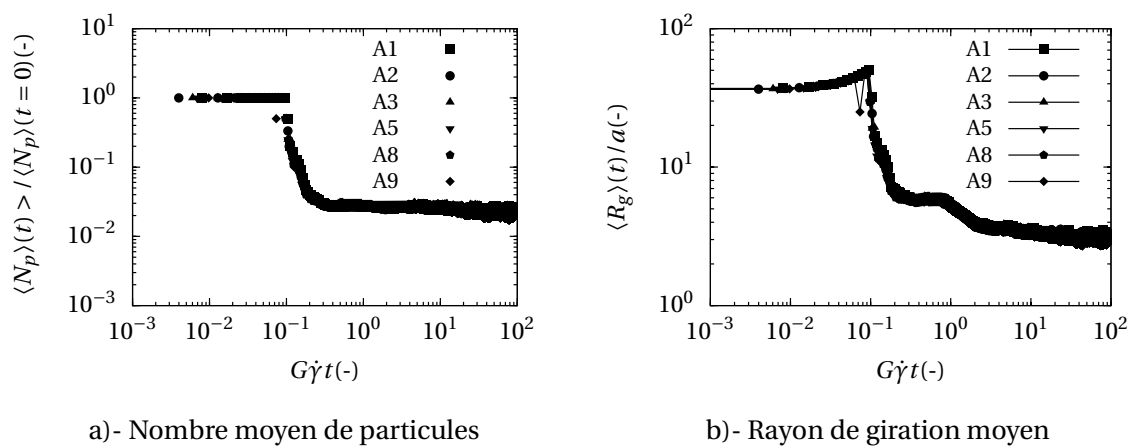


Figure 4.24 – Évolutions du nombre moyen de particules primaires par floc $\langle N_p(t) \rangle$, normalisé par rapport au nombre de particules contenu dans l'agglomérat mère N_p et du rayon de giration moyen des flocs $\langle r_g(t) \rangle$, normalisé par rapport au rayon de la particule primaire a , tous les deux tracés en fonction du temps adimensionnel $G\dot{\gamma}t$ avec G le nombre de fragmentation, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement et t le temps physique.

Cette figure montre que la cinétique de fragmentation de plusieurs systèmes dont le nombre de fragmentation G est maintenu constant est strictement la même. L'état stationnaire du nombre moyen de particules par floc apparaît à partir de $G\dot{\gamma}t = 10^{-1}$ et celui du rayon de giration moyen intervient pour $G\dot{\gamma}t = 1$. Il est intéressant de noter que le nombre de fragmentation G contrôle non seulement la taille des flocs à l'équilibre mais également la dynamique de fragmentation. L'état stationnaire de $\langle N_p \rangle$ indique qu'il n'y a plus de fragmentation des agglomérats car un équilibre entre les forces motrices et les forces de liaison est établi. L'état stationnaire du nombre limite moyen de particules par floc est environ 10 fois plus rapide que celui du rayon de giration moyen à cause de la restructuration des particules à l'intérieur

du floc sans qu'il y ait fragmentation.

La figure 4.25 présente l'évolution du nombre χ_v en fonction du temps adimensionnel $\dot{\gamma}Gt$ pour les suspensions du tableau 4.6. Nous observons que la variation de χ_v au cours du temps adimensionnel est la même pour tous les systèmes étudiés ici. Ces résultats confirment que pour ces systèmes équivalents, le rapport des forces entre la fragmentation et l'agglomération reste le même, d'où la production des floccs de taille caractéristique identique (nombre moyen de particules par floc et rayon de giration moyen).

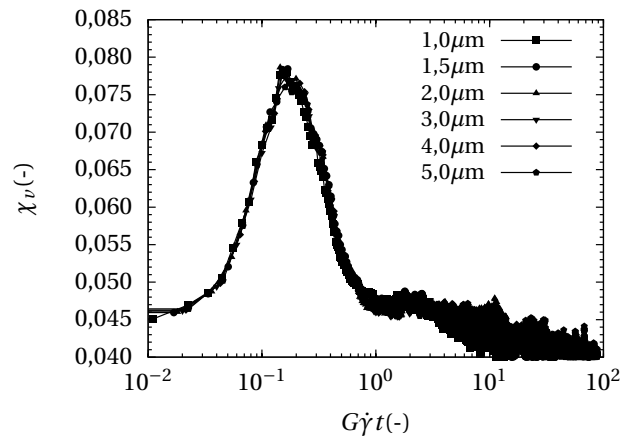


Figure 4.25 – Évolution au cours du temps du rapport entre les forces hydrodynamiques et les forces d'attraction de van der Waals - pour différents agglomérats de taille variables, cisailés à des contraintes de cisaillement hydrodynamique variables.

D'un point de vue numérique, ce résultat est intéressant car il permet d'identifier des systèmes équivalents pouvant conduire au même comportement physique et réaliser des économies en temps de calcul dans certaines situations. Par exemple, la convergence vers un état stationnaire pour une simulation d'une suspension contenant un agglomérat de 4096 particules primaires de diamètre $0,5\mu\text{m}$, cisailée à 1Pa est assez longue et nécessite plusieurs semaines de calculs mais si ce système peut être remplacé par un autre, contenant un agglomérat de même taille dont les particules primaires sont de diamètre plus grand et la suspension cisailée à une faible contrainte, permet d'économiser du temps de calculs pour atteindre l'équilibre. D'un point de vue purement pratique, on peut disposer d'un côté d'un rhéomètre dont les capacités sont limitées (faibles gradients de vitesses) et de l'autre une suspension constituée d'agglomérat de fines particules monodisperses, il serait pertinent d'imaginer de remplacer cette suspension fortement cohésive par une autre suspension modèle, moins cohésive qui pourrait conduire au même résultat en jouant sur le nombre de fragmentation G . Toutefois, bien que l'idée puisse être intéressante, remplacer des fines particules par des plus grosses peut également nécessiter de changer l'entrefer du rhéomètre pour que les hypothèses classiques de rhéométrie soient respectées.

Le nombre adimensionnel G montre qu'il est possible de trouver un système équivalent en maintenant G constant et en jouant sur la taille des particules primaires ou l'intensité du champ d'écoulement. Le nombre moyen de particule primaire par floc, leur rayon de giration ainsi que l'apparition de la première fragmentation sont inversement proportionnelle au rayon des particules a et au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Toutes les simulations numériques

discrètes réalisées dans ce sens confirment les prédictions données par G .

Sur la figure 4.26 sont reportés les valeurs de compacité moyenne pondérée et compacité du mélange pour sept systèmes équivalents au sens du nombre adimensionnel G . Pour une méthode d'estimation donnée, on note des valeurs de compacité qui varient peu pour les sept suspensions modèles équivalentes que nous avons étudiées. Les faibles différences observées proviennent du caractère aléatoire du système. Ce résultat confirme les prédictions du nombre G qui considère que ces systèmes conduisent au même comportement physique.

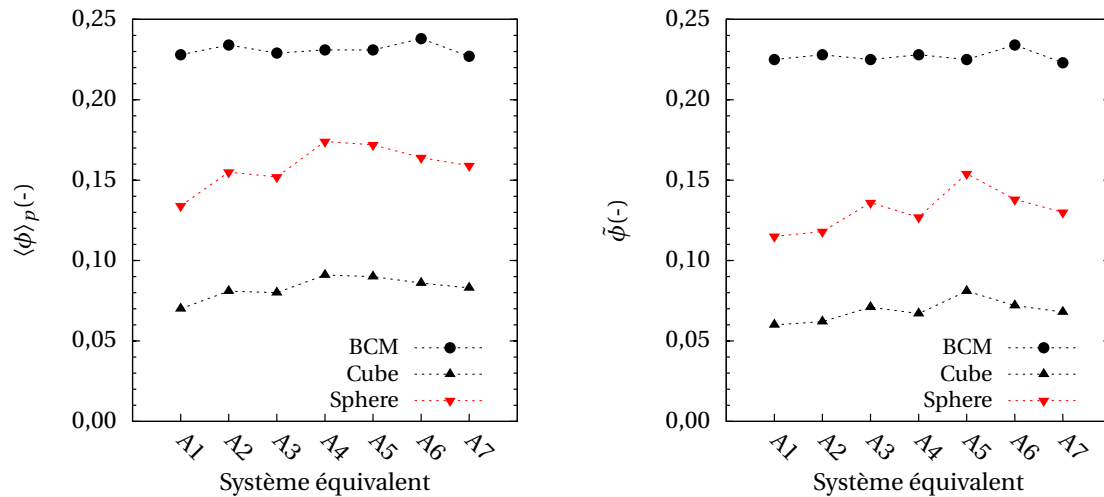


Figure 4.26 – Validation du nombre adimensionnel G sur la compacité pour sept systèmes équivalents au sens du nombre adimensionnel G . Les sept systèmes étudiés sont composés de 1024 particules primaires.

La figure 4.27 montre une visualisation de la microstructure des floccs à l'état d'équilibre pour des agglomérats de 4096 particules primaires dont le rayon des particules primaires varie, cisailés à des différents gradients de vitesse (nous avons extrait quelques suspensions du tableau 4.6). Ces microstructures extraites confirment que la distribution de la taille des floccs ne change pas tant que le nombre de fragmentation G reste constant. Cette constatation semble également se confirmer pour la distribution de la dimension fractale. Les floccs sont compacts, la distribution de la dimension fractale semble homogène et constante pour les mêmes valeurs de G . La dimension fractale des floccs varie de 1,23 pour le flocc le plus lâche à 2,61 pour l'agglomérat le plus compact.

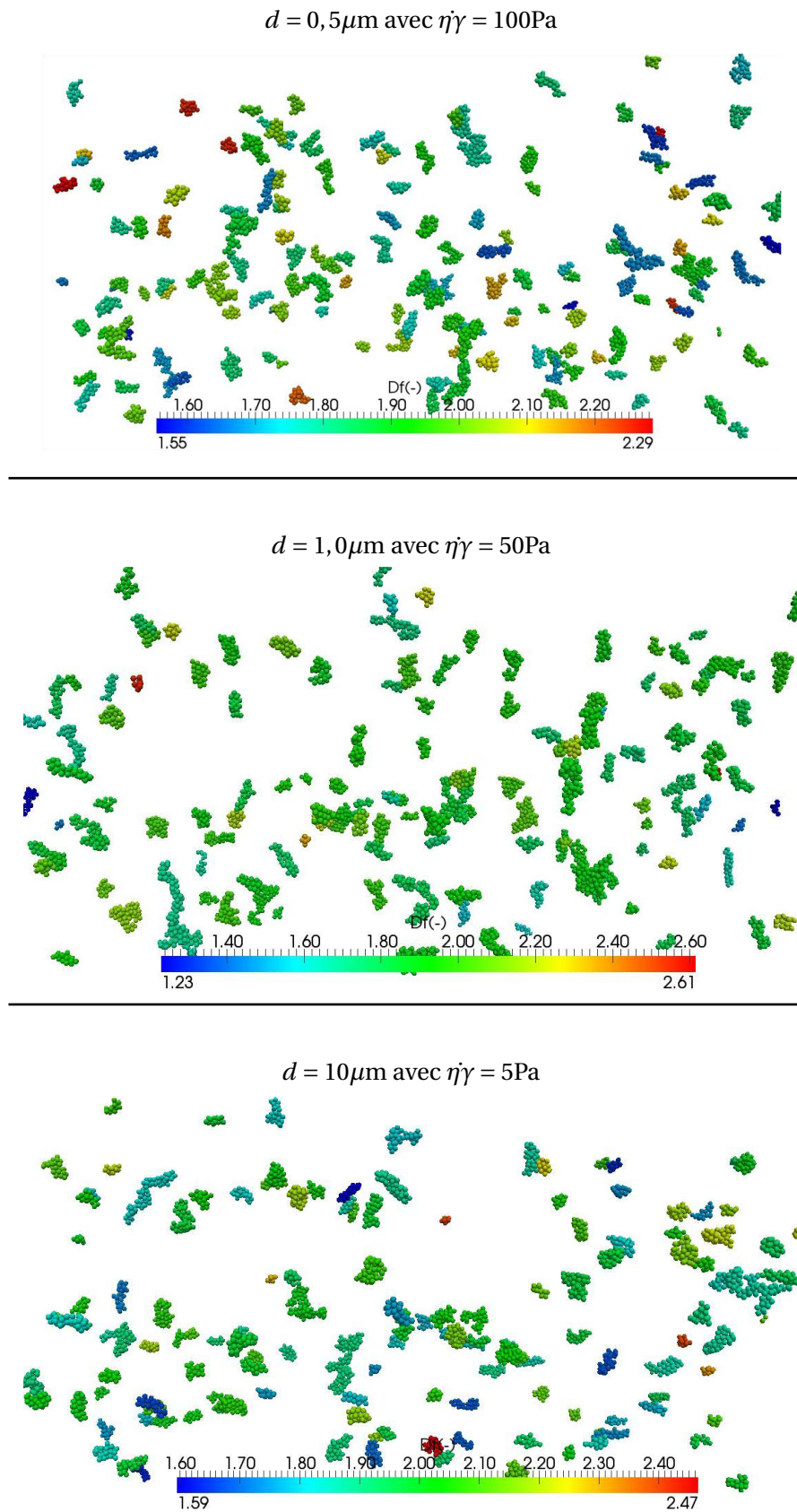


Figure 4.27 – Microstructure des floes à l'état d'équilibre - dimension fractale des floes pour différentes contraintes de cisaillement et pour des particules élémentaires de rayon variable conduisant à la même valeur du nombre de fragmentation G .

4.5.2 Effets du contexte physico-chimique

D'après la littérature, les valeurs de la constante de Hamaker des minéraux sont supérieures à $10k_B T$ [67]. A une température de 25 degrés Celsius, les matériaux comme SiO_2 et CaCO_3 possèdent des constantes d'Hamaker comprises entre $10k_B T$ et $75k_B T$. Des méthodes permettant de déterminer ou d'approximer la constante de Hamaker pour différentes phases de ciment partiellement hydratées dans l'eau ont été proposées [40, 315–317]. Les valeurs rapportées sont également comprises dans l'intervalle précédemment donné. Nous faisons varier la constante de Hamaker afin d'augmenter ou de réduire le degré de cohésion dans la suspension par modification de la force maximale d'adhésion. Le nombre de fragmentation G varie ainsi de $2,26 \cdot 10^{-4}$ à 4,52 pour $\eta\dot{\gamma} = 50$ et $\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$ lorsque les forces de répulsion électrostatiques ne sont pas prises en compte. Les résultats sont présentés en fonction du nombre adimensionnel G .

Le tableau 4.7 regroupe les principaux paramètres utilisés dans les simulations présentées dans cette partie de l'étude. Les valeurs par défaut sont indiquées entre parenthèses.

Tableau 4.7 – Principaux paramètres utilisés dans les simulations. Les valeurs entre parenthèse sont celles utilisées par défaut.

Dénomination et symbole	Valeur	Unité
Nombre de particules en suspension, N_p	1024	(-)
Diamètre des particules, d	0,5	μm
Constante de Hamaker, H	10^{-22} - $1 \cdot 10^{-18}$ ($2,23 \cdot 10^{-20}$)	J
Distance minimale de séparation, h_0	0,4	nm
Distance maximale de séparation, h_{max}	100	nm
Contrainte de cisaillement, $\eta\dot{\gamma}$	100	Pa
Potentiel zêta, $ \zeta $	40	mV
pH de la solution interstitielle, pH	7-12	(-)

La figure 4.28 montre la variation du nombre moyen de particules primaires par floc, $\langle N_p \rangle$ en fonction du nombre de fragmentation G . Le nombre moyen de particules primaires par floc, $\langle N_p \rangle$ croît avec la diminution du nombre de fragmentation G . Cette courbe montre clairement que lorsque G diminue, la cohésion au sein des floccs des agglomérats augmente, favorisant ainsi le maintien des particules primaires agglomérées en floccs de plus en plus gros. Lorsque le contexte physico-chimique change, nous montrons là aussi que l'évolution de la taille moyenne des floccs décroît suivant une loi de puissance similaire à la relation 4.18 et que les données s'alignent autour d'une droite maîtresse dont la pente $p = 0,63$. Il y a superposition du nombre moyen de particules primaires par floc pour des suspensions caractérisées par le même nombre adimensionnel G . Dans les conditions des simulations présentées ici, pour des matériaux comme par exemple le Quartz cristallisé ($G = 2,66 \cdot 10^{-2}$), la fumée de Silice ($G = 5,32 \cdot 10^{-2}$), la calcite et le ciment portland ordinaire ($G = 2,03 \cdot 10^{-2}$) en suspension dans l'eau et cisailé à une contrainte hydrodynamique de 100Pa, le nombre moyen de particules primaires par floc à l'équilibre sera compris entre une dizaine et une centaine de particules élémentaires.

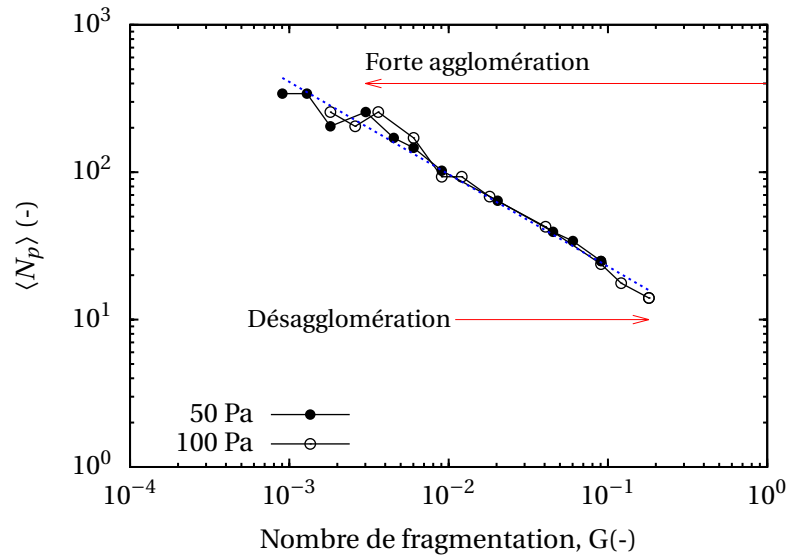


Figure 4.28 – Variation du nombre de floes en suspension et du nombre moyen de particules primaires par floe à l'état d'équilibre en fonction du nombre de fragmentation G . Les suspensions ont été cisailées à 50 et 100 Pa.

Nous montrons sur la figure 4.29 la distribution du diamètre des floes pour quelques valeurs du nombre de fragmentation G permettant d'étudier une large gamme de conditions physico-chimiques à travers la constante de Hamaker de la plupart des minéraux.

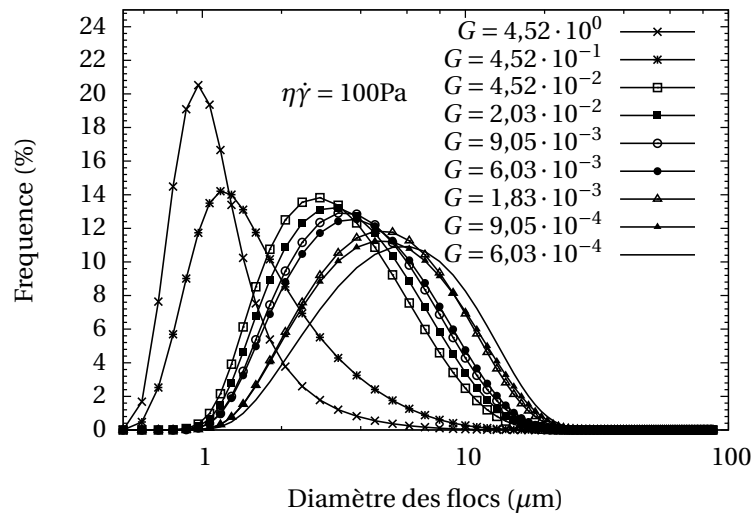


Figure 4.29 – Distribution du diamètre des floes en fonction du nombre adimensionnel G à l'équilibre après cisaillement à une contrainte de 100 Pa.

On observe un décalage vers la gauche du mode de la distribution de la taille des floes avec l'accroissement du nombre de fragmentation G . Ce décalage vers la gauche confirme une prédominance du mécanisme de fragmentation par rapport à l'agglomération. On note une dispersion quasi-complète de la suspension pour $G = 4,52$. Pour l'ensemble de nos simula-

tions, la taille moyenne des floccs à l'équilibre varie de 0,77 à environ 15 μm .

Dans les simulations réalisées jusqu'à présent, nous avons supposé négligeables les forces de répulsion électrostatique. Le nombre adimensionnel G intègre les forces de répulsion dues au recouvrement des doubles couches diffuses. En présence d'un électrolyte et en fonction de la force ionique du milieu, la force physico-chimique globale peut être modifiée et impacter le nombre de fragmentation G . En d'autres termes, à travers la théorie DLVO, la force ionique va moduler la barrière énergétique totale et réduire ou favoriser l'agglomération des particules au sein de la suspension. Par ailleurs, nous savons que la présence d'un électrolyte va également modifier le pH de la solution interstitielle, il est donc pertinent d'examiner l'effet du pH et de la force ionique de la suspension sur la fragmentation des agglomérats mère pour un potentiel zêta et une contrainte de cisaillement données. Toutefois, au moment où ces simulations ont été lancées, nous ne disposons pas de l'ensemble des données relatives à la charge de surface ou au potentiel ζ . Néanmoins, sur la base des données bibliographiques, nous avons sélectionnés les valeurs de la constante de Hamaker pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Nous considérons de plus que ces systèmes contiennent un électrolyte symétrique monovalent à des concentrations ioniques variables afin de balayer du pH 7 au pH 12 avec pH=7 considéré comme le pH naturel des suspensions.

Dans le tableau 4.8 sont rassemblées les conditions physico-chimiques et hydrodynamiques caractéristiques de quelques suspensions étudiées dans cette partie de l'étude.

Tableau 4.8 – Définition des caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques des suspensions.

$\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$ et $\zeta = 40\text{mV}$			
pH (-)	$G(-)$	$\kappa^{-1}(\text{nm})$	$I(\text{mM})$
7	$2,03 \cdot 10^{-2}$	971	$1 \cdot 10^{-4}$
10	$2,05 \cdot 10^{-2}$	30,73	0,1
12	$2,25 \cdot 10^{-2}$	3,07	10

La force ionique des suspensions varie de $1 \cdot 10^{-4}$ à 10 mM pour $7 \leq \text{pH} \leq 12$, l'épaisseur de la double couche diffuse est de 971, 30,73 et 3,03 respectivement pour les pH 7, 10 et 12. Le nombre de fragmentation G varie de $2 \cdot 10^{-2}$ à $2,25 \cdot 10^{-2}$. La plage des potentiels ζ étudiée est choisie conformément aux valeurs rapportées dans la littérature par [318] et couramment mesurées pour le ciment sans adjuvant. Toutefois, une étude préliminaire dont les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit a montré qu'en dessous de $\zeta = 40\text{mV}$ pour des suspensions à pH=7, 10 et 12 cisillées à 100Pa, aucune différence majeure n'a été observée avec les suspensions dans lesquelles les forces électrostatiques ont été négligées. Les conclusions étant inchangées, nous avons choisi dans la suite de présenter les simulations réalisées pour $\zeta = 40\text{mV}$ à pH variable pour une contrainte de cisaillement fixée à 100Pa.

La figure 4.30 montre la variation des diamètres moyen et médian des floccs à l'équilibre en fonction du nombre adimensionnel G pour une contrainte de cisaillement de 100Pa dans des conditions physico-chimiques variables.

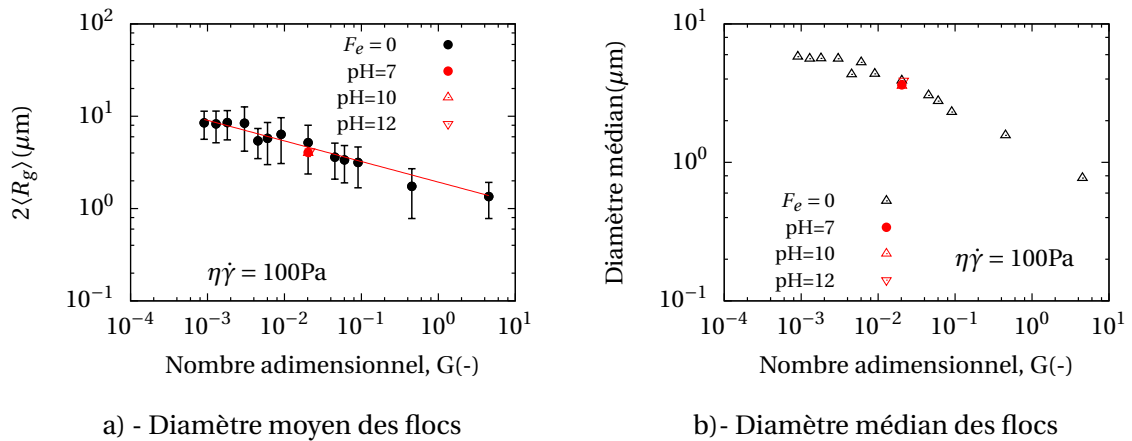


Figure 4.30 – Comparaison de la taille moyenne et médiane des floccs à l'équilibre en fonction du nombre adimensionnel G après cisaillement à une contrainte de 100Pa. La comparaison est réalisée entre les simulations menées en prenant en compte les forces de répulsion de la double couche diffuse et où les valeurs du nombre de fragmentation sont proches où égales à celles des suspensions dans lesquelles les forces électrostatiques sont éteintes.

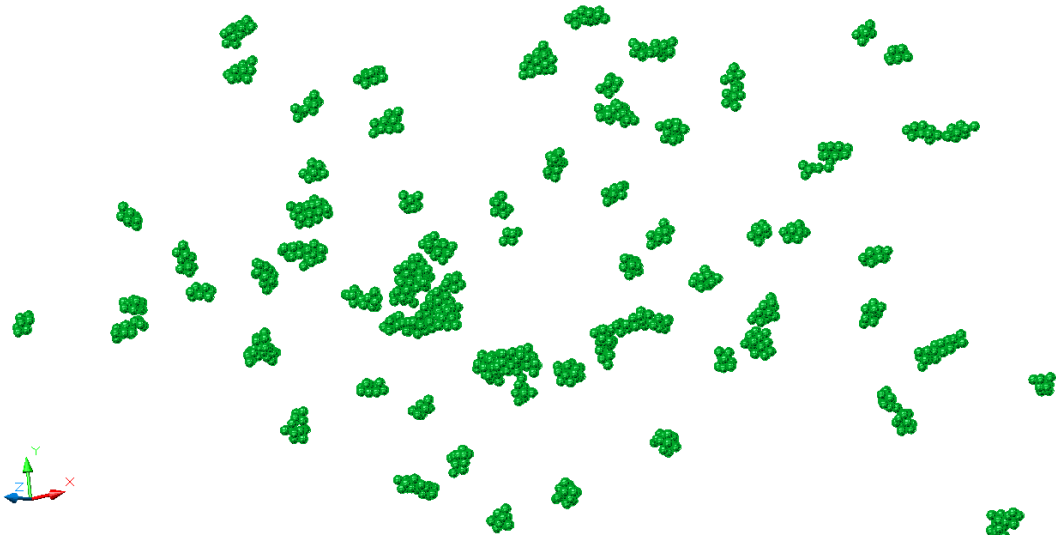
Nous superposons sur cette figure les résultats obtenus en présence ou pas d'un électrolyte symétrique en solution. Les points noirs correspondent aux résultats des simulations dans lesquelles les forces électrostatiques de la double couche ionique ont été négligées et les points en rouge sont les données obtenues sur des suspensions à différents pH avec une force ionique comprise entre $1 \cdot 10^{-4}$ et 10mM et une charge de surface constante (potentiel $\zeta = 40\text{mV}$). Les barres d'erreur correspondent aux valeurs minimales et maximales du diamètre des floccs.

Le diamètre médian et moyen décroissent avec l'accroissement du nombre de fragmentation. Le diamètre moyen des floccs varie d'une dizaine de microns à environ un micron, respectivement pour les petites et grandes valeurs du nombre de fragmentation G . Le diamètre médian obtenu pour les suspensions à pH=7, 10 et 12 (en rouge sur la figure de droite) est très proche voire confondu avec le diamètre médian des floccs produits après cisaillement des suspensions dans lesquelles cette contribution de la double couche diffuse a été négligée. La comparaison ne concerne que les suspensions pour lesquelles le nombre de fragmentation est proche ou égal car les mécanismes physiques sont supposés être les mêmes. En outre, le diamètre moyen des floccs dans les suspensions où les forces électrostatiques sont activées est légèrement en dessous, sans doute à cause de la contribution supplémentaire de la double couche diffuse qui a tendance à rompre les liens cohésifs et à disperser la suspension (réduction de la taille des floccs due aux effets électro-visqueux). D'ailleurs, nous avons montré que les floccs obtenus lorsque la répulsion des doubles couches diffuses est négligée sont plus gros (jusqu'à $15\mu\text{m}$ de diamètre) en comparaison avec la taille des floccs en prenant en compte la double couche diffuse (jusqu'à $10\mu\text{m}$ de diamètre). Toutefois, la comparaison des valeurs moyennes est sans doute moins adaptée compte tenu de l'hétérogénéité précédemment évoquée sur la taille des floccs à l'équilibre avec la diminution du nombre de fragmentation (augmentation de la cohésion). Le diamètre médian semble être plus représentatif car celui-ci permet de diviser la population des floccs en deux sous-populations égales. Nous pouvons considérer là aussi que les données tombent sur la même droite et que pour une même valeur de G , la taille des floccs est approximativement la même quel que soit le contexte physico-chimique du milieu dans les conditions de notre

étude.

La figure 4.31 montre quelques microstructures des floccs à l'équilibre après cisaillement à une contrainte de 100Pa. Les microstructures ci-dessous sont obtenues pour différentes valeurs décroissantes du nombre adimensionnel G . Pour de très faibles valeurs du nombre de fragmentation, typiquement les floccs deviennent difficile à fragmenter en raison de la cohésion qui devient très forte. En revanche, une restructuration importante a été constatée entraînant la formation des floccs de structures denses vis-à-vis de la dimension fractale comme le montre les microstructures.

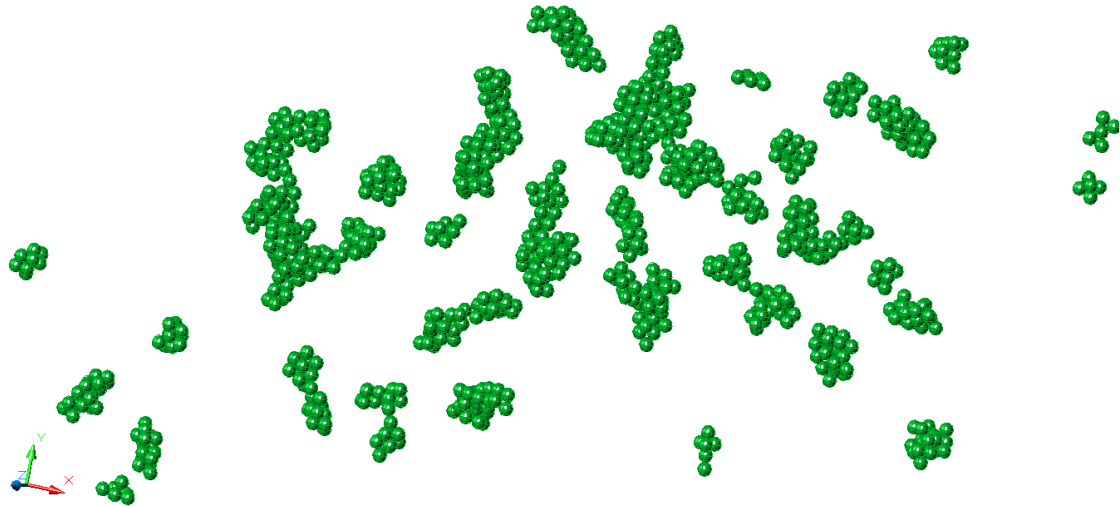
$$G = 4,52 \cdot 10^{-1}$$



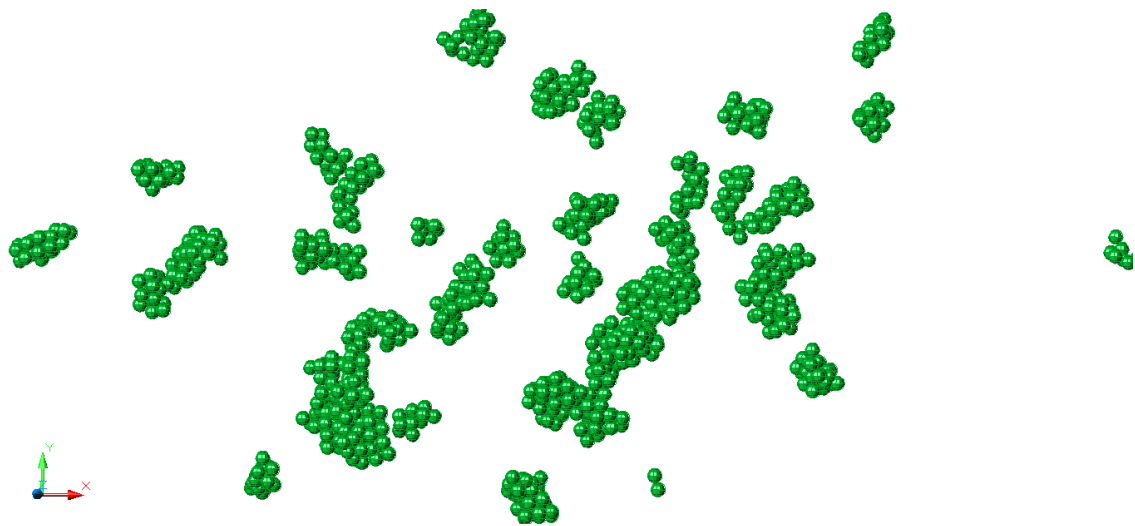
$$G = 9,05 \cdot 10^{-2}$$



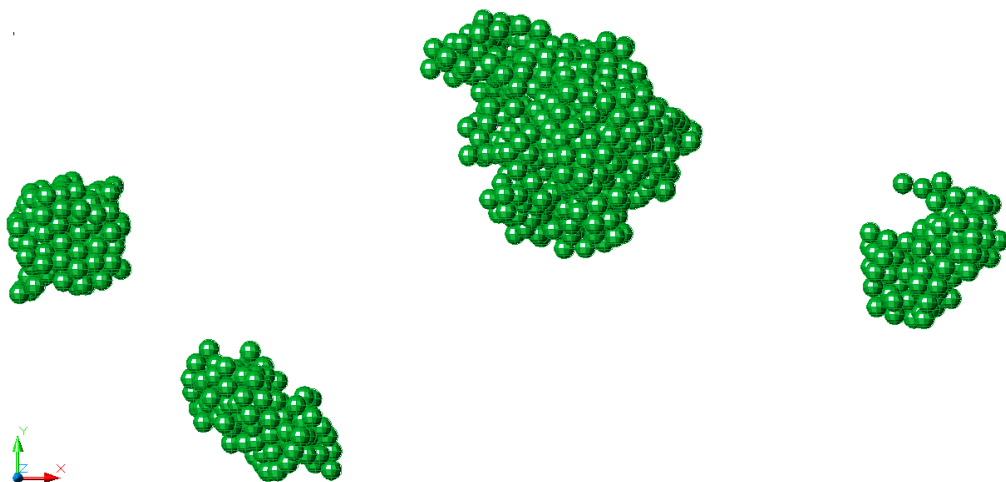
$$G = 6,03 \cdot 10^{-2}$$



$$G = 4,52 \cdot 10^{-2}$$



$$G = 1,81 \cdot 10^{-3}$$



$$G = 4,52 \cdot 10^{-4}$$

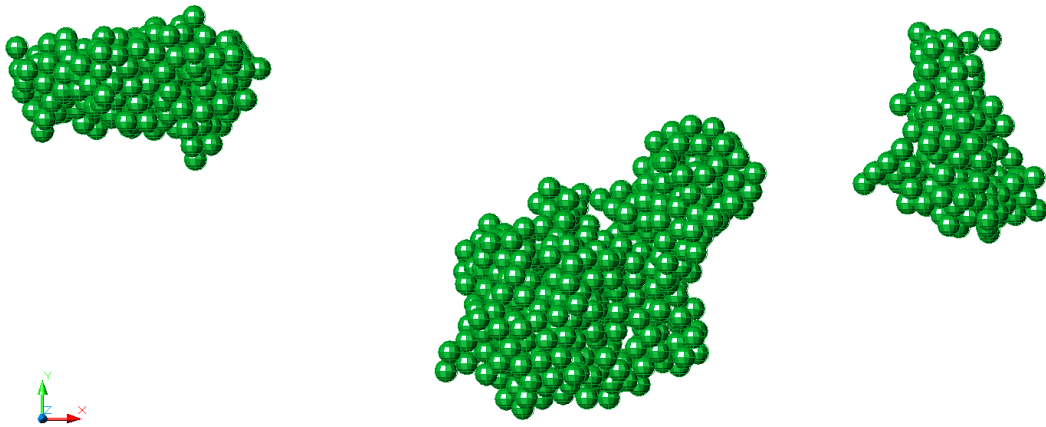


Figure 4.31 – Microstructure des floes à l'équilibre pour différentes valeurs du nombre adimensionnel G et pour une contrainte de cisaillement de 100Pa.

4.6 Bilan

Une modélisation discrète de la microstructure des agglomérats non colloïdaux formés à partir d'une population de particules monodisperses et soumis à un écoulement simplement cisailé a été développée. Les principales conclusions de cette étude sont scindées en deux parties à savoir, le comportement dynamique des agglomérats et leur caractérisation à l'équilibre.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décrit la cinétique d'évolution de la taille caractéristique des floes et de leur structure. L'évolution de la microstructure en fonction du temps adimensionnel, $\dot{\gamma}t$ a montré que, sous l'effet d'un écoulement simplement cisailé, les agglomérats mères commencent par se déformer sans changement notable de leur structure avant de se fragmenter aux alentours du temps caractéristique de cisaillement. Dans leur phase de fragmentation, leur structure est lâche en raison de leur alignement dans la direction de l'écoulement du fluide. Une taille minimale des floes a été atteinte suite à un équilibre entre les forces hydrodynamiques et forces adhésives. En raison des forces tangentielles et de la rotation des floes dans le champ d'écoulement, une restructuration se met en place entraînant ainsi une densification de la structure des floes jusqu'à atteindre une structure d'équilibre. Nous avons qualifié d'état stationnaire, l'état dans lequel la taille et la structure des floes deviennent invariantes au cours du temps. L'effet de la contrainte de cisaillement hydrodynamique et de la taille des agglomérats mères sur la cinétique de fragmentation et le rapport de forces a été examiné. Les agglomérats mères de grande taille fragmentent plus rapidement que les agglomérats mères de petite taille. En revanche, nos simulations ont montré que le rapport des forces, la taille et la structure des floes à l'état d'équilibre ne semblent pas dépendre de la taille des agglomérats mères. Quant à la contrainte de cisaillement, nous avons montré une décroissance en loi de puissance entre le temps de fragmentation des agglomérats mères et la contrainte de cisaillement appliquée. Par ailleurs, lorsque le temps physique est adimensionné par rapport au taux de cisaillement, nous avons pu observer que la fragmentation des agglomérats mères apparaissait à peu près à la même période indépen-

damment de la contrainte de cisaillement appliquée.

Une analyse détaillée de l'état stationnaire de la taille et de la microstructure des floccs a été menée. Deux lois d'échelles universelles ont permis d'étudier l'évolution de la taille caractéristique des floccs en réponse à une sollicitation hydrodynamique. En effet, le nombre moyen de particules par flocc et le rayon moyen des floccs décroissent en loi de puissance avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement. Les exposants de ces deux lois de puissance nous ont permis respectivement de caractériser le mode de fragmentation et de classier des floccs selon leur structure interne. Nous avons ainsi montré que les floccs obtenus à l'équilibre pour la totalité de nos suspensions sont rigides, une rigidité qui est la conséquence des interactions non-centrales. Le roulement des particules les unes sur les autres et le mécanisme de restructuration dans les floccs permettent une création des liens que les forces hydrodynamiques ne parviennent plus à rompre. A l'aide de la méthode box-counting de raffinement, la dimension fractale individuelle a été déterminée. La dimension fractale des suspensions agglomérées a été examinée de trois manières différentes qui conduisent à la même valeur.

Les agglomérats mère de morphologie similaire, de taille variable, formés à partir d'une population de particules monodisperses de diamètre croissant ont été étudiés. Nous avons montré que la dimension fractale des floccs ne dépend que très peu de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère. Après avoir caractérisé la structure et la taille des floccs, la compacité des floccs a été estimée par trois méthodes différentes qui conduisent qualitativement au même résultat. Nous avons ainsi montré, une augmentation monotone de la compacité avec la taille des particules primaires et la contrainte de cisaillement hydrodynamique. L'augmentation de la compacité est reliée à la structure et à la taille des floccs. De ce fait, une augmentation du taux de fragmentation des agglomérats mère conduit à une dispersion de la suspension, à une diminution de la taille des floccs et à une augmentation de la compacité.

Nous avons appliqué l'analyse dimensionnelle présentée dans les chapitres précédents aux agglomérats des particules de diamètre croissant. Ce nombre adimensionnel dépend principalement de trois paramètres (taille des particules, contextes hydrodynamique et physico-chimique) qui ont tous été étudiés ce qui a permis la validation de ce nombre adimensionnel par simulations numériques. Les résultats ont montré que lorsque le nombre moyen de particules primaires, le rayon de giration moyen et la compacité des floccs sont mises à l'échelle avec le nombre de fragmentation G , les données s'alignaient autour d'une droite maîtresse suivant une loi de puissance dont l'exposant géométrique est indépendant de la taille des particules primaires. La taille moyenne caractéristique des floccs décroît avec l'augmentation du nombre de fragmentation, alors que la compacité augmente. Les systèmes pour lesquels le nombre de fragmentation est constant, conduisent au même comportement physique (mêmes cinétiques, même comportement à l'équilibre).

Nos résultats, obtenus par simulations numériques discrètes sont en concordance avec les résultats théoriques, numériques et expérimentaux rapportés dans la littérature par d'autres auteurs et confirment d'une part, la pertinence de la description qui est faite de l'hydrodynamique, des interactions interparticulaires telles que les forces de contact normale et tangentielles, les forces de van der Waals implémentées dans le modèle et d'autre part, le choix des différents paramètres nécessaires à cette modélisation. Les résultats montrent par ailleurs que le modèle décrit convenablement la variété des comportements attendus dans le cadre de la fragmentation des agglomérats sous cisaillement (déformation, restructuration, frag-

mentation, relaxation) et prédit qualitativement et quantitativement les résultats réalistes pour des suspensions courantes.

Modélisation des agglomérats de fines particules polydisperses en suspension cisillée

Sommaire

5.1	Introduction	139
5.2	Étude des agglomérats bidisperses	141
5.2.1	Présentation des simulations	141
5.2.2	Effets de la taille de l'agglomérat mère	141
5.2.3	Effets du rapport de tailles dans les agglomérats mère	145
5.2.4	Effets de la proportion volumique solide dans les agglomérats mère	152
5.3	Étude des agglomérats composés de particules tridisperses	157
5.3.1	Présentation des simulations et caractérisation des agglomérats mère	157
5.3.2	Résultats et discussions	158
5.4	Cas d'une distribution gaussienne faiblement étalée	161
5.4.1	Présentation des simulations et caractérisation des agglomérats mère	161
5.4.2	Effets de l'étalement granulaire sur la taille des flocs et leur compacité moyenne	163
5.5	Comparaisons des résultats sur les agglomérats formés à partir d'une distribution de particules bi et tri disperse et gaussienne	166
5.6	Bilan	167

5.1 Introduction

Dans les matériaux granulaires naturels ou industriels, les grains ne sont que rarement de la même taille. Cette caractéristique joue un grand rôle dans le comportement mécanique des matériaux granulaires au sens où la présence de différents ordres de grandeurs de taille de grains change radicalement l'arrangement des particules. Le comportement macroscopique étant dépendant du réseau de contacts qui s'établit entre les grains, on comprend qu'une modification de l'arrangement modifie également les caractéristiques, autant locales que macroscopiques, d'un matériau granulaire.

Ce chapitre est consacré à l'étude des suspensions contenant des agglomérats mère, de taille variable (de 128 à 2048 particules primaires par agglomérat) et composés de particules polydisperses sphériques, de taille variant entre $1d$ et $10d$ où d est le diamètre des petites particules primaires ($0,5\mu\text{m}$). Ces agglomérats placés au centre d'une cellule de cisaillement sont cisillés à des gradients de vitesses variables pour des rapports de tailles et des proportions volumiques variables.

Les simulations sur les suspensions polydisperses sont regroupées en trois grandes parties qui sont : l'étude des agglomérats formés à partir d'un mélange de particules bidisperses, puis tridisperses et enfin sur ceux formés à partir d'une distribution gaussienne. Les principaux effets étudiés sont récapitulés sur la figure 5.1.

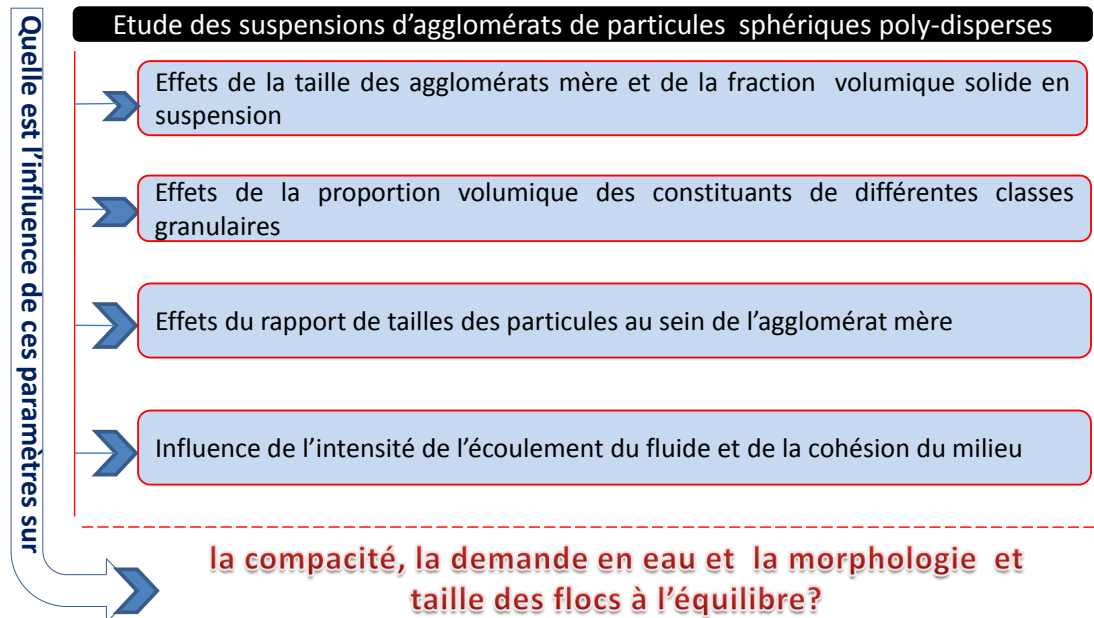


Figure 5.1 – Modélisation des agglomérats mère composés de particules primaires polydisperses - Objectifs.

L'enjeu ici est d'apporter un début de réponse sur le rôle joué par la granulométrie sur le comportement des agglomérats en suspension en mettant l'accent sur la microstructure des floccs à l'état stationnaire.

Pour toutes les simulations de ce chapitre, les forces électrostatiques ont été négligées, on se place donc dans la situation où les forces physico-chimiques attractives de van der Waals sont prédominantes par rapport aux répulsions de la double couche électrochimique. En dehors des forces d'attraction de van der Waals, nous prenons également en compte les forces de contact et les forces relatives à l'écoulement du fluide laminaire. Le pas de temps de calcul est le même dans toutes les simulations à savoir ($\Delta t = 1 \cdot 10^{-10}$ s). Les autres informations importantes des simulations sont données dans le corps du chapitre. Le rayon de giration des agglomérats calculé à partir de la relation (1.44) (présentée dans le chapitre 1, section 1.5.4) est utilisé pour caractériser leur taille.

A propos du choix de la méthode de calcul de la compacité

Rappelons que la compacité des floccs est calculée par trois méthodes différentes mais complémentaires (Méthodes du cube et de la sphère enveloppantes, méthode du cube enveloppant digitalisé abrégée MCD) qui ont été présentées et discutées dans le chapitre 3, section 3.4.2). Nous rappelons également que l'objectif ici n'est pas de prédire des valeurs de compacité quantitatives mais plutôt d'étudier le sens de variation de cette dernière, nous fournirons de ce fait des résultats qualitatifs. Les trois méthodes de calcul de la compacité seront utilisées soit ensemble, soit indépendamment en fonction du problème abordé.

5.2 Étude des agglomérats bidisperses

5.2.1 Présentation des simulations

On définit par $\beta = R_{\max}/R_{\min}$, le rapport de tailles entre les grosses et les petites particules. Dans ces suspensions bidisperses, les proportions des deux classes granulaires pour lesquelles le mélange est étudié sont définies par la relation

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \text{ ou } \varphi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (5.1)$$

où φ_1 est la proportion des particules de rayon R_{\min} et φ_2 celle des particules de rayon R_{\max} .

Le tableau 5.1 récapitule les simulations numériques discrètes réalisées sur les agglomérats constitués de particules élémentaires bidisperses.

Tableau 5.1 – *Tableau récapitulatif des conditions de simulations utilisées pour des agglomérats constitués de particules primaires bidisperses.*

Études menées	Paramètres fixes	Paramètres variables
Effet de la taille des agglomérats mère (section 5.2.2)	<ul style="list-style-type: none"> ▷ rapport de tailles ▷ proportion volumique ▷ gradient de vitesses ▷ physico-chimie ▷ micromécanique 	<ul style="list-style-type: none"> ▷ taille des agglomérats initiaux (nombre de particules) ▷ taille de la cellule de cisaillement
Effet du rapport de tailles dans l'agglomérat mère (section 5.2.3)	<ul style="list-style-type: none"> ▷ nombre de particules ▷ proportion volumique ▷ micromécanique ▷ gradient de vitesses 	<ul style="list-style-type: none"> ▷ rapport de tailles
Effet de la proportion volumique des constituants au sein de l'agglomérat mère (section 5.2.4)	<ul style="list-style-type: none"> ▷ nombre de particules ▷ rapport des tailles ▷ physico-chimie ▷ micromécanique ▷ gradient de vitesses 	<ul style="list-style-type: none"> ▷ proportion volumique

5.2.2 Effets de la taille de l'agglomérat mère

Nous commençons nos simulations par l'étude de l'effet d'une part de la taille des agglomérats mère à travers la variation du nombre de particules primaires dans l'agglomérat et d'autre part de la concentration volumique solide de la suspension, ϕ_0 .

Composition des mélanges et conditions des simulations

Les suspensions pour lesquelles le comportement à l'état d'équilibre est décrit se composent d'agglomérats mère dont le nombre de particules primaires varie de 128 à 2048.

- ▶ Dans le premier cas, la fraction volumique solide initiale, ϕ_0 de la suspension varie de $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \cdot 10^{-3}$, cela revient à maintenir le volume de cisaillement constant, c'est-à-dire la taille de la cellule dans laquelle le cisaillement hydrodynamique est réalisé en augmentant la quantité de matière solide dans la suspension à travers le nombre de particules primaires N_p .
- ▶ Dans le second cas, la taille de la cellule de cisaillement est adaptée afin de maintenir la fraction volumique solide initiale, ϕ_0 dans la suspension à peu près constante tout en restant dans les conditions diluées.

Les mélanges binaires contiennent des particules élémentaires de diamètres 0,5 et $1\mu\text{m}$. La compacité et la morphologie des floccs, la demande en eau des mélanges sont évaluées lorsque les floccs ont atteint leur taille et leur structure d'équilibre. Pour les mélanges examinés dans cette section, la proportion volumique des fines et grosses particules est fixée à $\phi_1 = \phi_2 = 50\%$, les agglomérats mère sont tous cisailés à une contrainte de cisaillement hydrodynamique, $\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$ et $h_{\min} = 0,4\text{nm}$. Cette étude permettra de vérifier la validité des conclusions établies sur l'influence de la taille de l'agglomérat mère sur la microstructure des floccs à l'équilibre dans le cas des agglomérats formés de particules monodisperses (Chapitre 4). En effet, rappelons que nous avons montré précédemment que la taille de l'agglomérat mère n'affectait que très peu la taille et la morphologie des floccs à l'état stationnaire (Chapitre 4, section 4.2.4).

Le tableau 5.2 récapitule la composition des mélanges binaires et des suspensions étudiées.

Tableau 5.2 – Composition du mélange binaire dans les agglomérats mère— Le rapport de tailles $\beta = 2$ et la proportion volumique de chaque classe granulaire est fixée à 50%. Le diamètre des plus fines particules (d) est égal à $0,5\mu\text{m}$.

N_p (-)	128	256	512	1024	2048	Taille de la cellule
n_1 (-)	114	228	455	910	1820	-
n_2 (-)	14	28	57	114	228	-
ϕ_0 (-)	$3,51 \cdot 10^{-5}$	$7,01 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	Fixe
ϕ_0 (-)	$6,16 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	Ajustée

Résultats et discussions

La figure 5.2 montre la microstructure des agglomérats mère bidisperses générés par CCA en maintenant constant le volume de cisaillement et en fixant le rapport β à 2. Les agglomérats ne présentent aucune boucle, la distribution des grosses et fines particules au sein des agglomérats semble uniforme. Du point de vue de l'analyse fractale, bien que ces agglomérats laissent transparaître une morphologie peu différente, leur dimension fractale varie de manière significative. En effet, la dimension fractale des agglomérats mère calculée par la méthode de comptage de boîtes par raffinement varie de 1,64 à 1,96. Les agglomérats mère composés de 128, 1024 et 2048 particules primaires sont plus lâches ($1,64 \leq d_f \leq 1,78$) par

rapport aux agglomérats de 256 et 512 particules primaires où la dimension fractale est comprise entre 1,89 et 1,96. Nous avons choisi de ne pas contrôler la morphologie des agglomérats mère (via la dimension fractale) d'une part, pour réduire le temps de construction de ces agglomérats et d'autre part afin de disposer d'une grande diversité d'agglomérats.

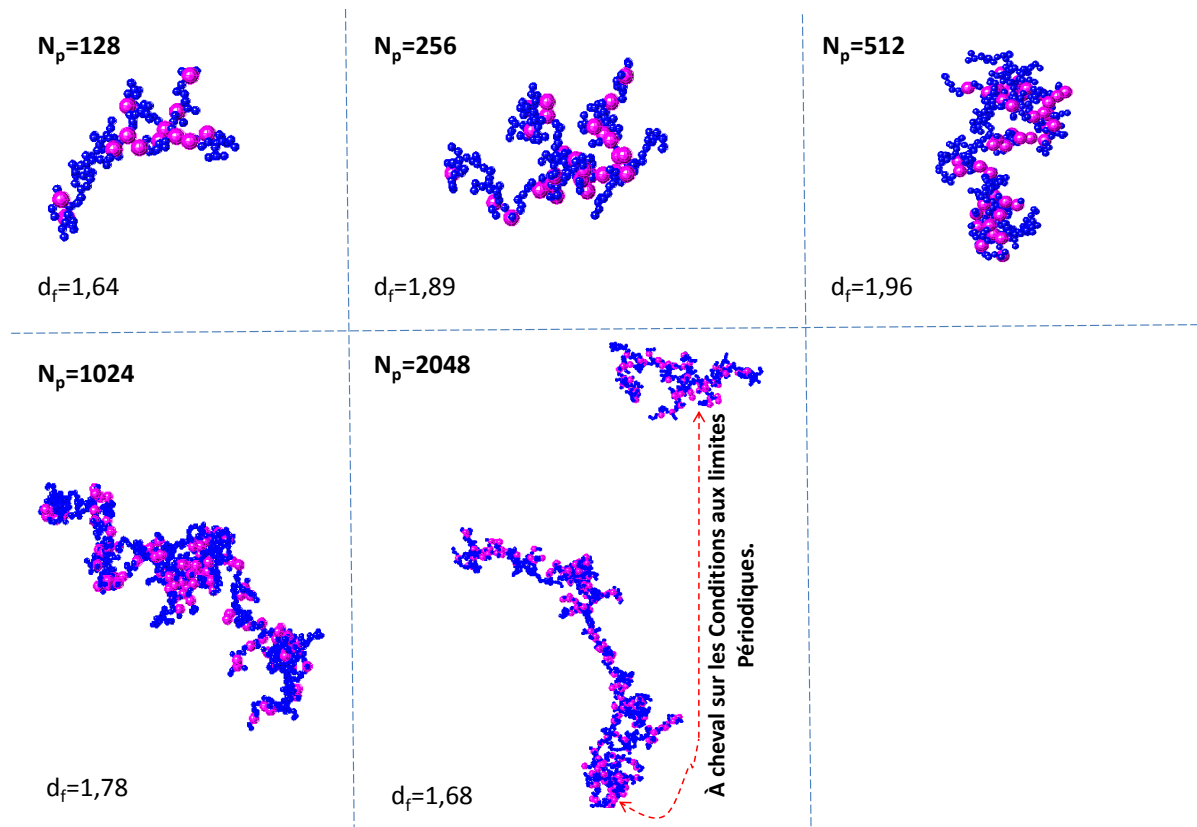


Figure 5.2 – Microstructure initiale des agglomérats mère bidisperses, de tailles variables (128-2048 particules primaires) générés par CCA dans les conditions $\beta = 2$, en maintenant constantes les dimensions de la cellule de simulation ($150d \times 150d \times 150d$) où d est le diamètre des plus fines particules qui vaut $0,5\mu\text{m}$.

La figure 5.3 a)- montre la distribution de la taille des flocs à l'équilibre en fonction de la taille de l'agglomérat mère en maintenant la taille de la cellule de cisaillement constante. La figure 5.3 b)- montre la distribution de la taille des flocs à l'équilibre en fonction de la taille de l'agglomérat mère, cette fois en adaptant la taille de la cellule de cisaillement. Dans les deux configurations, l'étendue de la distribution de la taille caractéristique des flocs est la même, les rayons des plus gros flocs font au maximum $4,5\mu\text{m}$. Cependant, la courbure des distributions de tailles ne suit pas la même évolution. D'autre part, on constate des fluctuations plus marquées dans le cas où ϕ_0 est maintenue constante (taille de la cellule de cisaillement modulable par rapport à N_p). Cette situation favorise la formation d'une population de flocs de plus grande taille, visibles sur la courbe (Fig. 5.3 b)). En revanche, dans le cas où ϕ_0 est variable, c'est-à-dire lorsque la taille de la cellule de cisaillement est maintenue constante quel que soit le nombre de particules primaires dans l'agglomérat, les courbes ont tendances à se superposer sauf pour des agglomérats mère de petite taille ($N_p < 512$) et la distribution de la taille des flocs semble plus homogène et les flocs plus petits. En effet, dans ces conditions les systèmes sont plus dilués et la probabilité de rencontre entre particules et/ou entre flocs

est plus faible, ce qui pourrait avoir pour conséquence la production des floccs de petite taille (Fig. 5.3 a)).

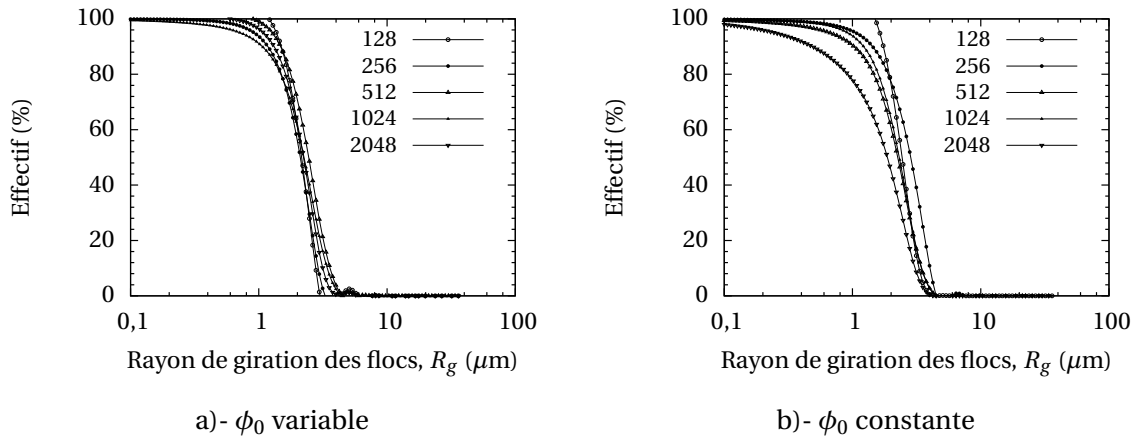


Figure 5.3 – Influence de la taille de l'agglomérat mère sur la distribution de la taille des floccs à l'équilibre. a)- la fraction volumique solide de la suspension est variable, la taille de la cellule de cisaillement est fixée et b)- la fraction volumique solide de la suspension, ϕ_0 est maintenue constante en adaptant la taille de la cellule de cisaillement en fonction de la taille de l'agglomérat mère.

La figure 5.4 montre la variation de la compacité des floccs à l'équilibre en fonction de la taille de l'agglomérat mère. Cette dernière a été calculée avec la méthode MCD. $\langle\phi\rangle$ est une compacité moyenne calculée à partir de l'équation (3.21) et $\bar{\phi}$ est la compacité globale des floccs calculée par la relation (3.20) (c.f. chapitre 3, section 3.4.4).

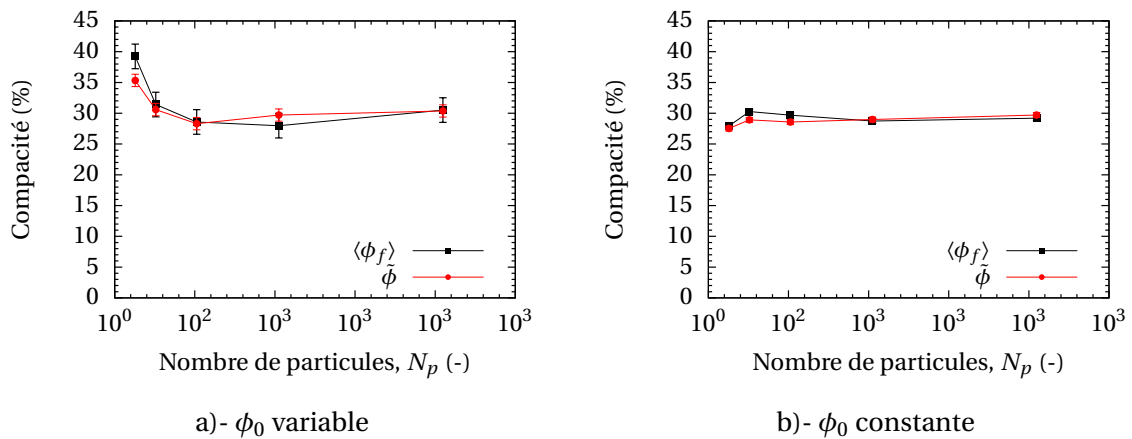


Figure 5.4 – Influence de la taille de l'agglomérat mère sur la compacité des floccs à l'équilibre. a)- ϕ_0 variable et b)- ϕ_0 constante. Les barres d'incertitudes correspondent à la fluctuation des valeurs moyennes.

Indépendamment du sens de variation de la compacité des floccs et de la méthode de calcul de la compacité macroscopique, on constate sur les courbes de la figure 5.4 une stabilisation de la compacité autour de 29% avec la taille des agglomérats mère ($N_p \geq 512$). Enfin, les floccs obtenus dans les deux conditions ont une structure dense au regard de la dimension fractale moyenne qui vaut $2,14 \pm 0,02$ pour ϕ_0 constante et $2,25 \pm 0,07$ pour ϕ_0 variable. La coordinance moyenne des floccs dans les deux conditions est évaluée à $z^* = 4,20$.

Au vu des résultats obtenus par simulations numériques discrètes, et compte-tenu des incertitudes liées aux méthodes d'estimation de différentes grandeurs, il est raisonnable de considérer que la microstructure des floccs à l'équilibre (compacité, demande en eau, coordinance moyenne), la distribution de la taille des floccs et la morphologie de ces derniers (dimension fractale) sont indépendantes de la taille des agglomérats mère lorsqu'ils sont composés de plus de 512 particules primaires. Dans la suite du manuscrit, sauf mention contraire, les agglomérats mères seront composés de 1024 particules primaires afin de réduire le temps des simulations et la capacité de stockage mémoire. Nous maintiendrons les dimensions de cellule de simulation constantes dans toutes nos simulations.

5.2.3 Effets du rapport de tailles dans les agglomérats mère

Composition des mélanges et conditions des simulations

Dans cette section, nous examinons l'effet du rapport de tailles β . La proportion volumique des fines et grosses particules est fixée à $\varphi_1 = \varphi_2 = 50\%$ comme dans le cas étudié dans la section 5.2.2. Les agglomérats sont soumis à un écoulement simplement cisailé à une contrainte de cisaillement de 100Pa. La composition des mélanges est donnée dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 – Composition des mélanges binaires dans les agglomérats mère — La proportion volumique des fines et grosses particules primaires est de 50%, avec $d = 0,5\mu\text{m}$, le diamètre des plus fines particules en suspension.

β	1	2	3	4	5	8	10
$N_p(-)$	1024	1024	1024	1024	1024	1024	1024
$n_1(-)$	1024	910	987	1008	1016	1022	1023
$n_2(-)$	0	114	37	16	8	2	1
$V_s (\times d^3)$	536,16	953,99	1039,86	1063,95	1055,57	1071,28	1059,24
$\phi_0 (\times 1 \cdot 10^{-4})$	1,59	2,83	3,08	3,15	3,13	3,17	3,14

Les agglomérats mère étudiés ont tous été générés dans les mêmes conditions à l'exception de la taille des particules de la classe grossière qui est pondérée d'un coefficient β variable en fonction des simulations. La taille des particules primaires de la classe granulaire la plus fine est maintenue constante pour la totalité des simulations. Le mode de préparation des agglomérats est le même que dans le cas monodisperse pour $\beta = 1$.

Résultats et discussions

La figure 5.5 montre la microstructure initiale de quelques agglomérats étudiés dans cette section. Ils sont tous composés de 1024 particules primaires, sphériques dont la taille varie entre 0,5 et $5\mu\text{m}$. On peut voir sur la figure que la dimension fractale de nos agglomérats bidisperses dépendent très peu de l'étendue granulaire et donc de la taille des particules dans l'agglomérat pour une proportion donnée. Ce résultat est en accord avec la littérature [153, 233, 319].

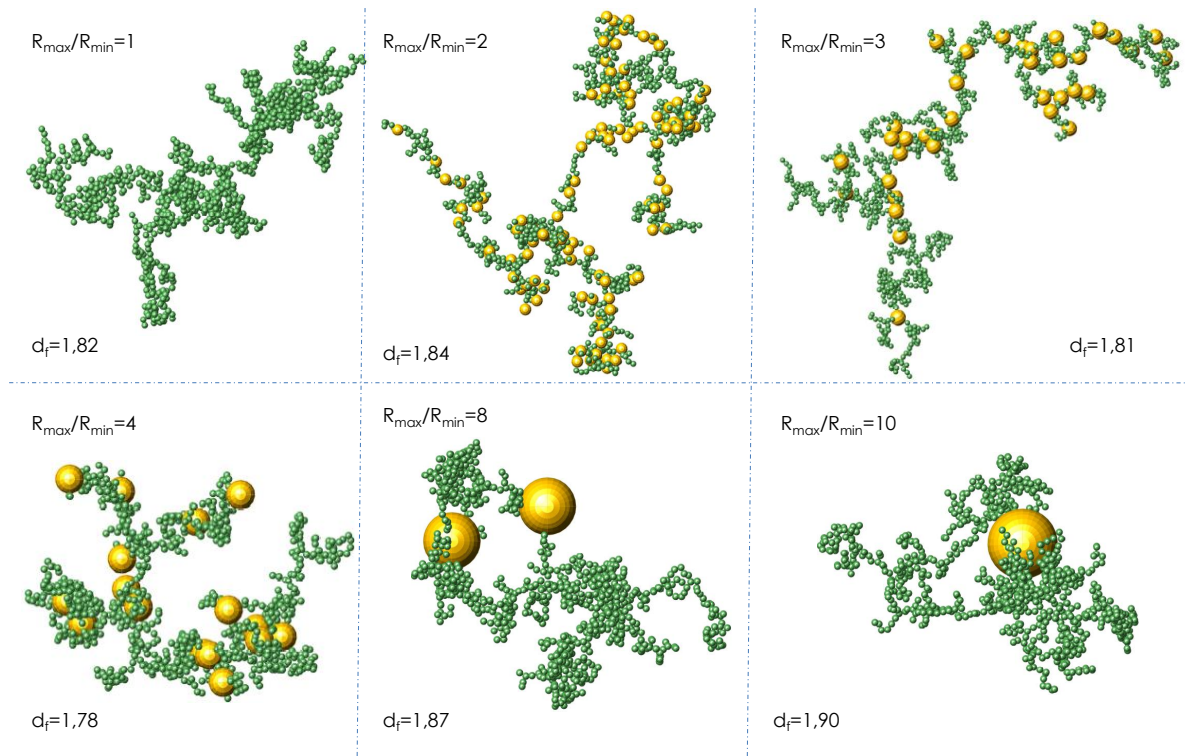


Figure 5.5 – Microstructure initiale des agglomérats mère composés de 1024 particules primaires sphériques bidisperses dont le rapport de tailles β est variable.

Dans le tableau 5.4 sont réunies les valeurs de la dimension fractale et du rayon de giration des agglomérats mère.

Tableau 5.4 – Propriétés des agglomérats mère — La proportion volumique des fines et grosses particules primaires est de 50%. Avec $d = 0,5\mu\text{m}$, le diamètre des plus fines particules en suspension.

β	1	2	3	4	5	8	10
$d_f(-)$	1,82	1,84	1,81	1,87	1,78	1,87	1,90
$r_g(\mu\text{m})$	9,36	11,39	13,11	8,31	17,18	10,05	9,82

La proportion volumique des fines et grosses particules est égale à 50%, ce qui explique la diminution du nombre de particules dans la classe grossière à mesure que la taille des plus grosses particules augmente. L'ensemble des agglomérats présente des structures lâches avec des dimensions fractales calculées par la méthode de comptage de boîtes par raffinement variants entre 1,78 et 1,90.

La figure 5.6 montre l'influence du rapport de tailles des particules primaires dans l'agglomérat mère, β sur la compacité des flocs à l'état d'équilibre pour une contrainte de cisaillement hydrodynamique donnée. La figure montre que la compacité moyenne pondérée et la compacité globale évoluent de la même manière avec le rapport de tailles, β . Globalement on observe une croissance de la compacité avec le rapport de tailles. Toutefois, pour de faibles valeurs de β , typiquement pour $\beta < 4$, les valeurs de la compacité calculées avec une sphère équivalente sont quasi-constantes. De plus, les valeur de la compacité moyenne et globale,

calculées avec MCD, sont relativement proches qu'elles soient pondérées par la masse des floes où calculée de manière globale avec la formule (3.20).

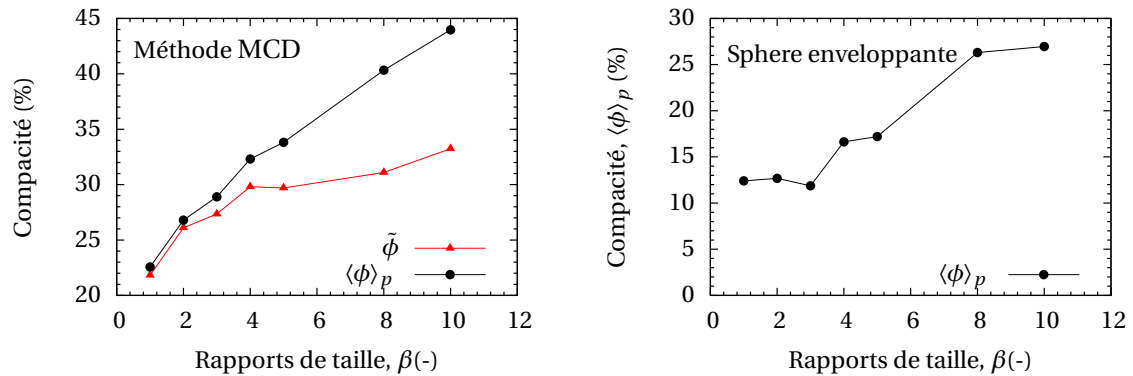


Figure 5.6 – Effets du rapport de tailles β dans l'agglomérat mère sur la compacité des floes pour une contrainte de cisaillement hydrodynamique de 100Pa.

Lorsque le rapport de tailles augmente ($\beta > 4$), la compacité moyenne pondérée s'éloigne de la compacité globale. Il faut toutefois noter ici que le nombre de floes contenant des particules de grandes dimensions sont, dans ce cas, très limités et que les suspensions étudiées ne sont pas suffisamment représentatives. Si l'on revient sur la définition de la compacité moyenne pondérée, $\langle \phi \rangle_p$ (Eq. (3.19)) et de la compacité globale, $\tilde{\phi}$ (Eq. (3.20)). Il est possible de les réécrire respectivement sous les formes (5.2) et (5.3).

$$\langle \phi \rangle_p = \frac{1}{V_s} \sum_{k=1}^{n_f} (V_{s,k} \phi_{f,k}) \quad (5.2)$$

$$\tilde{\phi} = \frac{V_s}{\sum_{k=1}^{n_f} \left(\frac{V_{s,k}}{\phi_{f,k}} \right)} \quad (5.3)$$

où n_f est le nombre de floes en suspension, V_s et $V_{s,k}$ sont respectivement le volume solide total de la suspension et le volume solide de l'agglomérat k de compacité $\phi_{f,k}$. Le volume solide V_s étant constant, si la compacité des floes augmente $\phi_{f,k}$ avec β , la compacité moyenne pondérée $\langle \phi \rangle_p$ va aussi augmentée. De même, si $\phi_{f,k}$ augmente alors le dénominateur de 5.3 diminue et la compacité globale $\tilde{\phi}$ augmente également. Les deux grandeurs évoluent de la même manière avec β . De plus à volume solide constant, la compacité moyenne pondérée $\langle \phi \rangle_p$ est supérieure à la compacité globale $\tilde{\phi}$ conformément aux relations (5.2) et (5.3).

Lorsque β augmente, nous observons une légère diminution de la demande en eau de la suspension induite par l'agglomération. La dispersion de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère ($\beta = R_{\max}/R_{\min}$) a une influence sur la demande en eau du mélange à l'équilibre. L'augmentation de la compacité des floes avec la dispersion pourrait être due à deux mécanismes concomitants :

- ▶ l'augmentation de la taille des grosses particules pourrait résulter en une augmentation des forces hydrodynamiques conduisant à une fragmentation plus importante. Or nous avons vu dans le chapitre précédent que des floes plus petits sont généralement plus compacts,

- l'augmentation de l'étendue granulaire pourrait également conduire à un empilement plus dense des grains au sein des agglomérats.

Afin de vérifier la première hypothèse, le tableau 5.5 regroupe quelques renseignements complémentaires sur les agglomérats en suspensions à l'équilibre (demande en eau, proportion de petits floccs, rapport de forces au sein de la suspension et rayon de giration moyen pondéré par rapport à la masse des floccs). Les valeurs des proportions de petits floccs et de X_v indiquées dans le tableau varient de manière chaotique, elles pourraient ensuite conduire à exclure (ou minimiser) la première hypothèse et donc conclure à une amélioration de l'empilement.

Tableau 5.5 – Valeurs de demande en eau, Q , de la proportion de petits floccs, du rapport de forces, χ_v dans la suspension et du rayon de giration moyen pondéré des floccs à l'équilibre (après cisaillement hydrodynamique à une contrainte de 100Pa). Le rapport de tailles dans l'agglomérat mère varie dans l'intervalle ($1 \leq \beta \leq 10$).

$\beta(-)$	$Q(-)$	Petits floccs (%)	$1/\chi_v (-)$	$R_g(\mu\text{m})$
1	1,35	2,93	27,70	0,98
2	1,07	4,17	21,81	1,21
3	1,00	2,72	24,70	1,24
4	0,89	1,87	22,53	1,13
5	0,89	0,40	23,61	1,24
8	0,84	1,22	25,07	1,35
10	0,76	1,63	21,91	1,57

Pour étudier l'effet de l'étalement granulaire sur la taille moyenne caractéristique des floccs, nous traçons sur la figure 5.7 l'évolution du rayon de giration moyen pondéré par la masse des floccs en fonction du rapport de tailles des particules primaires dans l'agglomérat mère.

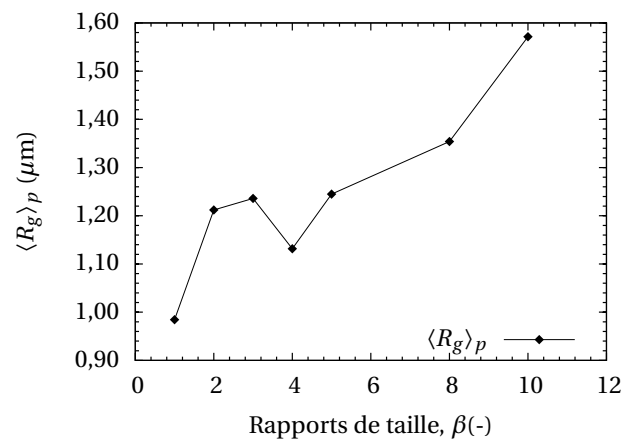


Figure 5.7 – Effets du rapport de tailles sur la variation du rayon de giration moyen pondéré par rapport à la masse des floccs. La contrainte de cisaillement appliquée est de 100Pa.

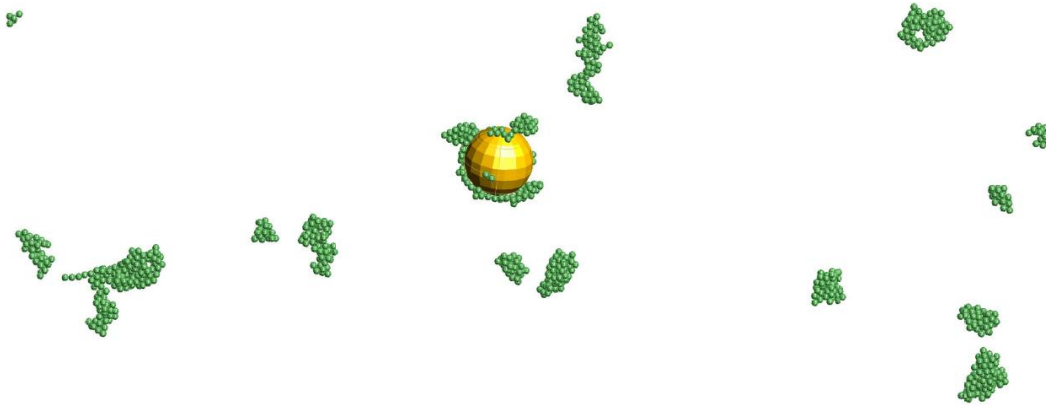
Le rayon de giration moyen pondéré (la taille moyenne des floccs) augmente avec l'étalement granulaire β . Dans le cas des agglomérats mère formés à partir d'une population de particules

élémentaires mono-tailles (c.f. chapitre 4), nous avons montré une augmentation de la compacité avec la taille des particules et une diminution de la compacité avec l'augmentation du rayon de giration moyen. Ici, le paramètre β , donc l'étalement granulaire vient modifier la distribution de la taille des floccs, qui est plutôt hétérogène. Il y a de ce fait, l'arrangement des particules à l'intérieur des floccs qui semble jouer un rôle important sur la taille des floccs et leur compacité. Pour un gradient de vitesses donné, la demande en eau engendrée par l'agglomération ne dépend pas que de la taille des particules primaires mais aussi de leur distribution initiale et de la distribution de la taille des floccs à l'équilibre.

Nous avons par ailleurs montré pour des agglomérats mère de particules mono-tailles, que la proportion de petits floccs et le rapport de forces entre forces motrices (répulsion hydrodynamique) et résistantes (attraction de van der Waals) augmentaient systématiquement avec la taille des particules élémentaires. Or les données du tableau 5.5 indiquent que le comportement est différent ici, en effet, aucune tendance claire n'est observée sur l'évolution de ces deux grandeurs. Cette tendance de l'augmentation de la compacité des mélanges binaires avec l'étendue granulaire a déjà fait l'objet de nombreuses publications pour les matériaux granulaires secs [320–324].

La figure 5.8 montre quelques exemples de microstructures des floccs obtenues à l'équilibre après cisaillement hydrodynamique d'un agglomérat mère formé à partir d'une population de particules primaires bidisperses de rapport de taille $\beta = 10$. Nous observons sur la figure 5.8, une grande population de floccs denses, formés majoritairement de particules de même taille et un gros flocc composé d'une grosse particule sur laquelle viennent se fixer les petites particules inter-connectées entre elles. La morphologie des floccs est hétérogène, l'étendue de dimension fractale des floccs est de $1,48 < d_f < 2,3$ avec une valeur moyenne estimée à $2,07 \pm 0,07$. La demande en eau correspondante est de 128% avec une compacité effective (ϕ_f) de 23%.

$$\eta\dot{\gamma} = 20\text{Pa}, \beta = R_{\max}/R_{\min} = 10, h_0 = 0,4\text{nm}, A_H = 1,02 \cdot 10^{-20}\text{J}$$



$$\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}, \beta = R_{\max}/R_{\min} = 10, h_0 = 0,4\text{nm}, A_H = 1,02 \cdot 10^{-20}\text{J}$$

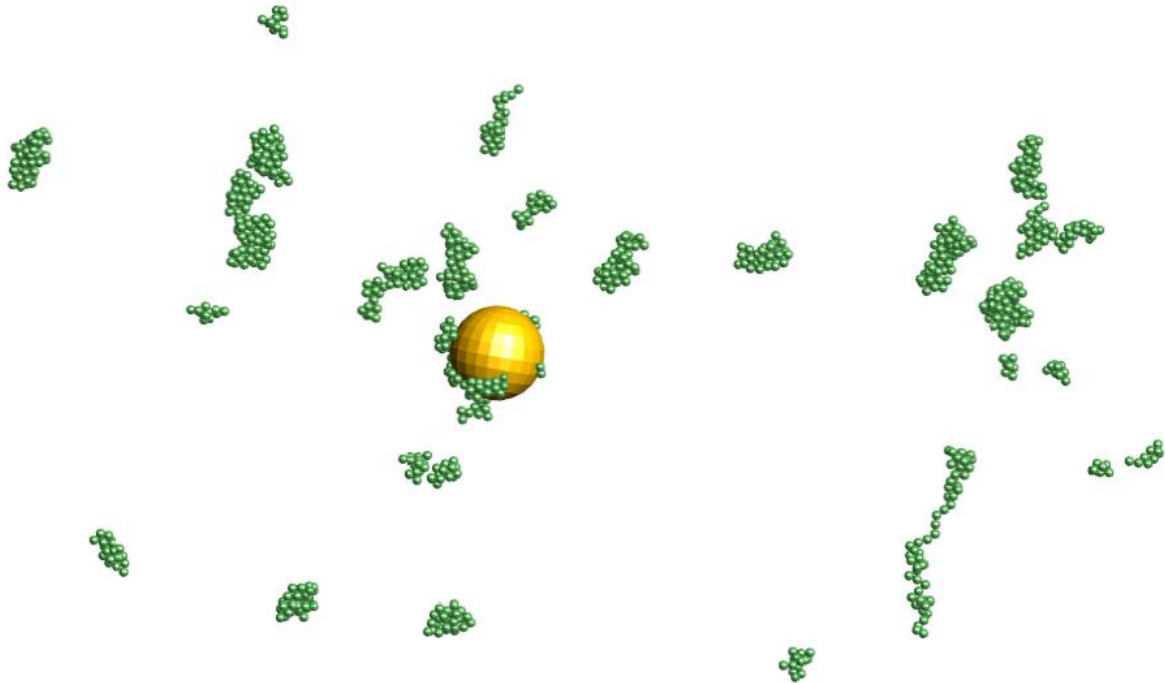


Figure 5.8 – Microstructure des flocs produits après cisaillement hydrodynamique d'un agglomérat mère formé à partir d'une population de particules primaires bidisperses, de rapport de tailles $\beta = 10$.

Pour tenter de comprendre le rapport des forces dans ces suspensions bidisperses, nous avons développé dans le chapitre 3, grâce à l'analyse dimensionnelle (c.f. section 3.5), le nombre de fragmentation G donné par la relation (3.35). Ce nombre a été appliqué avec succès dans le cas des agglomérats mère formés à partir d'une population de particules monotaillées. Dans le cas des mélanges bidisperses étudiés ici, si l'on considère la condition $a_j > a_i$, on a nécessairement $a_j = R_{\max}$ et $a_i = R_{\min}$ avec a_i et a_j les rayons respectifs des particules en interaction. Dans le cas bidisperse, nous proposons de modifier l'expression du nombre de fragmentation de la manière suivante (5.4) :

$$G = \beta(1 + \beta) \times \left(\frac{36\pi\eta R_{\min}\dot{\gamma}h_0^2}{A_H} \right) \quad (5.4)$$

Rappelons que $\beta = R_{\max}/R_{\min}$, h_0 est la distance minimale de séparation, A_H est la constante de Hamaker, η est la viscosité du fluide et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement.

Cette analyse est similaire à la démarche entreprise par Kusters et ses collègues [325] dans le cadre d'une étude de la cinétique d'agrégation de petites particules dans une cuve agitée (en cisaillement simple). Cette démarche a permis d'adapter le nombre d'écoulement (rapport entre forces de cisaillement hydrodynamiques et forces de van der Waals entre deux particules) proposé il y a un peu plus d'une trentaine d'années par Higashitani et al. [326] et Adler [327] pour étudier la coagulation de particules de même tailles, à la coagulation de particules de taille différente.

L'équation (5.4) se réduira à l'expression développée dans le cas monodisperse (cf. chapitre 4)

pour $\beta = 1$. Nous retraçons les données sur $\tilde{\phi}$ et Q de la figure 5.6 en fonction du nombre adimensionnel G donné par la relation (5.4). La figure 5.9 montre simultanément la variation de la compacité $\tilde{\phi}$ (Fig. 5.9a)-) et de la demande en eau (Fig. 5.9b)-) en fonction du nombre sans dimension G (nombre de fragmentation) déterminé pour différentes valeurs de β .

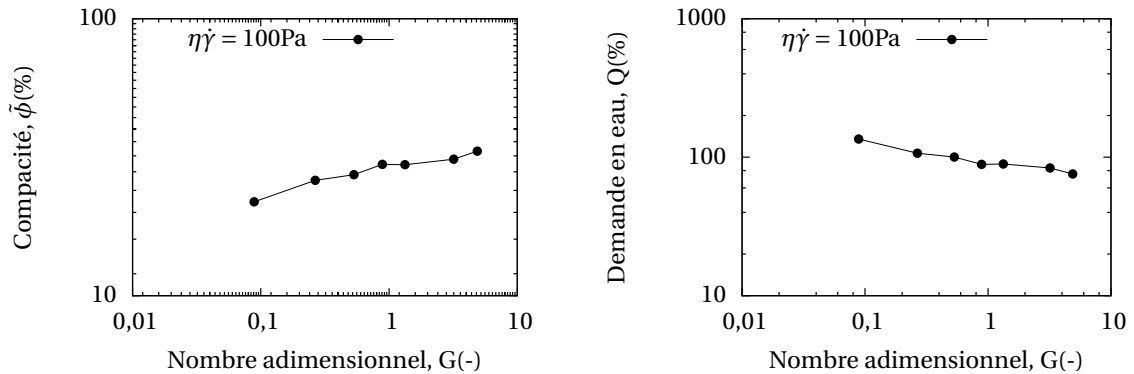


Figure 5.9 – Variation de la compacité $\tilde{\phi}$ et de la demande en eau en fonction du nombre adimensionnel G .

Les résultats montrent une croissance en loi de puissance de la compacité, $\tilde{\phi}_f$ et une décroissance en loi de puissance de la demande en eau des floccs, Q avec le nombre adimensionnel G . Ces lois sont similaires à celles que nous avons obtenues pour les agglomérats de particules monodisperses (c.f. chapitre 4, Fig. 4.23). Ici, un paramètre supplémentaire (le rapport de tailles β) rentre en jeu. Pour une contrainte de cisaillement donnée, les données sur la compacité et sur la demande en eau s'alignent sur une droite de même pente. Si nous revenons à la définition du nombre de fragmentation (Eq. 5.4), son augmentation traduit un accroissement des forces hydrodynamiques au détriment des forces de cohésion de van der Waals. Cette évolution de la compacité globale et de la demande en eau en loi de puissance confirme le caractère fractal des floccs produits à l'équilibre comme dans le cas monodisperse. Dans la littérature sur les phénomènes d'agglomération et de fragmentation, la déstabilisation des suspensions a souvent été reliée à l'efficacité de collision [325–330]. Certains auteurs comme par exemples Kusters et ses collègues [325] ont montré une décroissance monotone de l'efficacité de collisions avec l'augmentation du nombre d'écoulement, basé aussi sur le ratio entre forces de cisaillement hydrodynamique et forces de cohésion de van der Waals comme nous l'avons déjà évoqué plus haut. Ils ont par ailleurs constaté que l'efficacité de collision était plus favorable pour les particules de même taille (homocoagulation) que pour les particules de taille différente (hétérocoagulation). Or, si l'efficacité de collisions est faible avec l'augmentation du nombre de fragmentation G , cela traduit par conséquent une dispersion (ou une stabilisation physico-chimique) de la suspension, de ce fait, nous constatons qu'une dispersion de la suspension conduit à une augmentation de sa compacité. La diminution de la compacité avec l'augmentation de la cohésion du milieu (diminution du nombre de fragmentation G) est en concordance avec nos simulations sur la compacité des empilements granulaires secs dans lesquelles nous avons étudié l'influence de la cohésion sur la taille des particules et la compacité (c.f. chapitre 2, section 2.4.4, Fig. 2.10) et rejoignent ceux de Dong et al. [331] qui ont aussi montré une décroissance de la compacité des empilements granulaires avec l'augmentation de la cohésion et de la viscosité du liquide. De nombreuses autres études expérimentales et numériques sur les empilements granulaires secs rapportent des résultats qui viennent conforter nos conclusions, voire par exemples les références [162, 281, 282].

5.2.4 Effets de la proportion volumique solide dans les agglomérats mère

Nous étudions ici l'effet de la proportion volumique φ , de fines et grosses particules dans l'agglomérat en suspension sous cisaillement. Les simulations sont menées pour $\beta = 4$, les deux mélanges binaires contiennent respectivement des particules élémentaires de diamètres 0,5 et $2\mu\text{m}$. La taille des agglomérats mère étudiés est fixée à 2048 particules primaires.

Le tableau 5.6 montre la composition des mélanges binaires étudiés et les propriétés morphologiques des agglomérats mère.

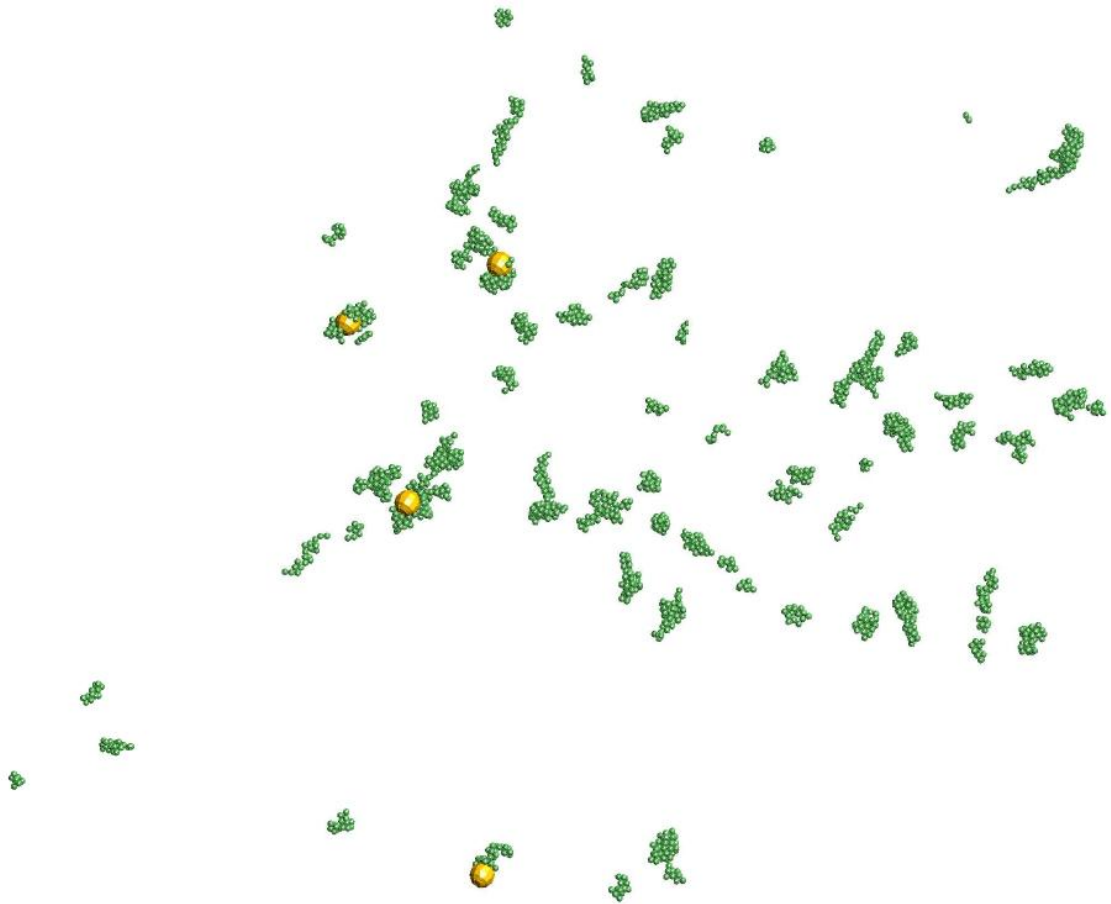
Tableau 5.6 – Définition des proportions volumiques des mélanges binaires dans les agglomérats mère composés de 2048 particules primaires et de la répartition du nombre de particules associé à chacune des classes pour un rapport de tailles constant, avec $d = 0,5\mu\text{m}$.

$\varphi_1(\%)$	$R_1(\times d)$	$\beta(-)$	$n_1(-)$	$n_2(-)$	$V_1(\times d^3)$	$V_2(\times d^3)$	$V_s(\times d^3)$	$\phi_0(\times 1 \cdot 10^{-3})$
0	0,5	4	0	2048	0	68629,14	68629,14	20,33
10	0,5	4	1776	252	940,38	8444,60	9384,98	2,78
20	0,5	4	1928	120	1009,50	4021,24	5030,74	1,49
30	0,5	4	1976	72	1034,63	2412,74	3447,37	1,02
40	0,5	4	2001	47	1047,72	1574,98	2622,70	0,78
50	0,5	4	2016	32	1055,57	1072,33	2127,90	0,63
70	0,5	4	2034	14	1065,00	469,14	1534,14	0,45
80	0,5	4	2040	8	1068,14	268,08	1336,22	0,40
90	0,5	4	2044	4	1070,23	134,04	1204,27	0,36
100	0,5	4	2048	0	1072,33	0	1072,33	0,32

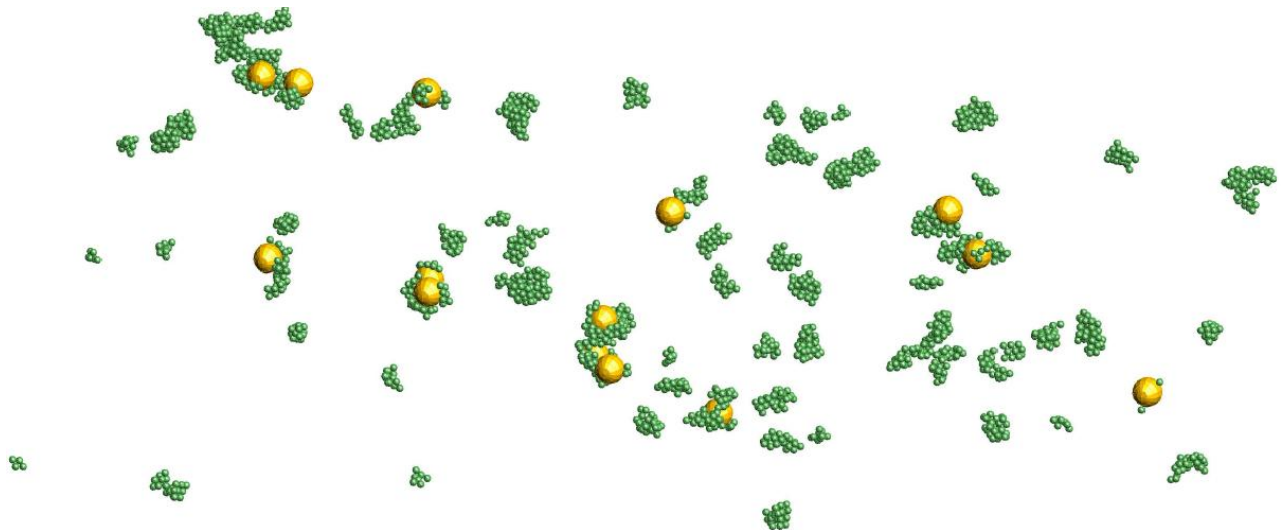
Le comportement des agglomérats mère a été étudié pour une contrainte de cisaillement hydrodynamique de 100Pa tous les autres paramètres de simulation (numériques, physico-chimique) restant inchangés. Les proportions étudiées et les caractéristiques granulaire et morphologiques associées sont réunies dans le tableau 5.6. A la différence des résultats présentés sur l'influence de la taille des agglomérats mère et du rapport de tailles dans l'agglomérat mère, la compacité est évaluée par la méthode de la sphère équivalente présentée et discutée dans le chapitre 3, section 3.4.2 afin de se prémunir de l'influence de la digitalisation du domaine de l'agglomérat qui peut s'accroître lorsque la proportion des grosses particules augmente.

La figure 5.10 montre la microstructure des flocs à l'équilibre pour différentes proportions volumiques du mélange bidisperse. Lorsqu'il y a très peu de grosses particules dans l'agglomérat mère, les plus fines particules recouvrent les plus grosses. Cependant, lorsque la proportion de grosses particules augmente de manière importante, la dés-agglomération augmente et les particules les plus fines s'insèrent entre les espaces poreux plus importants que créent les grosses particules.

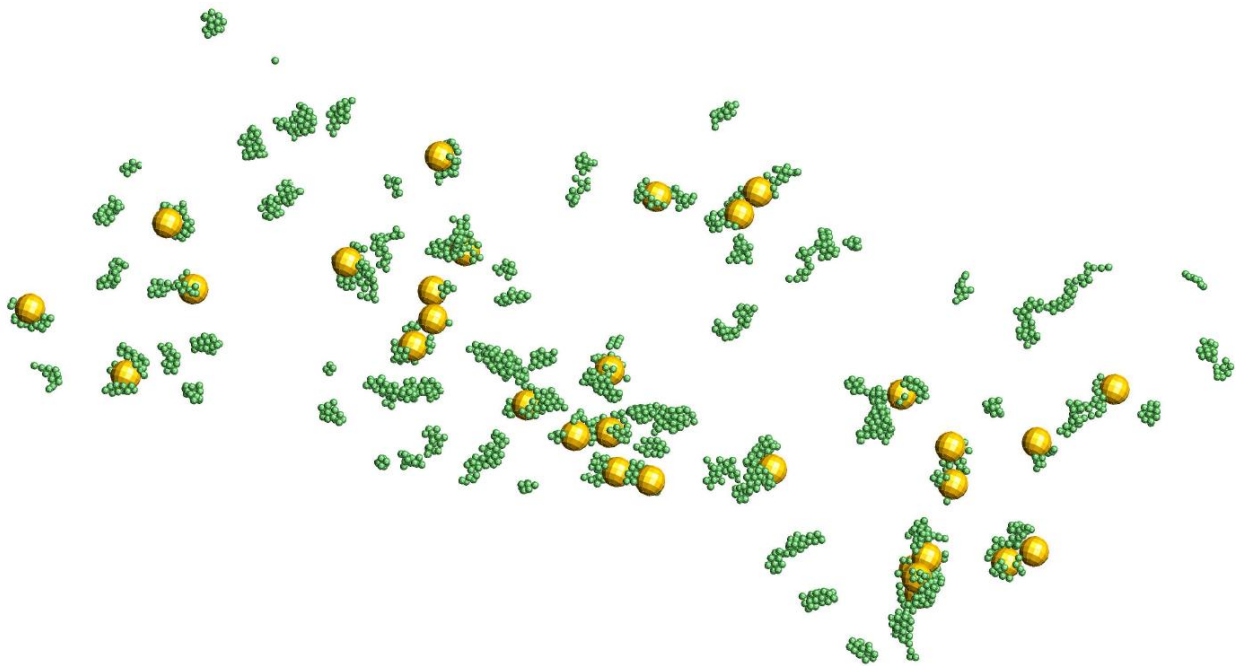
a)- $\varphi_2 = 10\%$



b)- $\varphi_2 = 30\%$



c)- $\varphi_2 = 50\%$



d)- $\varphi_2 = 90\%$

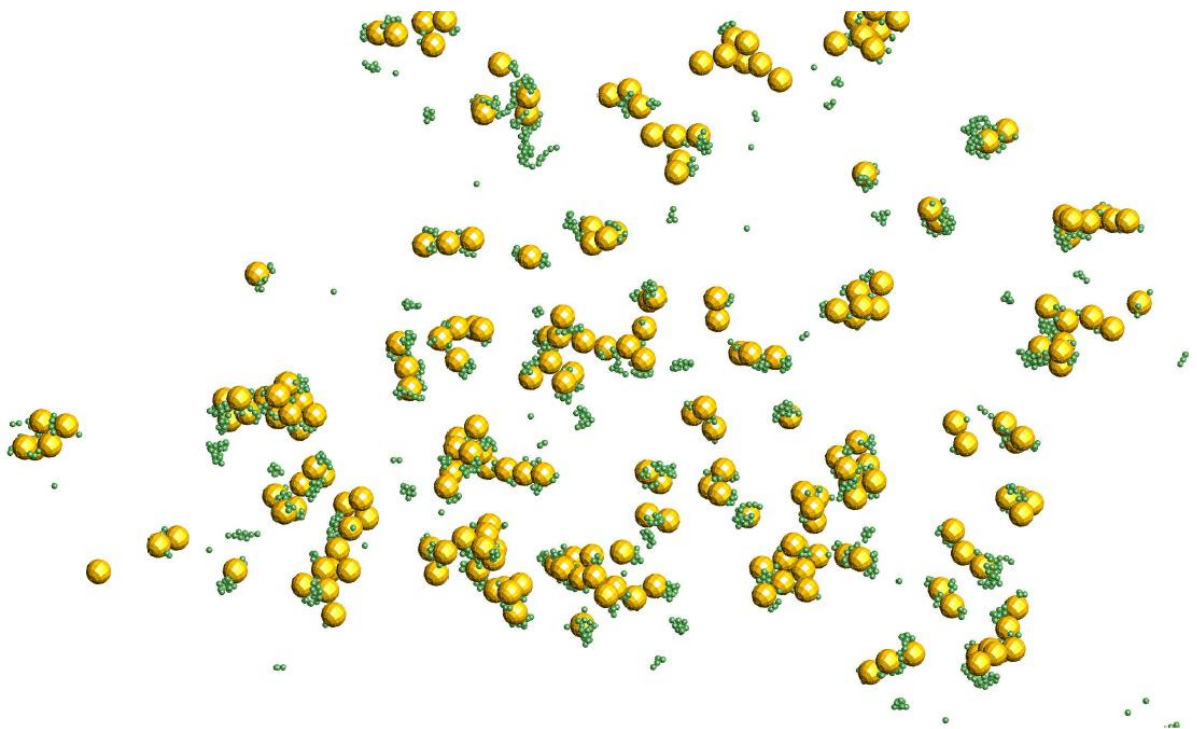


Figure 5.10 – Effets de la proportion volumique sur la microstructure des floccs à l'état d'équilibre - cas d'un mélange bidisperse

La figure 5.11 montre l'influence de la proportion volumique de grosses particules dans l'agglomérat mère sur a)- le rapport de forces dans la suspension et sur b)- la variation de la coordinence moyenne au sein des floccs. Rappelons que le ratio χ_v , est le rapport de forces entre forces répulsives de cisaillement hydrodynamique et forces attractives de van der Waals, sauf

que, contrairement au nombre de fragmentation théorique G (basé sur le même rapport de forces et obtenu analytiquement), le ratio χ_v permet de suivre au cours de la simulation, l'évolution du rapport de forces réel dans les agglomérats et donc dans la suspension.

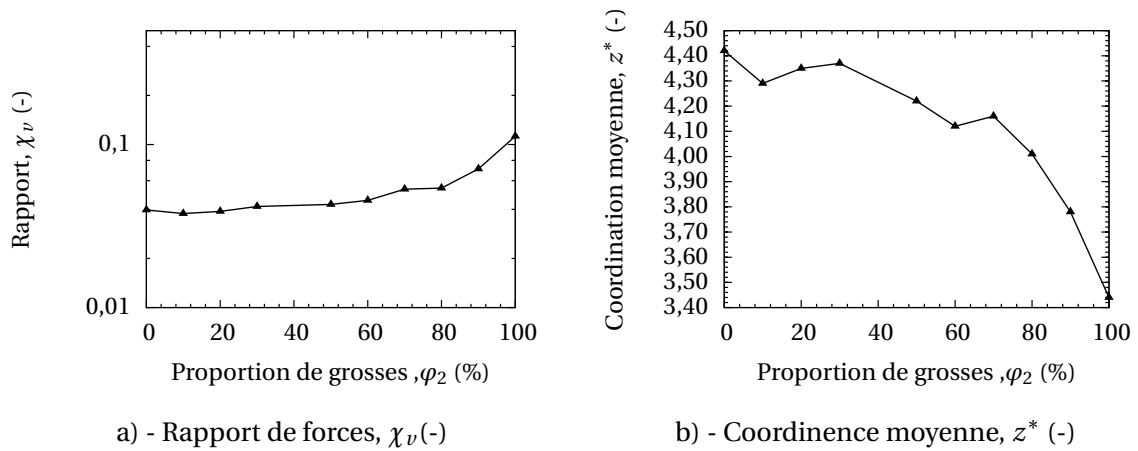


Figure 5.11 – Effets de la proportion de grosses particules dans l'agglomérat mère, φ_2 sur la coordination moyenne des flocs et le rapport de forces entre forces de cisaillement hydrodynamique et forces de cohésion de van der Waals. Le rapport de tailles β est fixé à 4 et les suspensions ont subi un cisaillement hydrodynamique à une contrainte de 100Pa.

La coordination moyenne au sein des flocs, z^* et le rapport de forces χ_v évoluent de façon opposée. Le ratio χ_v augmente avec la proportion de grosses particules dans l'agglomérat mère. Tandis que le nombre de coordination moyen décroît avec la proportion de la fraction grossière et la force maximale de cohésion. Pour relier la texture des flocs au rapport de forces dans le mélange binaire, les deux courbes (Fig. 5.11) montrent que quand χ_v augmente, la coordination moyenne diminue d'autant plus fortement que la proportion de grosses particules augmente, ce qui traduit une tendance à la dispersion de la suspension. Pour 100% de grosses particules, $z^* \sim 3,5$, il y a de ce fait une production de flocs de très petites tailles. A l'inverse, le nombre de contacts semble augmenter avec la diminution de χ_v et de la proportion de petites particules. Lorsque $\varphi_2 = 0\%$, on retrouve bien l'ordre de grandeur du nombre de coordination moyen obtenu pour des agglomérats de particules monodisperses (c.f. chapitre 4). Toutefois à l'autre extrémité où ($\varphi_2 = 100\%$), le nombre de coordination moyen est plus faible pour une suspension d'agglomérats de particules monodisperses mais de taille plus grande. Il y a de ce fait une forte dépendance du nombre de coordination moyen des flocs à la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère.

La figure 5.12 montre l'influence de la proportion de grosses particules (φ_2) dans l'agglomérat mère sur la variation a)- de la compacité moyenne pondérée des flocs et b)- de leur rayon de giration moyen pondéré avec la masse des flocs à l'équilibre. L'analyse des résultats de la figure 5.12 montre une dépendance de la compacité moyenne et du rayon de giration moyen à la proportion de grosses particules dans l'agglomérat mère. En effet, la compacité et le rayon de giration croissent progressivement avec l'augmentation de la proportion de grosses particules dans le mélange binaire jusqu'à atteindre une valeur maximale pour 90% de particules de la classe granulaire la plus grosse. Cette augmentation de la compacité moyenne est due à une optimisation de l'empilement (les particules les plus fines comblent les vides laissés par les grosses) mais aussi à une dé-agglomération (augmentation du nombre de particules isolées ou de petits flocs) comme on peut le constater sur les microstructures de la figure 5.10 d).

Au delà de ce point, la compacité moyenne et le rayon de giration moyens redescendent jusqu'à ce que le mélange ne soit composé que de particules de même classe granulaire. L'augmentation du nombre de coordination z^* avec la cohésion a été observée pour les matériaux granulaires cohésifs [332, 333].

L'augmentation de la cohésion conduit à la formation de floccs et à une diminution de leur compacité tout en assurant une augmentation de la coordinence. Ce résultat de l'augmentation du nombre de coordination z^* avec la diminution de la compacité peut paraître surprenant mais il confirme les observations de Rognon et al. [333–335]. Les auteurs, eux-mêmes surpris par ce résultat ont attribué ce phénomène à l'agglomération des particules formant des zones où le nombre de coordination est fort mais que ces zones sont séparées par du vide, ce qui diminue la compacité [333, 335].

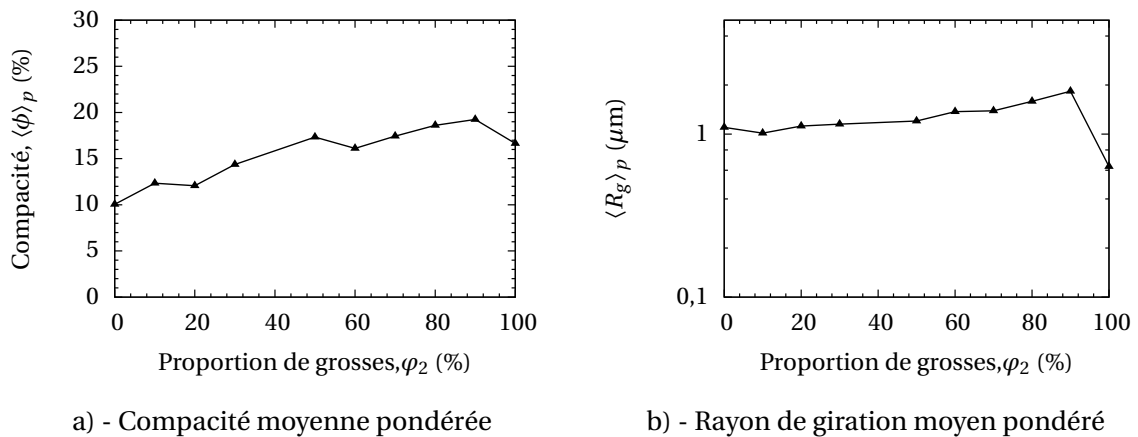


Figure 5.12 – Effets de la proportion de grosses particules dans l'agglomérat mère (φ_2) sur la compacité et le rayon de giration moyens, pondérés par la masse des floccs à l'équilibre. Les résultats sont obtenus pour un rapport de tailles β fixé à 4 après cisaillement hydrodynamique à une contrainte de 100Pa.

D'autre part, d'après la littérature, dans le cas d'un milieu monodisperse, une augmentation de la porosité (le complémentaire de la compacité) est associée à une diminution du nombre de coordination. Cependant, dans le cas d'un mélange granulaire, l'évolution de la compacité en fonction des caractéristiques du mélange ne sont pas à associer à une évolution du nombre de coordination du milieu. Ainsi, pour un mélange granulaire mettant en jeu une fraction importante de petites particules, il est constaté d'une part que le nombre de coordination associé aux grandes particules est important (les grosses particules sont entourées de petites, Fig. 5.10), et d'autre part que le nombre de coordination associé aux petites particules est légèrement plus faible que celui d'un milieu monodisperse (petite particule en contact avec des petites et des grosses). Par conséquent, l'importance du nombre de coordination associé aux grandes particules est-elle minimisée par le peu de grosses particules que le milieu contient [336].

Les résultats de nos simulations sur l'effet de la proportion des constituants du mélange binaire au sein des agglomérats mère sur la variation de la compacité vont dans le sens de ceux connus sur les empilements granulaires secs tant expérimentaux que numériques, dans lesquels une optimisation de la compacité est obtenue [320–323, 337]. Nous avons par ailleurs constaté que les floccs produits sont relativement denses et que leur dimension fractale était moins sensible à la variation des proportions des constituants du mélange dans l'agglomérat mère. La dimension fractale caractéristique des floccs produits dans cette portion d'étude a

été estimée à $2,16 \pm 0,03$. Cette valeur est cohérente avec la dimension fractale obtenue pour les agglomérats sous écoulement cisailé où le mécanisme d'agglomération agrégat-agrégat est dominant [18].

5.3 Étude des agglomérats composés de particules tridisperses

5.3.1 Présentation des simulations et caractérisation des agglomérats mère

Dans cette section nous étudions les agglomérats formés à partir des mélanges ternaires. L'influence de la proportion volumique des trois classes granulaires et du rapport de tailles au sein des agglomérats mère sur la compacité, la dimension fractale et la quantité d'eau emprisonnée dans les floccs à l'équilibre sont étudiés. La dispersion de tailles et le rayon moyen des particules primaires sont les uniques paramètre sur lesquels nous avons concentré nos efforts. Ici, nous avons choisi de contrôler les conditions physico-chimiques et hydrodynamiques. Le tableau 5.7 résume les conditions des simulations.

Tableau 5.7 – *Tableau récapitulatif des conditions de simulations utilisées pour des agglomérats constitués de particules primaires tridisperses.*

Paramètres fixes	Paramètres variables	Grandeurs examinées
<ul style="list-style-type: none"> ▷ nombre de particules ▷ physico-chimiques ▷ micro-mécaniques ▷ gradient de vitesses 	<ul style="list-style-type: none"> ▷ proportion volumique ▷ rapport des tailles 	<ul style="list-style-type: none"> ▷ taille des floccs ▷ compacité/demande en eau

La composition des mélanges et les caractéristiques morphologiques des agglomérats mère sont regroupées dans le tableau 5.8. Compte tenu de la complexité des systèmes étudiés, il est difficile de définir des paramètres pertinents pour caractériser ces systèmes. Outre la proportion volumique de chacune des classes du mélange tridisperse, nous avons choisi de poursuivre avec le rapport de tailles β pour caractériser le mélange granulaire des agglomérats mère. La dimension fractale, D_f de ces derniers permet de caractériser leur morphologie.

Tableau 5.8 – *Composition des suspensions et des agglomérats mère de particules primaires tridisperses — tous les agglomérats initiaux se composent de 2048 particules primaires.*

Simulations	φ_1 (%)	φ_2 (%)	φ_3 (%)	$R_{\min} (\times d)$	β (-)	$\phi_0 (\times 1 \cdot 10^{-4})$
T1	13	74	13	0,5	5,0	9,90
T2	50	25	25	0,5	10	6,03
T3	25	50	25	0,5	10	10,70
T4	65	25	10	0,5	3,0	4,63
T5	33	33	34	0,5	3,0	8,27
T6	33	33	34	0,5	5,0	9,20
T7	45	50	05	0,5	5,0	6,83

Dans nos agglomérats tridisperses, la variation de la proportion volumique des constituants de chacune des classes granulaires permet de balayer diverses configurations plus réalistes que les cas mono et bidisperse. La fraction volumique solide initiale de la suspension, ϕ_0 est

comprise entre $1 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ — nous restons tout de même dans le cas des suspensions diluées certes avec des concentrations volumiques solides un peu plus concentrées que dans les précédents cas. Le tableau 5.9 présente le nombre de particules associé à la proportion volumique des constituants du mélange et le rayon des particules dans chacune des classes granulaires du mélange ternaire. Les simulations sont classées en trois groupes G1, G2 et G3 et correspondent respectivement aux rapports $\beta = 3, 5$ et 10.

Tableau 5.9 – Composition en nombre de particules des suspensions et des agglomérats mère de particules primaires tridisperse, avec $d = 0,5 \mu\text{m}$.

Rayons des particules ($\times d$)		0,5	1	1,5	2,5	5
Groupe	Simulations	Composition en nombre				
G1	T4	1944	93	11	0	0
	T5	1761	220	67	0	0
G2	T1	1681	0	354	13	0
	T6	1959	0	73	16	0
	T7	1965	0	81	2	0
G3	T2	1927	120	0	0	1
	T3	1637	409	0	0	2

5.3.2 Résultats et discussions

La figure 5.13 montre la microstructure des agglomérats mère tridisperse dans leur configuration initiale.

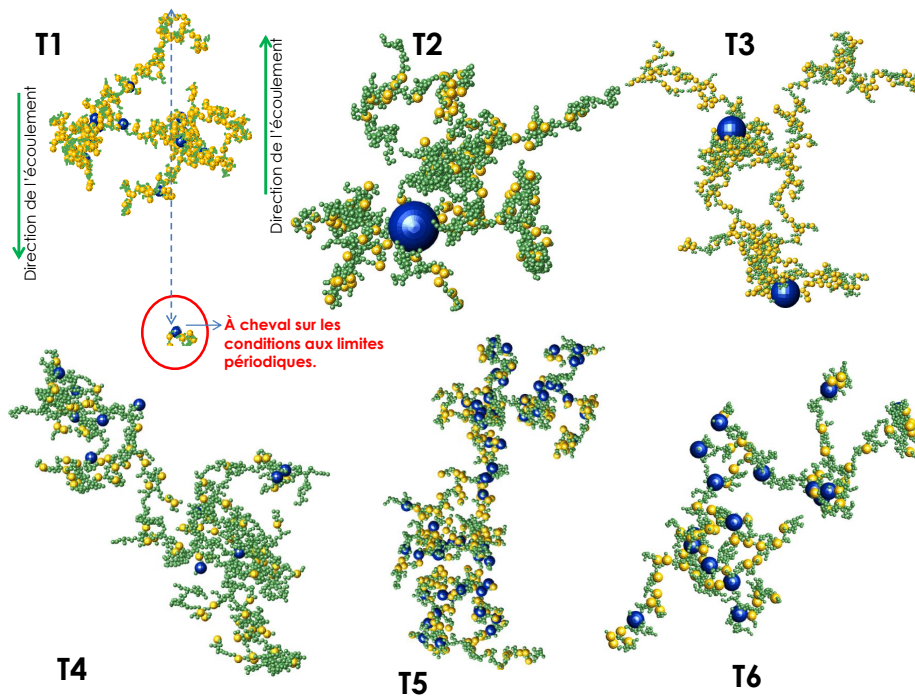


Figure 5.13 – Visualisation de la microstructure des agglomérats mère de 2048 particules primaires tridisperse — de proportions volumiques variables.

Tout comme pour les agglomérats mono et bidisperses, ces agglomérats mères de particules tridisperses présentent tous une structure lâche. Leurs rotations sous AutoCAD nous a permis de constater que ces derniers ne présentent aucune boucle. La zone entourée en rouge montre une portion de l'agglomérat T1 qui est à cheval sur les conditions aux limites périodiques.

La figure 5.14 montre la variation du rayon de giration moyen en fonction du rapport de taille β et de la proportion volumique du mélange ternaire. Les résultats montrent que quel que soit le rapport de taille β , le rayon de giration moyen dépend de la proportion volumique des constituants du mélange.

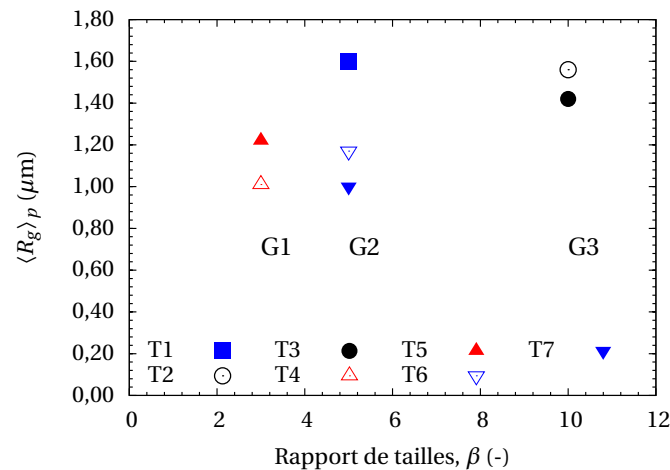


Figure 5.14 – Variation de la taille moyenne des flocs en fonction de l'étalement granulaire dans l'agglomérat mère avec des proportions volumiques variables dans chacune des classes granulaires du mélange ternaire.

La figure 5.15 montre l'influence du rapport de tailles et de la proportion des constituants du mélange ternaire sur la compacité moyenne des flocs pondérées par leur masse.

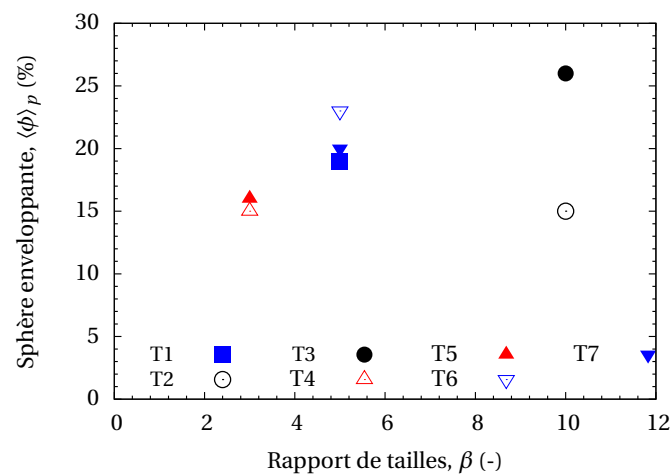
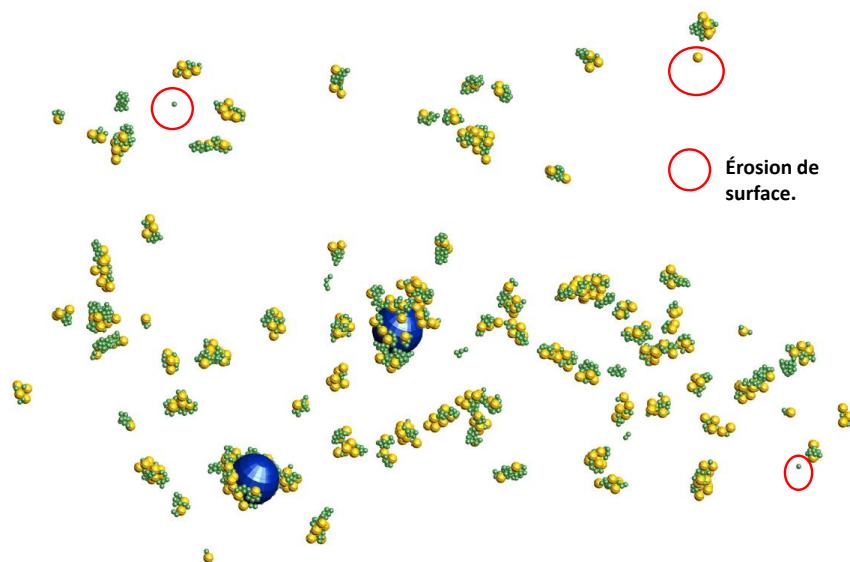


Figure 5.15 – Variation de la compacité moyenne des flocs à l'équilibre en fonction de l'étalement granulaire dans l'agglomérat mère. Résultats obtenus par la méthode de la sphère enveloppante.

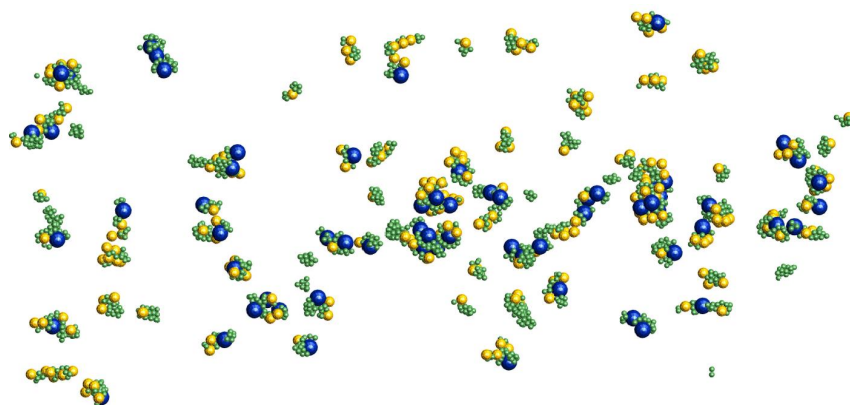
Nous avons observé les mêmes tendances quant à l'évolution de la compacité en utilisant soit la méthode du cube enveloppant soit celle de la sphère enveloppante. Les données rapportées sur la figure 5.15 sont celles obtenues avec la sphère enveloppante. Nos résultats montrent que quel que soit β , la compacité augmente avec les proportions du mélange. Nous constatons tout de même une tendance à l'augmentation de la compacité moyenne des floccs avec β , similaire à ce que nous avons obtenu dans le cas des agglomérats mère formés à partir d'un mélange binaire et en accord avec les récents résultats de Gonovese [338] et de Servais et al. [323].

A l'équilibre, nous avons extrait la microstructure des simulations T5, T6 et T3 qui appartiennent respectivement aux groupes G1, G2 et G3 et l'avons tracée sur la figure 5.16. L'analyse de la microstructure des floccs permet de constater que deux modes de fragmentation interviennent : la fragmentation à grande échelle et l'érosion de surface qui correspond l'arrachement d'une particule à la surface de l'agglomérat (entouré en rouge sur la figure). Ce mode de rupture intervient souvent pour de forts gradients de vitesse et lorsque l'étalement granulaire est grand. On aperçoit également des fines particules venant se fixer à la surface de plus grosses particules, couvrant parfois la totalité de la surface dans certains floccs. Certaines particules fines viennent combler les vides intra-floccs et contribuent à densifier des floccs.

Microstructure — Simulation T3 — Groupe G3



Microstructure — Simulation T5 — Groupe G1



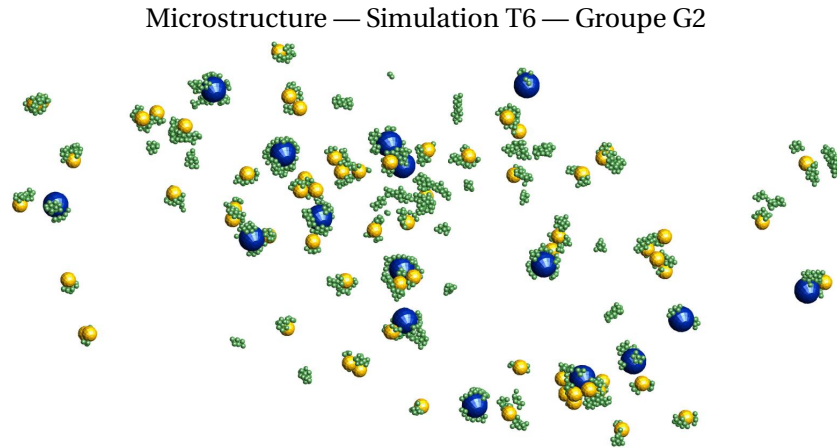


Figure 5.16 – Microstructure des flocs à l'état d'équilibre — simulations T3, T5 et T6 (Tableaux 5.8 et 5.9).

5.4 Cas d'une distribution gaussienne faiblement étalée

5.4.1 Présentation des simulations et caractérisation des agglomérats mère

Pour les simulations numériques, il est commode de disposer d'une forme analytique générale de la courbe granulométrique permettant de faire varier au moins deux propriétés essentielles de la polydispersité : l'étalement et la courbure. L'étalement d'une courbe représente la taille relative entre les plus grosses et les plus petites particules. La courbure caractérise l'importance relative de ces deux classes de particules.

Dans ce travail, nous utilisons la courbe granulométrique modèle donnée par la fonction de distribution gaussienne (5.5) qui a l'avantage de nécessiter qu'un nombre minimum de paramètres permettant de faire varier l'étalement et la forme de la courbe.

$$f(r_i) = \frac{1}{\sigma_{\text{eff}}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{r_i - r_0}{\sigma_{\text{eff}}}\right)^2\right) \quad (5.5)$$

où r_0 est le rayon moyen des particules primaires dans l'agglomérat mère et σ_{eff} est l'écart-type effectif adimensionnel définissant la dispersion géométrique des rayons r_i autour de leur valeur moyenne (5.6).

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1}{2r_0} \left(\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (2r_i - 2r_0)^2 \right)^{1/2} \quad (5.6)$$

où N_p est le nombre de particules dans l'agglomérat mère.

Toutefois, pour des contraintes liées au temps des simulations, il convient de fixer quelques limitations pour conserver des temps de simulation raisonnables. Pour ce faire, nous avons pris les précautions suivantes :

Dans toutes les simulations considérées dans cette section, les deux paramètres σ_{eff} et r_0 obéissent au système d'inéquations (5.7)

$$\begin{cases} 0 < \sigma_{\text{eff}} \leq 0,5 \\ 1,5d \leq r_0 < 2,5d \end{cases} \quad (5.7)$$

où d est le diamètre des petites particules au sein de l'agglomérat mère ($d = 0,5\mu\text{m}$). De plus, nous avons restreint le domaine de définition de la fonction (5.5) sur un intervalle fini $[R_{\min}; R_{\max}]$ où les valeurs de R_{\min} et R_{\max} sont fixées dans la procédure de génération des rayons aléatoires des particules primaires de façon à ce que le rapport de tailles entre les plus grosses et les plus petites particules ne dépasse pas $\beta = R_{\max}/R_{\min} = 8$. D'autre part, nous avons fixé le rayon mini des particules à $R_{\min} = 0,5d$ et $R_{\max} = 4d$ afin de rester dans l'hypothèse des suspensions non colloïdales. Numériquement, cela revient à rejeter dans la procédure aléatoire, les rayons qui ne sont pas compris entre R_{\min} et R_{\max} . Dans la suite, β et/ou σ_{eff} sont utilisés pour caractériser l'étalement de la courbe granulométrique des particules primaires dans l'agglomérat mère.

La figure 5.17 montre la distribution réelle de la taille des particules primaires dans les agglomérats mère polydisperses.

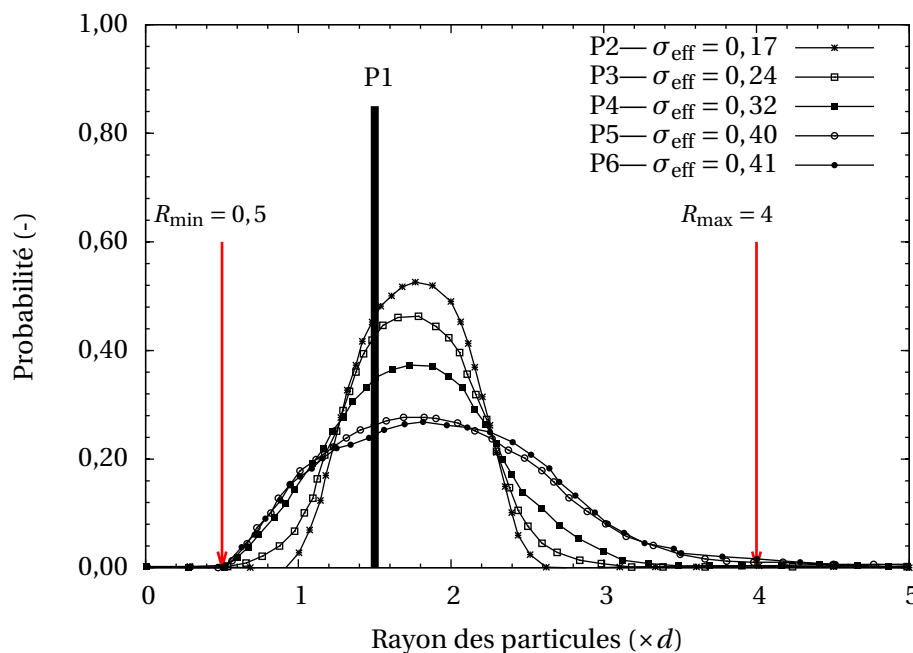


Figure 5.17 – Distributions de la taille des particules primaires dans les suspensions polydisperses.

Compte-tenu de la troncature réalisée sur les distributions gaussiennes théoriques, les distributions réelles simulées ont subi quelques légères modifications. On peut voir que les contraintes imposées sur R_{\min} et R_{\max} sont scrupuleusement respectées. Le trait épais noir correspond à une distribution monodisperse de particules de rayon $1,5d$ notée P1 ($\beta = 1$). Une fois les distributions de rayons connues, l'algorithme CCA (voire section 3.3, chapitre 3) est appliqué pour générer les agglomérats mère. La technique de simulation reste la même que dans les simulations précédentes. La taille de la cellule de cisaillement est fixée à $150 \times 150 \times 150d$ pour toutes les simulations. Les caractéristiques physique des particules n'ont pas changé, les caractéristiques micro-mécaniques, les propriétés du fluide (viscosité, densité) et les paramètres numériques sont également maintenus. Le tableau 5.11 regroupe les principaux paramètres utilisés.

Le tableau 5.10 résume les caractéristiques granulaires à la fin de la procédure de distribution aléatoire des rayons. Par conséquent, les valeurs indiquées dans ce tableau correspondent aux caractéristiques réellement simulées.

Tableau 5.10 – *Caractérisation granulaire des mélanges polydisperses réellement simulés.*

Simulations	$r_0(\times d)$	$\sigma_{\text{eff}} (-)$	$R_{\text{min}}(\times d)$	$R_{\text{max}}(\times d)$	$\beta = R_{\text{max}}/R_{\text{min}} (-)$
P1	1,50	0,00	1,50	1,50	1,00
P2	1,63	0,17	0,59	2,28	3,85
P3	1,73	0,24	0,58	2,52	4,37
P4	1,91	0,32	0,50	2,96	5,88
P5	2,32	0,40	0,50	3,88	7,71
P6	2,41	0,41	0,50	3,96	7,90

Tableau 5.11 – *Paramètres numériques, micro-mécaniques, physico-chimiques et hydrodynamiques utilisés dans les simulations polydisperses.*

Définition & Symbole	Valeur	Unité
Nombre de particules, N_p	1024	(-)
Distance minimale de séparation, h_{min}	0,4	nm
Distance maximale de séparation, h_{max}	100	nm
Constante d'Hamaker, H_a	$1,02 \cdot 10^{-20}$	J
Contrainte de cisaillement, $\eta\dot{\gamma}$	100	Pa

Dans la section suivante, nous examinons l'influence de l'étalement (β , σ_{eff}) du mélange granulaire sur la taille caractéristique des flocs et leur compacité à l'équilibre.

5.4.2 Effets de l'étalement granulaire sur la taille des flocs et leur compacité moyenne

La figure 5.18 montre l'effet de l'étalement granulaire sur la microstructure des flocs à l'équilibre après cisaillement hydrodynamique des agglomérats mère à une contrainte de 100Pa. L'observation visuelle de la microstructure indique qu'il y a eu deux mécanismes connus de fragmentation des agglomérats mère. En effet, on peut considérer que pour $\sigma_{\text{eff}} < 0,35$, autrement dit pour de faibles étalements, les agglomérats mère n'ont subi qu'une fragmentation à grande échelle car il n'existe quasiment pas de particules isolées. En revanche, lorsque l'on augmente la dispersion ($\sigma_{\text{eff}} > 0,35$), la microstructure finale semble indiquer la présence simultanée de la fragmentation à grande échelle et de l'érosion. En effet, nous observons la présence d'un nombre de particules important suite à leur arrachement à la surface de grands agglomérats. L'analyse de la microstructure montre également une production d'une population de flocs denses.

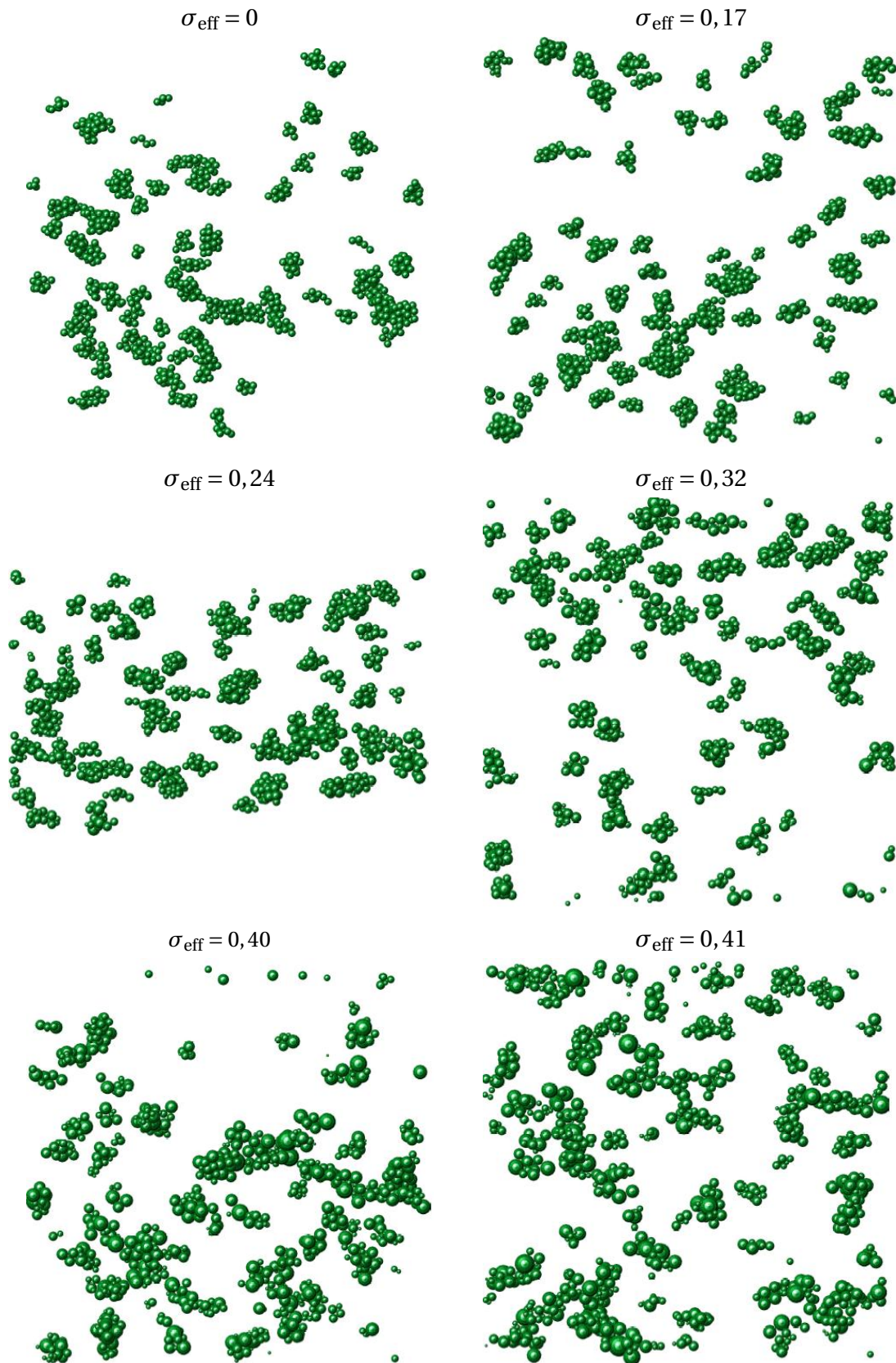


Figure 5.18 – Microstructure des flocs à équilibre, obtenues après cisaillement à une contrainte de 100Pa des agglomérats mère composés de 1024 particules primaires dans un mélange polydispense de dispersion variable.

La figure 5.19 montre a) - l'évolution de la taille caractéristique moyenne des floccs (rayon de giration moyen) pondéré par la masse des floccs et b) - du rapport de forces dans la suspension en fonction de la dispersion des rayons des particules autour de leur valeur moyenne. Comme évoqué précédemment, l'écart-type effectif (σ_{eff}) donne une idée de l'étalement granulaire dans le mélange polydisperse.

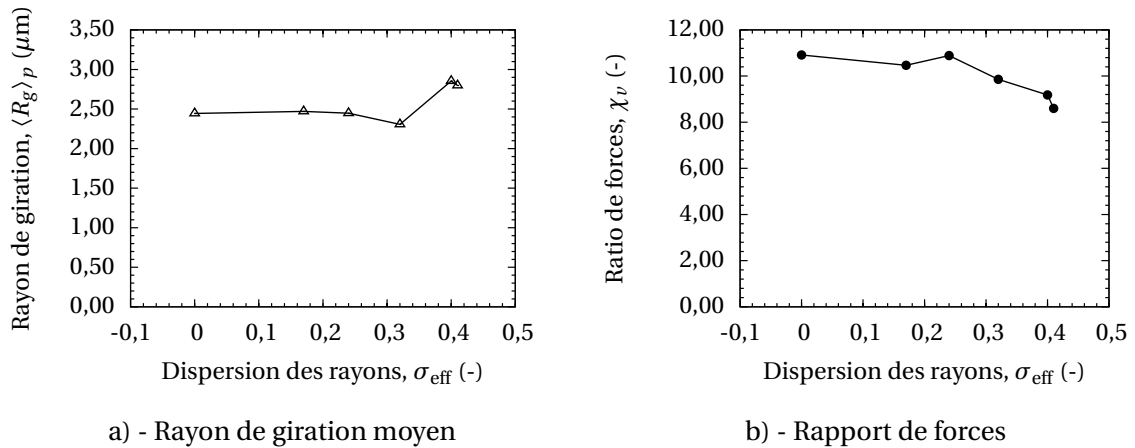


Figure 5.19 – Évolution de la taille moyenne des floccs et du rapport de forces dans la suspension en fonction de la dispersion des rayons des particules primaires composant l'agglomérat mère.

Le rapport de forces χ_v décroît avec l'augmentation de l'étalement granulaire. Cette diminution de χ_v traduit une augmentation plus rapide des forces de cohésion de van der Waals par rapport aux forces de cisaillement hydrodynamique avec pour conséquence, l'augmentation de la taille moyenne des agglomérats comme le montrent l'évolution du rayon de giration moyen observée sur la figure 5.19 a) - et la microstructure obtenue pour $\sigma_{\text{eff}} > 0,35$ (Fig. 5.18).

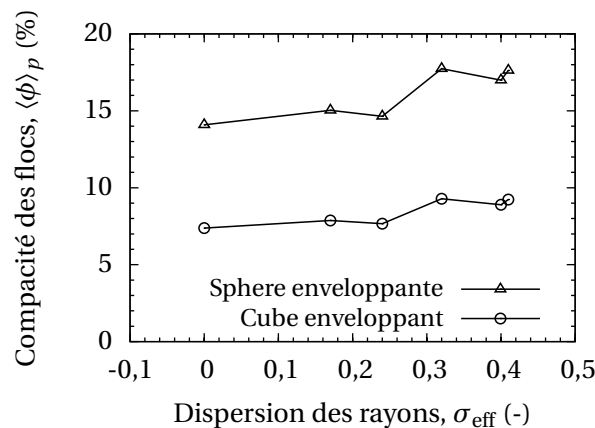


Figure 5.20 – Évolution de la compacité moyenne des floccs en fonction de la dispersion des rayons des particules primaires composant l'agglomérat mère.

La figure 5.20 montre la variation de la compacité des floccs en fonction de la dispersion des rayons des particules primaires autour de leur valeur moyenne. Quelle que soit la méthode de calcul de la compacité des floccs, la courbe montre un accroissement de la compacité avec

σ_{eff} . Comme dans le cas monodisperse, la méthode de la sphère enveloppante donne des valeurs de compacité plus élevées que la méthode du cube enveloppant. Toutefois, les valeurs de compacité suivent la même évolution pour les deux méthodes de calcul.

La diminution de compacité pour les faibles valeurs de σ_{eff} ou de β s'explique par le fait que la distribution de tailles est quasi-monodisperse. La figure 5.20 confirme la formation des floccs compacts observés sur la microstructure de la figure 5.18 pour $\sigma_{\text{eff}} > 0,35$. Un meilleur agencement des particules semble se dessiner au sein de ces floccs.

5.5 Comparaisons des résultats sur les agglomérats formés à partir d'une distribution de particules bi et tri disperse et gaussienne

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus sur les différents cas étudiés dans ce chapitre (bi, tri et polydisperses), nous proposons de compiler sur les figures 5.21 et 5.22 les données relatives à l'évolution de la taille des floccs et de leur compacité en fonction de l'étalement granulaire et de la proportion volumique des constituants. Les valeurs de compacité comparées ici sont celles obtenues avec la méthode de la sphère enveloppante. Concernant les suspensions d'agglomérats bidisperses qui ont fait l'objet d'une étude détaillée, nous ne reprenons ici que les résultats (rayon de giration et compacité recalculée par la méthode de la sphère enveloppante) que nous avons obtenu sur l'influence de β .

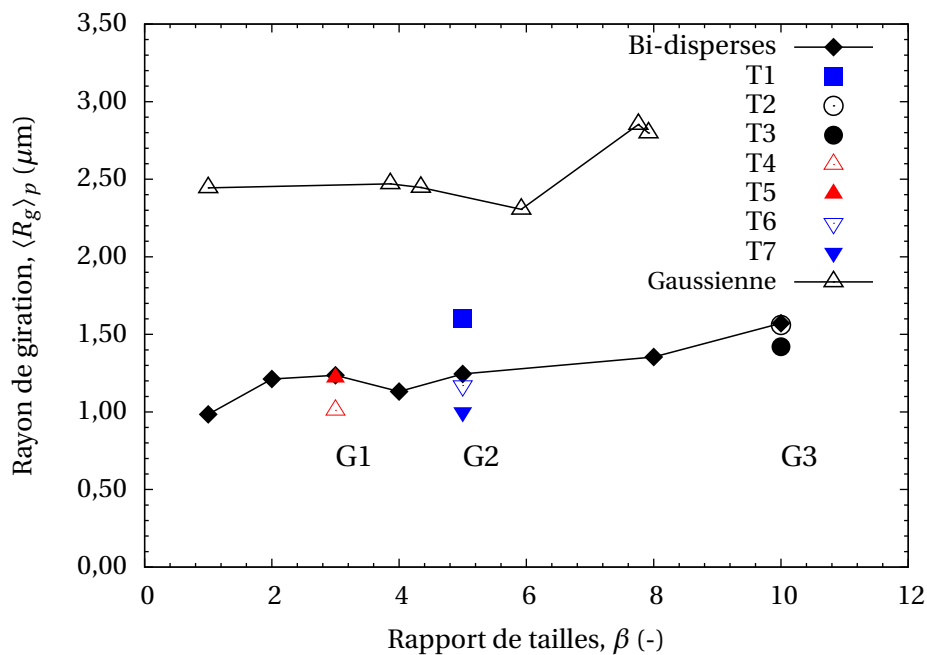


Figure 5.21 – Comparaisons des résultats entre suspensions polydisperses (bidisperses, tridisperses et Gaussienne)- demande en eau et compacité effective des floccs en fonction du rapport de tailles β .

Les plus gros floccs sont obtenus sur des suspensions polydisperses indépendamment du rapport de tailles β . Après les distributions gaussiennes, les plus gros floccs sont observés dans les suspensions d'agglomérats tridisperses T1 (avec 13% de petites particules, 74% des particules de taille intermédiaire et 13% de grosses particules) pour un rapport de taille $\beta = 5$. Il est intéressant de constater que les suspensions d'agglomérats tridisperses T2, T5 et T6 et

les suspensions bidisperses conduisent à des floccs de même taille moyenne pour les mêmes rapport de tailles bien que les proportions des constituants soient différentes (Fig. 5.21). En effet, les résultats montrent la possibilité de se ramener à des suspensions d'agglomérats bidisperses plutôt que de prendre en compte des mélanges ternaires qui rendent difficile la caractérisation des suspensions. Pour cela, il faut jouer sur les proportions des constituants pour un rapport de taille donné. Nos résultats montrent que la proportion volumique de la classe granulaire intermédiaire à peu d'influence sur la taille des floccs à l'équilibre.

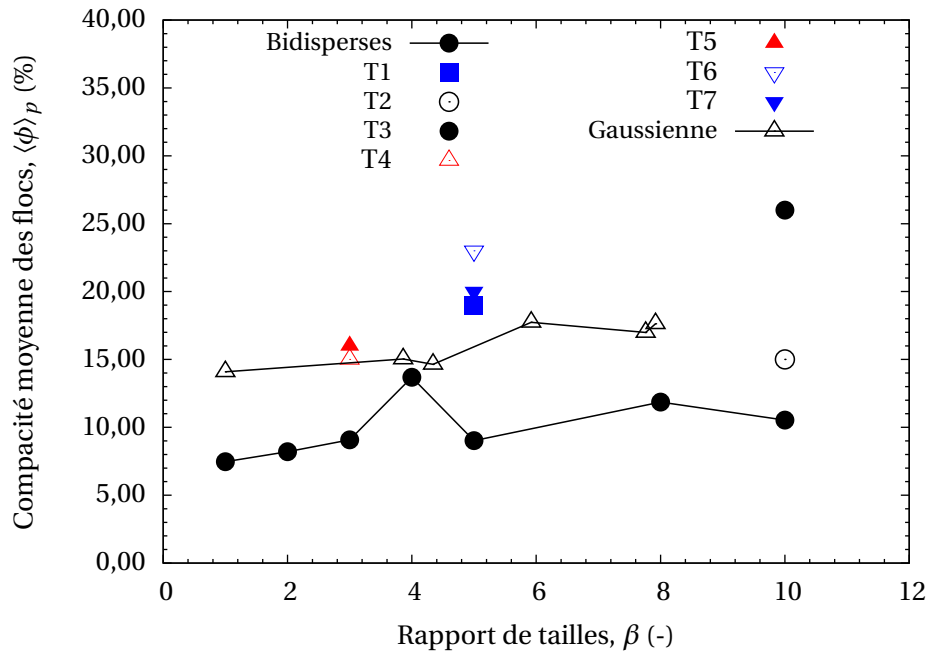


Figure 5.22 – Comparaisons des résultats entre suspensions polydisperses (bidisperses, tridisperses et Gaussienne)- demande en eau et compacité effective des floccs en fonction du rapport de tailles β .

Les valeurs de compacité calculées par la sphère enveloppante montrent que les mélanges ternaires conduisent à des valeurs de compacité moyenne plus élevées que pour les mélanges binaires ou les distributions gaussiennes. Les agglomérats polydisperses avec une distribution gaussienne de la taille des particules primaires, quelle que soit la valeur de l'étalement β , produisent des floccs plus compacts que les mélanges binaires.

5.6 Bilan

L'influence de la taille des agglomérats mère, du rapport de tailles et de la proportion volumique des constituants du mélange au sein des agglomérats mère a été étudié sur des agglomérats mère de particules bidisperses. Les principales conclusions à tirer de cette analyse sont les suivantes :

- ▶ Nous avons montré que la taille des agglomérats mère n'a pas d'influence notable sur la compacité moyenne, la dimension fractale et la coordinence moyenne des floccs à condition de considérer des agglomérats de taille raisonnable, c'est à dire dont le nombre de particules primaires est au moins égal à 512. La distribution de la taille des floccs est également indépendante de la taille des agglomérats mère. La compacité des floccs et donc

leur demande en eau dépend de l'étalement granulaire et de la distribution de la taille des floccs. Enfin, nous avons montré que la dimension fractale des floccs n'est que très peu perturbée par la taille des particules primaires, la composition du mélange et l'étendue granulaire. Nos simulations discrètes ont montré une augmentation de la taille moyenne caractéristique des floccs (rayon de giration moyen) et de la compacité avec le rapport de tailles. L'étalement granulaire modifie la distribution de la taille des floccs. Il y a de ce fait un arrangement des particules à l'intérieur des floccs qui semble jouer un rôle important sur la taille des floccs et leur compacité.

- ▶ Le nombre adimensionnel G que nous avons mis en place dans le chapitre 3 a été étendu aux mélanges polydisperses en introduisant un facteur correctif qui dépend du rapport de tailles dans le mélange. Celui-ci a été appliqué avec succès aux agglomérats bidisperses.
- ▶ Nos résultats sur l'effet de la proportion des constituants du mélange binaire au sein des agglomérats mère sur la variation de la compacité vont dans le sens de ceux connus sur les empilements granulaires secs tant expérimentaux que numériques, dans lesquels une optimisation de la compacité a été obtenue lorsque la proportion de grosses particules dans l'empilement est de 90%.

Les données sur la taille et la compacité des floccs obtenues dans les trois types d'agglomérats mère (bi, tri et gaussiens) ont été comparées. Les plus gros agglomérats ont été obtenus sur des suspensions polydisperses indépendamment du rapport de tailles des particules primaires dans l'agglomérat mère. Nous avons constaté que bon nombres de suspensions d'agglomérats tridisperses et bidisperses conduisaient à des floccs de taille moyenne similaire pour les mêmes rapport de tailles bien que les proportions des constituants soient différentes. En effet, les résultats que nous avons obtenus ont montré la possibilité de se ramener à des suspensions d'agglomérats bidisperses plutôt que de prendre en compte des mélanges ternaires qui se sont révélés difficile à caractériser. Pour cela, il faut jouer sur les proportions des constituants pour un rapport de taille donné. Les floccs les plus petits sont obtenus pour des agglomérats mère formés à partir d'un mélange ternaire lorsque la proportion de la classe granulaire la plus grosse est inférieure à 5% avec une proportion de la classe la plus fine supérieure à 45%. Les valeurs de compacité montrent que les mélanges ternaires conduisent à des valeurs de compacité moyenne plus élevées que pour les mélanges binaires ou les distributions gaussiennes. Enfin, de l'observation visuelle de la microstructure des floccs, nous avons identifié deux principaux types de fragmentation à savoir, la fragmentation à grande échelle pour de faibles étendues granulaires et l'érosion de surface qui s'accroît avec l'augmentation de l'étalement granulaire. Dans certaines situations, notamment en fonction de la proportion volumique des constituants du mélange, les deux modes de fragmentation ont été identifiés.

Etude expérimentale de l'agglomération de fines particules

Sommaire

6.1	Introduction	169
6.2	Matériels et méthodes expérimentales	170
6.2.1	La granulométrie laser	170
6.2.2	Le zétasizer nano ZS	170
6.2.3	Le Turbiscan MA 2000	170
6.3	Matériaux, suspensions étudiées et méthodes analytiques	172
6.3.1	Préparation des suspensions	174
6.3.2	Influence de la concentration en solide sur la variation du pH	176
6.3.3	Méthode d'estimation de la concentration en électrolytes	176
6.3.4	Calcul de la force ionique et de l'épaisseur de la double-couche ionique	177
6.4	Résultats et discussions	178
6.4.1	Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	178
6.4.2	Mesures de la mobilité électrophorétique et de la conductivité ionique	179
6.4.3	Évolution de la force ionique et de l'épaisseur de la double couche électrochimique	181
6.4.4	Étude de la stabilité des suspensions minérales par le Turbiscan MA 2000	185
6.4.5	Évolution des profils de transmission en fonction du temps, à différents pH	186
6.4.6	Cinétique de sédimentation	188
6.4.7	Cinétique de clarification du surnageant	193
6.4.8	Détermination de la taille des particules en suspension par granulométrie laser	197
6.5	Bilan	198

6.1 Introduction

L'étude numérique de certains facteurs nécessite la détermination de grandeurs caractéristiques des particules ou des suspensions. C'est le cas notamment pour l'influence du contexte physico-chimique de la suspension, dont dépendent la force ionique et le potentiel zêta. Notre étude numérique est donc complétée par une étude expérimentale visant d'une part à étudier les variations du potentiel zêta en fonction du pH pour deux suspensions particulières, puis à caractériser par des méthodes optiques d'analyse l'état d'agglomération résultant. Cette étude est un préalable indispensable à une analyse plus poussée de l'influence du contexte physico-chimique sur l'agglomération. Trois techniques d'analyse optique sont utilisées : la granulométrie laser, la zétamétrie et l'analyse optique de suspensions en cours de sédimentation. La complémentarité de ces techniques permet d'appréhender les phénomènes d'agglomération des particules au sein de suspensions dans lesquelles la force ionique

varie. Nous exposons tout d'abord les différentes techniques expérimentales utilisées, puis nous présentons les matériaux et les suspensions étudiées et les caractéristiques granulaires et physico-chimiques des particules et des suspensions sont discutées.

6.2 Matériels et méthodes expérimentales

6.2.1 La granulométrie laser

Cette technique optique est couramment utilisée pour la caractérisation dimensionnelle des particules (isolées ou agglomérées). Elle utilise le principe de la diffraction et de la diffusion simple d'un faisceau de lumière cohérent et monochromatique (ou laser) par les particules. Si les particules sont sphériques, opaques, isotropes et suffisamment éloignées les unes des autres, la figure de diffraction qui se forme n'est fonction que de leur rayon. Le résultat peut s'exprimer sous la forme d'une distribution de taille en nombre, en surface ou en volume. L'appareil utilisé dans ce travail est le LS230 de Beckmann-Coulter. La longueur d'onde du rayonnement monochromatique est de 750nm. La plage de mesure s'étend de 0,04 à 2000 μm .

6.2.2 Le zétasizer nano ZS

Le Zétasizer nano ZS de chez Malvern Instruments Ltd est utilisé pour mesurer la mobilité électrophorétique des particules qui influence les forces d'interactions électrostatiques. Le principe de cette mesure repose sur l'électrophorèse capillaire couplée à l'interférométrie laser doppler. L'application d'un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée.

La mobilité μ_e électrophorétique se définit par le rapport entre la vitesse des particules U et le champ électrique E appliqué à travers la suspension :

$$\mu_e = \frac{U}{E} \quad (6.1)$$

La mobilité peut être convertie en potentiel zêta par le modèle de Henry [94], suivant l'équation (6.2).

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\pi\eta} f(\kappa a) \quad (6.2)$$

où η est la viscosité du liquide suspensé, ε est la constante diélectrique du milieu, $f(\kappa a)$ est la fonction de Henry qui dépend de la longueur réciproque de Debye-Hückel (κ) dont l'inverse représente l'épaisseur de la double couche (κ^{-1}), et du rayon des particules a . Dans les suspensions aqueuses étudiées, où la concentration en électrolytes est modérée, la fonction de Henry $f(\kappa a)$ prend la valeur de 3/2, c'est l'approximation de von Smoluchowsky [339] valable pour les particules sphériques lorsque la couche diffuse est mince devant le rayon des particules. Les mesures de la mobilité électrophorétique, et de la conductivité ionique obtenues sont utilisées pour caractériser la stabilité des suspensions de particules.

6.2.3 Le Turbiscan MA 2000

Nous nous limitons à une présentation succincte du principe de fonctionnement du Turbiscan MA 2000 et à son application aux suspensions minérales étudiées dans cette thèse,

néanmoins les développements des considérations physiques (le modèle physique implémenté dans le Turbiscan MA 2000) et les fondements théoriques sont largement présentés et discutés dans la littérature [340–344].

La figure 6.1 illustre le principe de fonctionnement du Turbiscan MA 2000 utilisé dans ce travail. C'est un analyseur optique des suspensions concentrées qui permet d'identifier et quantifier des phénomènes naissants d'instabilité (clarification, agglomération, sédimentation, etc.). La tête de lecture portée par un moteur pas-à-pas, scanne verticalement une cellule cylindrique de dimension 16×125 mm dans laquelle est introduite l'échantillon à analyser. A chaque pas de $40\mu\text{m}$, une diode émet un faisceau lumineux dans le proche infrarouge ($\lambda = 860$ nm) qui est diffusé dans l'échantillon. La lumière rétrodiffusée et celle transmise par l'échantillon sont collectées par des détecteurs placés respectivement à 135° et 0° par rapport au faisceau incident. Le Turbiscan affiche à chaque instant les profils relatifs du niveau de transmission et de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de la cellule par rapport à sa base. La cellule de mesure consiste en un tube de verre cylindrique à fond plat fermé en haut par un bouchon étanche.

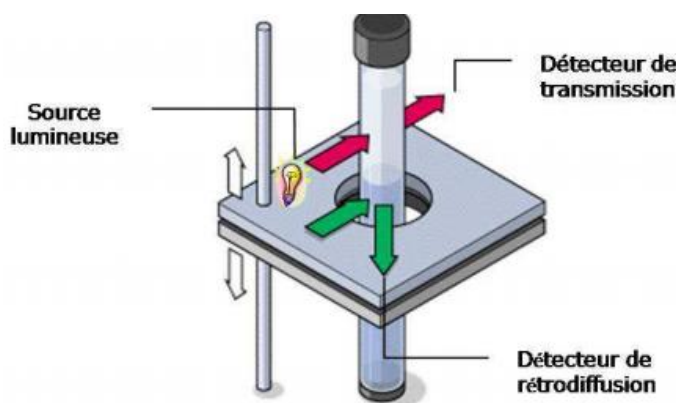


Figure 6.1 – Principe de fonctionnement du turbiscan MA2000. Ce schéma d'illustration du principe de fonctionnement du Turbiscan est la propriété de la Société Formulaction France.

La détermination de l'état de stabilité des suspensions et de son évolution au cours du temps est basée sur le principe de la diffusion multiple de la lumière par le milieu étudié. La mesure consiste à suivre l'évolution des propriétés optiques de la suspension, notamment de la transmission d'un faisceau lumineux par les particules en suspension diluées sur toute la hauteur de l'échantillon. Les profils de rétrodiffusion et de transmission obtenus permettent également de déterminer les cinétiques de ces déstabilisations.

Pour une dispersion stable et homogène, les profils montrent un niveau de transmission ou de rétrodiffusion uniforme et invariant dans le temps sur l'ensemble de la hauteur de l'échantillon. Les phénomènes de diffusion aux interfaces air/dispersion ou bouchon/dispersion se traduisent par un gradient du flux lumineux transmis ou rétrodiffusé sur une distance de l'ordre du libre parcours de transport [341]. Une instabilité physico-chimique de la dispersion (agglomération, coalescence,...) ou une migration des particules (sédimentation, crémage,...) se traduisent par une variation spatiale ou temporelle du flux transmis ou rétrodiffusé par le milieu comme le montre l'exemple de la figure 6.2 obtenu sur des suspensions de billes de verre. De manière schématique, le signal en transmission sera intense dans le cas d'un sys-

tème dispersé faiblement turbide. Au contraire, à une suspension fortement turbide voire opaque, c'est-à-dire très concentrée en particules, correspondra un signal de lumière rétro-diffusée intense. Ainsi, lorsque le pourcentage rétrodiffusé est maximum, cela signifie que cette partie de la cellule contient des particules en suspension et lorsqu'il diminue, la zone étudiée ne contient pas de particules. Dans le cas des suspensions diluées étudiées dans cette thèse, seul le signal de transmission sera exploité.

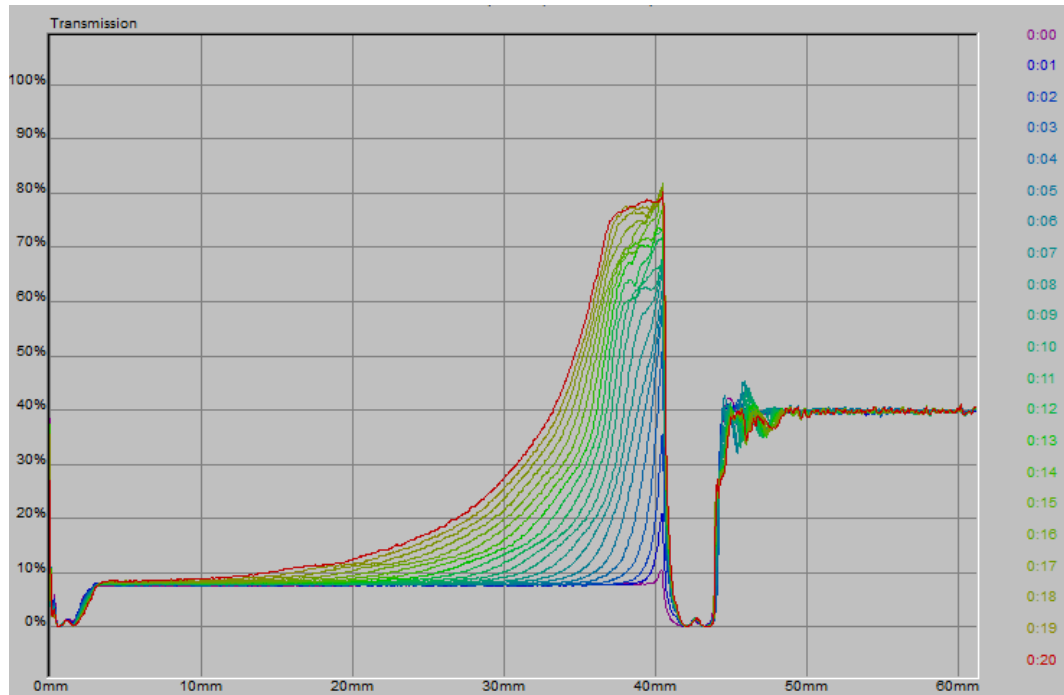


Figure 6.2 – Exemple de profils de transmission en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps d'une suspension de billes de verre.

6.3 Matériaux, suspensions étudiées et méthodes analytiques

Les matériaux utilisés dans cette partie sont la poudre de billes de verre et un filler siliceux. Les caractéristiques physico-chimiques et dimensionnelles de ces matériaux sont ci-dessous présentées. La poudre de billes de verre, commercialisée sous le nom de Spheriglass 7010 provient de la société Potter et Ballotini SAS, Saint-Pourçain-sur-Sioule, France. La Spheriglass 7010 est constituée de microbilles pleines et translucides, sa densité mesurée au Pycnomètre à hélium est de $2,5 \text{ g/cm}^3$ et son indice de réfraction est de 1,51, elle est conservée dans un récipient plastique fermé à 25°C , sa surface spécifique calculée (analytiquement à partir de la courbe granulométrique) est de $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le tableau 6.1 présente la composition chimique en oxydes de la poudre de verre, fournie par le fabricant. La poudre est commercialisée avec un étalement granulaire de $0 - 10 \mu\text{m}$ et comme une poudre ayant une distribution monomodale¹. Les diamètres médians D_{50} et le D_{95} sont respectivement compris entre 2 et $3 \mu\text{m}$ et 6 et $8 \mu\text{m}$.

1. La distribution de la taille des particules est obtenue à l'aide de CILAS Laser Particle Analyser d'après les données du fournisseur (ISO 13320-1 pour la détermination de D_{50} et corrélation de Fraunhofer pour la détermination de D_{95}).

Tableau 6.1 – Composition chimique des microbilles de verre Spheriglass 7010

SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
70 – 75%	12 – 15%	0 – 1,5%	7 – 12%	0 – 0,5%	0,1 – 2,5%	0 – 0,5%

Le filler siliceux étudié dans ce travail provient du centre de production de Compiègne de la société SIBELCO France (anciennement SIFRACO), il est commercialisé sous le nom Sikron C800. Le Sikron C800 a une densité réelle de $2,6 \text{ g/cm}^3$ mesurée au Pycnomètre à hélium, un indice de réfraction compris entre 1,54 et 1,55, une surface spécifique BLAINE de $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$ et un pH naturel compris entre 7 et 8,5.

Le tableau 6.2 présente la composition chimique du filler siliceux Sikron C800. Toutes ces principales caractéristiques physico-chimiques indicatives sont fournies par la Société SIBELCO.

Tableau 6.2 – Composition chimique du filler siliceux Sikron C800 fournie par la société CIBELCO.

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O
> 98,6%	< 740 ppm	< 7600 ppm	< 275 ppm	< 478 ppm	< 4900 ppm

Les données des tableaux 6.1 et 6.2 ne sont que partielles. Nous avons donc réalisé des analyses granulométriques complémentaires par granulométrie laser (LS230, Beckmann Coulter) en voie humide en présence d'un dispersant (hexamétaphosphate de sodium) avec un modèle optique adapté (indice de réfraction égal à 1,51). La figure 6.3 présente la distribution de la taille des particules pour a)-les microbilles de verre et b)- le filler siliceux.

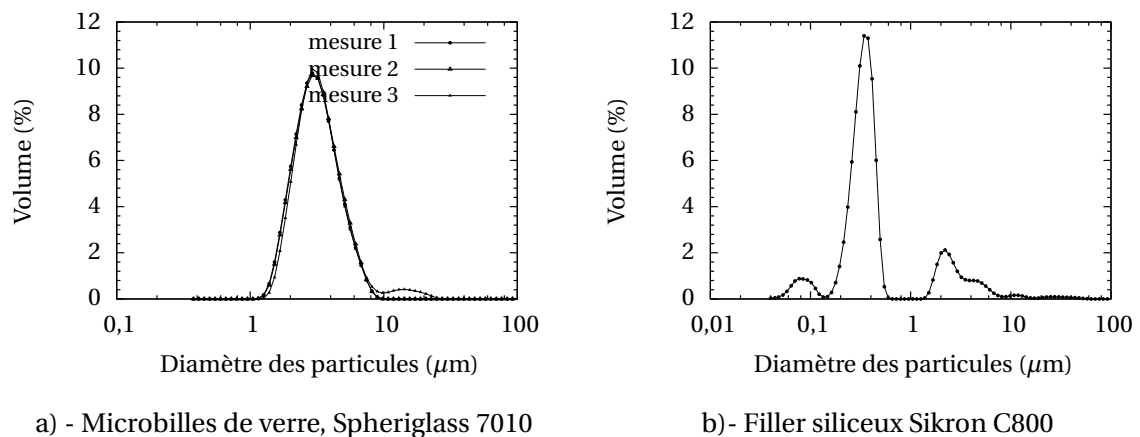


Figure 6.3 – Distribution de la taille des particules. La poudre de verre et le filler siliceux.

On observe une distribution monomodale de la poudre de verre (Fig. 6.3 a) présentant un étalement granulaire de $9 \mu\text{m}$, le diamètre médian $D_{50} = 2,85 \mu\text{m}$, le diamètre moyen est de $3,08 \mu\text{m}$, le mode est égal à $3,36 \mu\text{m}$ et le $D_{95} = 6,57 \mu\text{m}$. Sur la base des mesures que nous avons réalisées au Département Génie-Civil des Mines Douai par granulométrie laser (LS230, Beckmann Coulter), on observe que le filler siliceux est beaucoup plus fin que la poudre de verre. En effet, il est submicronique alors que la poudre de verre est micronique. La distribution de la taille des particules est monomodale pour la poudre de verre (Fig. 6.3 a) et trimo-

dale pour le filler siliceux (Fig. 6.3 b)). Toutefois, la grande majorité de la population de grains a un diamètre compris entre 0,1 et $1\mu\text{m}$. De ce fait, le filler pourrait être considéré comme un matériau monomodal.

Nous avons choisi de travailler avec des particules supra-colloïdales, c'est-à-dire dont le diamètre est compris entre 0,1 et $100\mu\text{m}$ afin d'une part, de s'affranchir des effets liés à l'agitation thermique et d'autre part de se rapprocher le plus possible de la granulométrie des poudres utilisées dans les suspensions cimentaires. Le choix des particules très fines permet par ailleurs de rendre plus visibles les phénomènes d'agglomération.

Les billes de verre présentent l'avantage d'être sphériques elles possèdent donc la même géométrie que dans les simulations et le même état de surface (lisse, pas de prise en compte de la rugosité de surface). La distribution est monomodale avec une étendue granulaire assez restreinte, ce qui nous permettrait de représenter la suspension avec un nombre suffisamment restreint de particules. Enfin, les modèles utilisés dans l'exploitation des techniques expérimentales mises en oeuvre se basent sur l'hypothèse des particules sphériques. Le filler est un matériau réellement utilisé en filler dans les bétons, il est donc plus représentatif de la réalité des matériaux cimentaires que les billes de verre, il a malgré tout une composition minéralogique suffisamment simple pour être modélisée. Compte tenu de la distribution granulaire, il est raisonnable de le considérer comme sensiblement mono-modal.

6.3.1 Préparation des suspensions

Le milieu dispersant est l'eau, car c'est le milieu présent dans les suspensions cimentaires. L'eau déminéralisée a été utilisée afin de faciliter le contrôle de la concentration en ions apportés par l'ajout progressif d'additifs. L'indice de réfraction de l'eau est connu et vaut 1,33. Les poudres sont dispersées dans de l'eau déminéralisée puis agitées à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée d'environ 15 minutes permettant de mouiller toutes les particules et d'assurer l'homogénéité de la suspension. Afin de disposer de suspensions de différentes forces ioniques, des solutions de pH variable (de 2 à 11,5) ont été réalisées. Les solutions basiques ont été obtenues par ajout successif d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans l'eau déminéralisée. De même, les solutions acides ont été obtenues par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) dans l'eau déminéralisée, les concentrations en HCl et NaOH préparée sont de 0,01 M. Le balayage des pH acido-basiques permet de rechercher le point iso-électrique, noté PIE, c'est-à-dire le pH où la charge de surface est nulle (neutralisée).

Après l'ensemble a été agité régulièrement pendant la mesure du pH afin d'éviter la sédimentation des particules pendant toute la durée de la mesure. Après stabilisation du pH, trois prélèvements sont effectués pour réaliser simultanément des mesures au zétamètre, à l'analyseur optique (Turbiscan MA 2000) et au granulomètre laser. Les suspensions sont maintenues sous agitation pendant la durée des expériences, soit au maximum huit heures. La figure 6.4 schématise les étapes suivies pendant la réalisation de ce travail expérimental, de la préparation des suspensions aux analyses. Les grandeurs physico-chimiques mesurées sont : la mobilité électrophorétique, la conductivité ionique, la distribution de la taille des particules en suspension et la cinétique de sédimentation et de clarification.

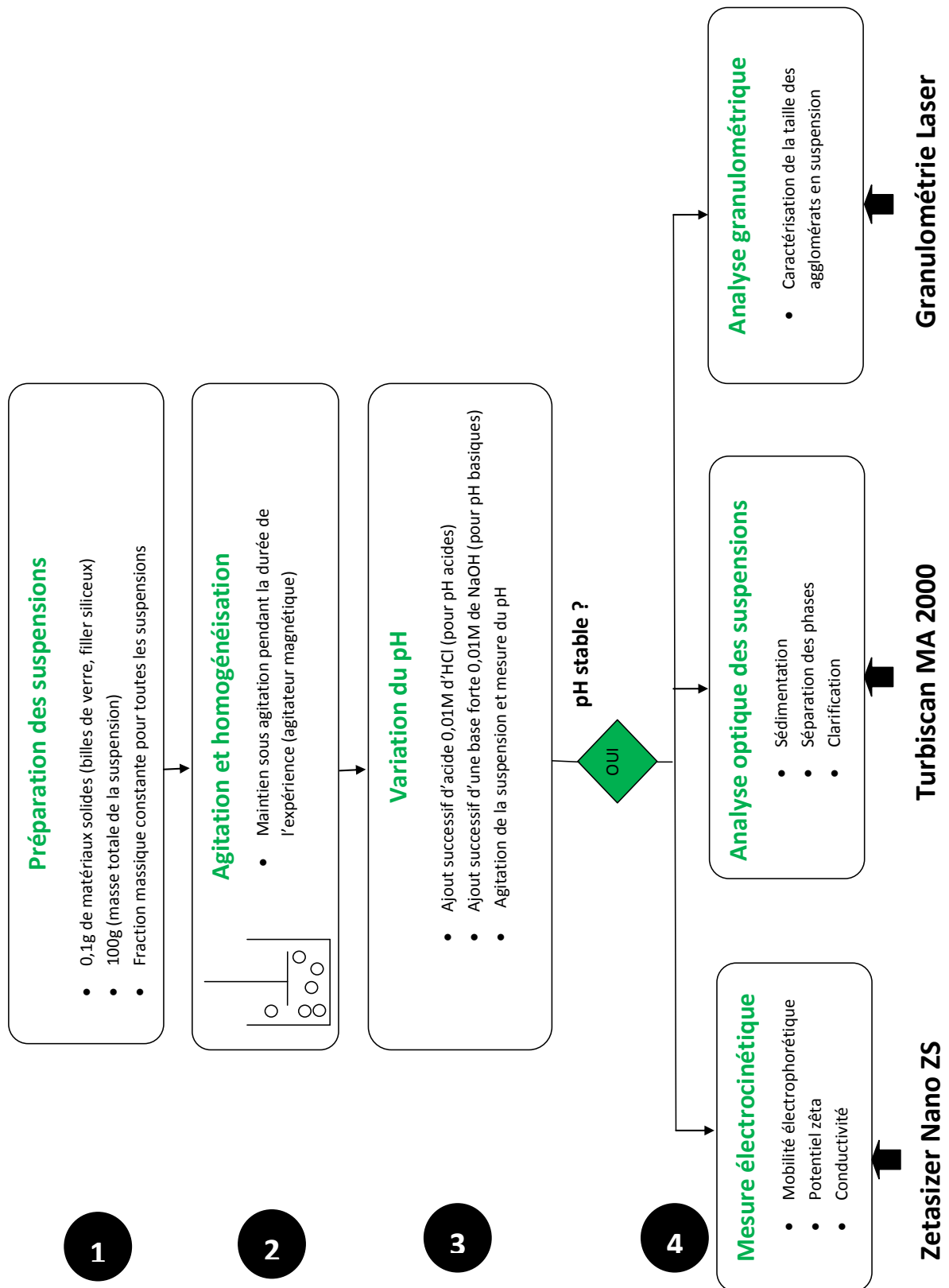


Figure 6.4 – Schéma illustratif des conditions expérimentales et des grandeurs physico-chimiques mesurées.

Dans notre cas, nous considérerons que les particules utilisées sont opaques à l'exception des billes de verre. Ce dernier matériau est légèrement translucide comme noté précédemment mais l'utilisation d'un modèle optique approprié permet de prendre en compte les phénomènes de réfraction générés lors de l'analyse granulométrique.

6.3.2 Influence de la concentration en solide sur la variation du pH

Des expériences préliminaires ont été effectuées sur des suspensions formées à partir des microbilles de verre afin de contrôler l'influence de la concentration en particules solides sur le pH naturel² de la suspension aqueuse. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 6.5. On observe que le pH de la suspension initiale varie entre 7,86 et 10,06 sur la gamme de concentration en solide étudiée avec une précision de 0,05 sur la mesure du pH. La suspension de microbilles de verre est donc naturellement basique (pH>7).

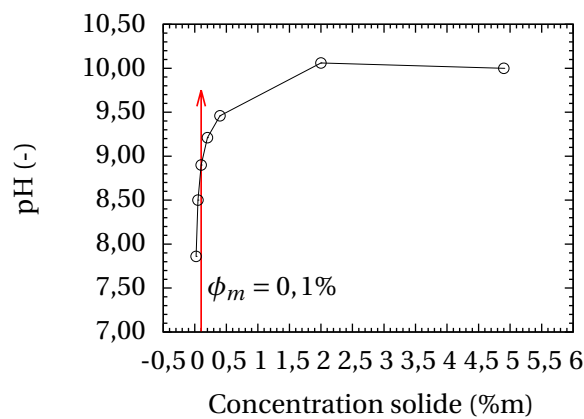


Figure 6.5 – Influence de la concentration massique en solide sur la variation du pH de la suspension initiale.

La plupart des techniques d'analyse employées nécessitant une forte dilution des suspensions, nous limitons donc cette étude à des suspensions dont la concentration en particules reste égale à 0,1% massique. Bien que ces types de suspensions restent très éloignés des suspensions cimentaires qui sont concentrées (classiquement rapport massique eau/ciment de 0,5) et qui représentent un intérêt dans le domaine du génie-civil, leur étude constitue néanmoins une base solide pour la compréhension des forces d'interactions interparticulaires provoquant les phénomènes d'agglomération. Toutes les suspensions de particules minérales étudiées par la suite ont donc été préparées à une concentration massique de 0,1% afin de rester dans la gamme de mesure des différents appareils présentés dans la section 6.2. Bien qu'à cette concentration les variations de pH peuvent aller de 7,9 à 9,3.

6.3.3 Méthode d'estimation de la concentration en électrolytes

La concentration ionique de la suspension est calculée connaissant celles des ions. Nous utilisons la loi de Friedrich Kohlrausch (1874) qui relie la conductivité de la suspension aux conductivités ioniques molaires (λ_i) ainsi qu'à la concentration des ions qui la composent ($[X_i]$) par la relation (6.3)

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i] \quad (6.3)$$

2. Le pH naturel est mesuré sur des suspensions initiales dans lesquelles la poudre est simplement dispersée dans de l'eau déminéralisée sans ajout d'additifs.

Vanysek & Lide [345] rapportent les valeurs indicatives des conductivités molaires des ions à une température de 25°C. Pour ceux présents dans nos suspensions, ces valeurs sont données dans le tableau 6.3.

ion	Na ⁺	OH ⁻	H ₃ O ⁺	Cl ⁻
λ (mS.m ² /mol)	5,01	19,8	34,96	7,63

Tableau 6.3 – Valeurs des conductivités ioniques molaires pour le calcul de la concentration ionique des suspensions.

Les données de ce tableau permettent de constater que les ions H₃O⁺ et OH⁻, ont, en solution aqueuse, des conductivités ioniques molaires plus importantes que celles des ions Na⁺ et Cl⁻. La dissolution dans l'eau de l'acide fort de Chlorure d'Hydrogène (HCl) ou acide chlorhydrique conduit à une réaction chimique définie par la relation (6.4). Au cours de cette réaction, il y a formation d'ions hydronium H₃O⁺.



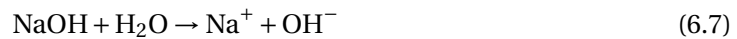
La conductivité de la solution est donnée par la relation (6.5).

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] \quad (6.5)$$

avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$, la concentration d'ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol/m^3 est donnée par la relation (6.6).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})} \quad (6.6)$$

D'autre part, l'Hydroxyde de Sodium (NaOH) est une base forte car elle se dissocie totalement en milieu aqueux, libérant ainsi l'ion OH⁻.



La conductivité de la solution est donnée par la relation (6.8).

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] \quad (6.8)$$

avec $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]$, la concentration d'ions $[\text{OH}^-]$ en mol/m^3 est donnée par la relation (6.9).

$$[\text{OH}^-] = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})} \quad (6.9)$$

La connaissance de concentration ionique pour toutes les espèces ioniques permettra de calculer la force ionique de la suspension et d'en déduire l'épaisseur de la double couche formée autour des particules.

6.3.4 Calcul de la force ionique et de l'épaisseur de la double-couche ionique

La concentration en électrolytes en milieu acido-basique étant désormais estimée, il est aisé de calculer la force ionique de la suspension en appliquant la définition (6.10). La force ionique d'une solution est définie en terme de quantité de substance dissoute (la concentration

est exprimée en mole/L ou en mole/kg de solvant).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (6.10)$$

où z_i et C_i sont respectivement la valence et la concentration de lion i . L'épaisseur de la double couche ionique est alors donnée par la relation (6.11).

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 \cdot 10^3 N_A e^2 I} \right)^{1/2} \quad (6.11)$$

où ϵ_0 , ϵ_r , N_A , k_B , T et e sont respectivement, la permittivité du vide, la permittivité relative du milieu (ici l'eau), le nombre d'Avogadro, la constante de Boltzmann, la température et la charge élémentaire.

Certains auteurs ont cherché à relier la force ionique et la conductivité ionique. Les relations proposées ne tiennent pas compte de la nature des espèces ioniques en solution mais seulement de la concentration ionique totale. Mair & Grohmann dans H. Galster [346] ont notamment établi une relation permettant de connaître la force ionique d'une solution sans connaître sa composition à partir de sa conductivité électrolytique σ .

$$I = \frac{1}{54,5} \sigma \approx 0,018\sigma \quad (6.12)$$

Cette équation s'applique pour des solutions à basse concentration. Par ailleurs, Griffin & Jurinak [347] ont établi une relation linéaire (6.13) entre la force ionique I et la conductivité électrique σ .

$$I \approx 0,013\sigma \quad (6.13)$$

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons les relations (6.10), (6.12) et (6.13) pour estimer la force ionique à partir des mesures de conductivité de la suspension mesurée avec le Zétasizer.

6.4 Résultats et discussions

6.4.1 Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour caractériser la morphologie et l'étendue de la taille des particules, des micrographies ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB environnemental, Quanta 200 FEG, FEI Company). En effet, cette technique, permet de déterminer sans ambiguïté la morphologie des particules. La méthode de préparation des échantillons est très simple, elle consiste à déposer une poudre sur un disque adhésif.

La figure 6.6 montre un exemple de micrographie obtenu sur des microbilles de verre Sphériglass 7010. Les particules présentent une forme parfaitement sphérique avec une surface lisse (ce qui confirme les valeurs faibles de surface spécifique). On observe que les billes de verre ont un diamètre maximal mesuré de $14,86\mu\text{m}$ et que le diamètre minimal est sub-micronique. On note également la présence des petites particules qui ne sont pas des billes mais l'adhésif sur lequel la poudre a été déposée pour maintenir les particules pendant la durée des observations. Par ailleurs, nous visualisons la présence de quelques agglomérats à l'état naturel. Toutefois, cette agglomération visuelle confirme le caractère partiellement cohésif de la poudre de billes de verre. La taille des particules observée au MEB est cohérente avec les mesures issues de l'analyse granulométrique (section 6.3). Ainsi, grâce aux expériences combinées de diffusion simple de la lumière et de microscopie électronique à

balayage, nous avons pu caractériser la forme, la taille et l'étendue granulaire des poudres faisant l'objet de notre étude.

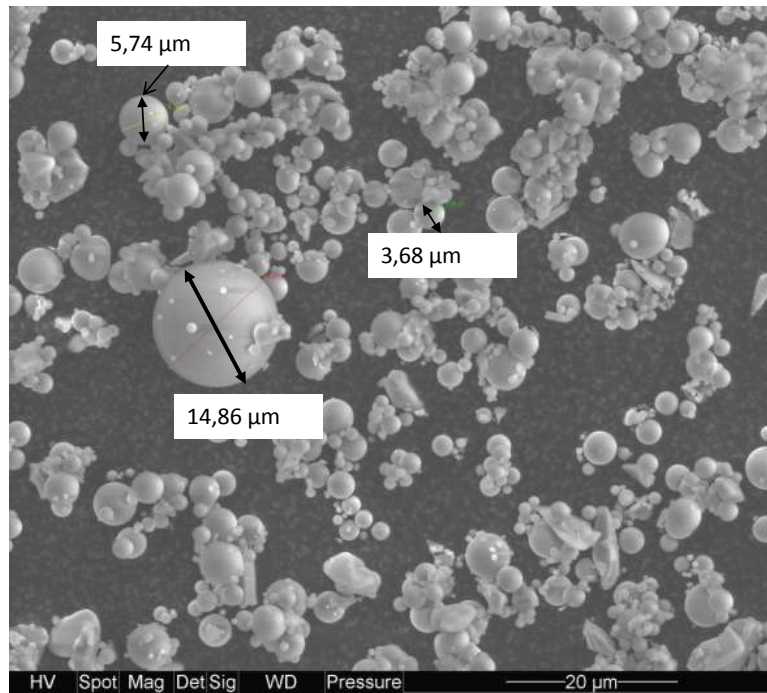


Figure 6.6 – Micrographie de la poudre de billes de verre, Spheriglass 7010.

6.4.2 Mesures de la mobilité électrophorétique et de la conductivité ionique

La mobilité et la conductivité ionique sont mesurées au Zétasizer (voir section 6.2.2) et à l'aide de la loi de Henry (6.2), le potentiel ζ a pu être calculé par l'appareil.

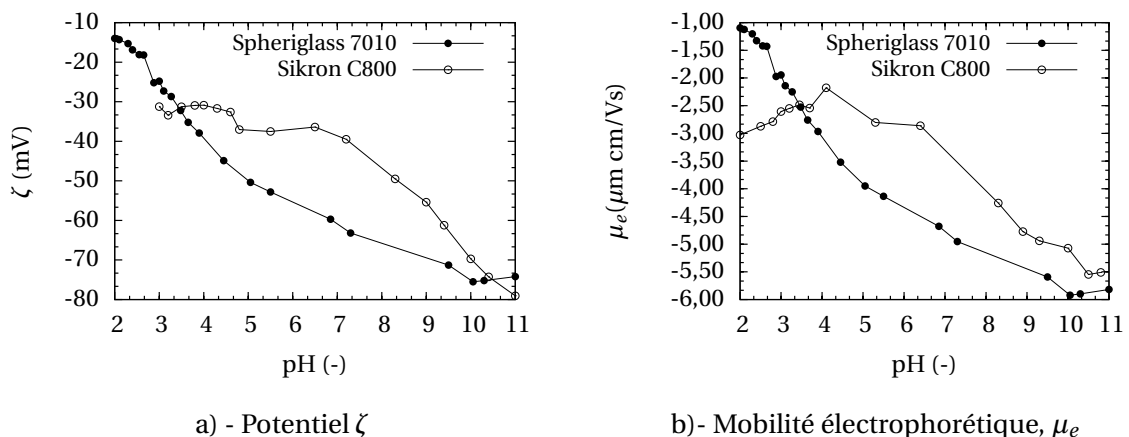


Figure 6.7 – Évolution de la mobilité électrophorétique et du potentiel ζ en fonction du pH de la suspension pour les particules de microbilles de verre (Spheriglass 7010).

La figure 6.7 présente simultanément les résultats des mesures de mobilités électrophorétiques et des potentiels ζ correspondants en fonction du pH, pour les suspensions. Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures de mobilité électrophorétique au delà du pH 11,5 et en

deçà du pH 2 car la conductivité était trop élevée vis-à-vis des contraintes de l'appareil de mesure (la conductivité ionique doit être maintenue en dessous de 5mS/cm). De plus, il est bien connu que la dissolution de la silice devient très importante en milieu fortement basique (pH>11) [348] et ces phénomènes de dissolution ne sont pas étudiés dans cette thèse. Par ailleurs, le temps de stabilisation du pH de la suspension était assez long au lancement de chaque essai, il faut environ huit heures pour balayer les pH acides et basiques et avoir un nombre de points expérimentaux suffisants pour pouvoir décrire l'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH de la suspension.

Les valeurs des mobilités électrophorétiques montrent que les particules des microbilles de verre et du filler siliceux sont chargées négativement. La valeur absolue de la mobilité électrophorétique et donc du potentiel ζ augmente avec le pH pour les deux suspensions (Spheriglass 7010, Sikron C800). Il n'a pas été possible de déterminer précisément le point iso-électrique (PIE) pour les suspensions étudiées (Spheriglass 7010, Sikron C800), cependant les courbes de la figure 6.7 indiquent que le PIE de ces deux matériaux correspond à un pH < 2. Cette tendance qui semble cohérente avec les mesures des PIE disponibles dans la littérature pour les mêmes types de matériaux [348–354]. En effet, dans toutes ces études, la valeur du PIE n'a pas été explicitement déterminée, cependant les auteurs considèrent qu'elle se trouve nécessairement à pH < 2. A partir du pH 10, le potentiel de surface du filler siliceux tend à devenir constant (Fig. 6.7a), en accord avec les mesures de PIE rapportées dans la littérature [355, 356].

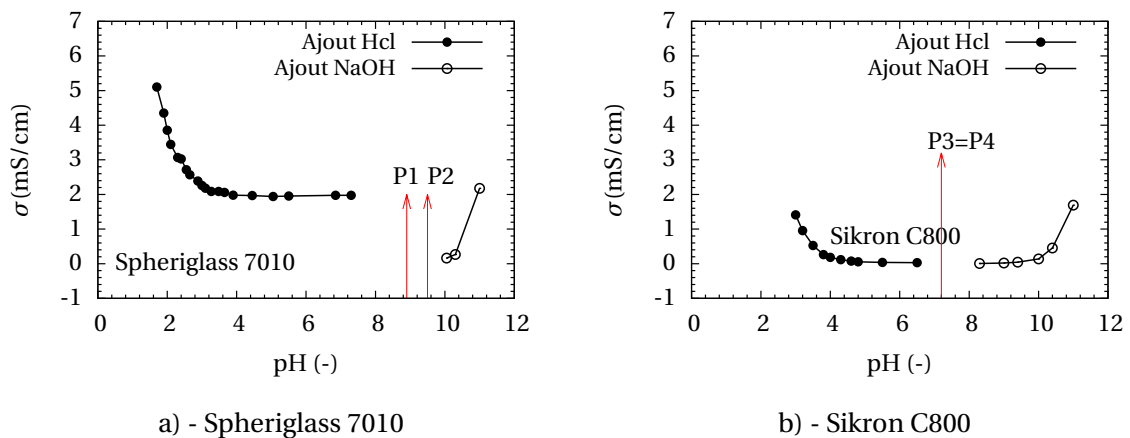


Figure 6.8 – Évolution de la conductivité ionique mesurée au Zétasizer en fonction du pH de la suspension aqueuse pour a) - les microbilles de verre (Spheriglass 7010) et b)- le filler siliceux submicronique Sikron C800.

La figure 6.8 montre l'évolution de la conductivité ionique en fonction du pH de la suspension aqueuse pour les deux suspensions issues de microbilles de verre et du filler siliceux. Les repères P1, P2, P3 et P4 indiquent où sont situées les valeurs des pH naturels des suspensions initiales. P1 et P2 sont les suspensions de microbilles de verre (Spheriglass 7010) préparées pour balayer respectivement les pH acides et basiques. Le pH naturel de ces deux suspensions est légèrement différent (respectivement 8,9 et 9,5 pour les suspensions P1 et P2). De la même manière, P3 et P4 correspondent aux suspensions initiales utilisées de filler siliceux (Sikron C800) respectivement pour balayer les pH acides et basiques. Les deux suspensions sont à pH naturel égal.

Pour les deux suspensions, l'ajout progressif d'acide HCl en partant à chaque fois du pH na-

turel de la suspension (naturellement basique, pH=8,9-9,5 pour Spherglass 7010 et légèrement basique pour Sikron C800), conduit dans un premier temps à la création d'un palier iso-électrique jusqu'à un pH \approx 4 puis à une augmentation de la conductivité ionique avec la diminution du pH. En quittant le pH naturel de la suspension et en ajoutant progressivement de la soude (NaOH), la conductivité ionique augmente avec le pH.

6.4.3 Évolution de la force ionique et de l'épaisseur de la double couche électrochimique

En utilisant les données de conductivité de la figure 6.8 mesurées au zétasizer et en utilisant les relations analytiques (6.10) et (6.11) avec les concentrations ioniques évaluées dans la section 6.3.3, nous avons estimé la force ionique du milieu et l'épaisseur de la double couche associée.

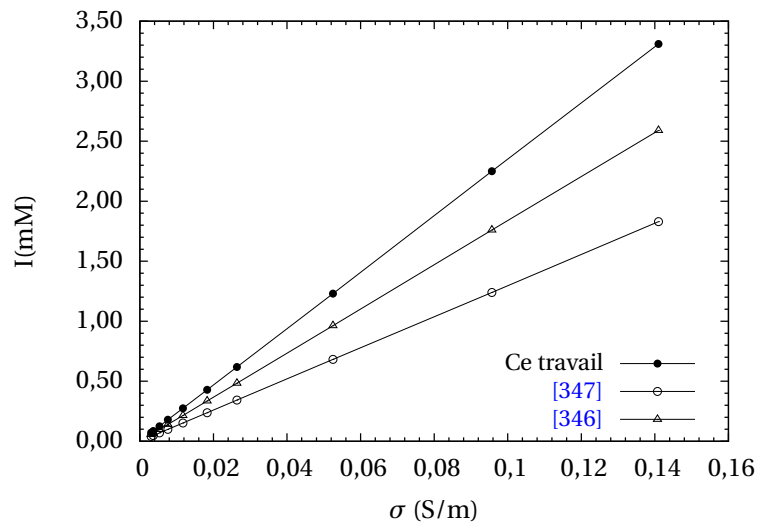


Figure 6.9 – Relation force ionique et conductivité ionique de la solution (suspensions de filler siliceux Sikron C800) et comparaison avec les relations de la littérature.

La figure 6.9 montre l'évolution de la force ionique en fonction de la conductivité ionique de la solution. La force ionique estimée à partir de la relation (6.10) et de la loi de Friedrich Kohlrausch (1874) donnée par la relation (6.3) est comparée avec celle obtenue avec les estimations de Maïr & Grohmann dans H. Galster [346] (Eq. (6.12)) et de Griffin & Jurinak [347] (Eq. (6.13)). La figure 6.9 est obtenue sur des suspensions de filler siliceux Sikron C800 en présence d'HCl et NaOH, cependant l'évolution est la même pour les suspensions à base de micro-billes de verre (Spherglass 7010). Nous obtenons la relation linéaire (6.14) entre la force ionique et la conductivité ionique de la solution.

$$I = 0,023\sigma \quad (6.14)$$

Le coefficient directeur de la relation linéaire (6.14) obtenu ici se compare bien avec celui obtenu par Maïr & Grohmann dans H. Galster [346] (Eq. (6.12)). On peut voir sur la figure que la force ionique est proportionnelle à la conductivité ionique de la solution. On constate que les trois relations sont très proches pour de faibles concentrations ioniques et s'éloignent pour des concentrations ioniques plus élevées. Dans la suite, nous utiliserons la force ionique estimée à partir de la relation (6.10) et de la loi de Friedrich Kohlrausch (1874) donnée par la relation (6.3) qui présentent l'avantage de tenir compte de la nature des ions en solution

contrairement aux relations formulées par Maïr & Grohmann dans H. Galster [346] et Griffin & Jurinak [347].

Les tableaux 6.4 et 6.5 récapitulent respectivement les valeurs moyennes mesurées expérimentalement et calculées à partir des données expérimentales sur des suspensions de filler siliceux, respectivement de micro-billes de verre en présence de HCl et NaOH.

Tableau 6.4 – Suspensions de filler siliceux Sikron C800. Valeurs moyennes mesurées expérimentalement (pH , ζ , μ_e et σ) et calculées à partir des données expérimentales et des modèles mathématiques ([Ions], I et κ^{-1}). Les ions en présence sont H_3O^+ , Na^+ , Cl^- et OH^- .

Avec ajout de HCl						
pH	ζ	μ_e	σ	[Ions]	I	κ^{-1}
(-)	(mV)	($\mu\text{m cm/Vs}$)	(S/m)	(mol/L)	(mM)	(nm)
6,50	-36,40	-2,85	3,05E-03	7,16E-05	0,07	36,66
5,50	-37,53	-2,94	3,64E-03	8,55E-05	0,09	33,20
4,80	-37,03	-2,91	5,34E-03	1,25E-04	0,13	27,44
4,60	-32,60	-2,55	7,62E-03	1,79E-04	0,18	22,96
4,30	-31,70	-2,48	1,17E-02	2,74E-04	0,27	18,55
4,00	-30,87	-2,42	1,83E-02	4,29E-04	0,43	14,81
3,80	-30,93	-2,43	2,64E-02	6,19E-04	0,62	12,34
3,50	-31,27	-2,45	5,25E-02	1,23E-03	1,23	8,75
3,20	-33,43	-2,62	9,57E-02	2,25E-03	2,25	6,48
3,00	-31,23	-2,45	1,41E-01	3,31E-03	3,31	5,34
Avec ajout de NaOH						
pH	ζ	μ_e	σ	[Ions]	I	κ^{-1}
(-)	(mV)	($\mu\text{m cm/Vs}$)	(S/m)	(mol/L)	(mM)	(nm)
8,30	-49,50	-3,88	7,36E-04	2,96E-05	0,03	56,96
9,00	-55,40	-4,34	1,96E-03	7,89E-05	0,08	35,78
9,40	-61,23	-4,80	4,38E-03	1,76E-04	0,18	23,17
10,00	-69,70	-5,46	1,38E-02	5,55E-04	0,55	13,03
10,40	-74,27	-5,82	4,52E-02	1,82E-03	1,82	7,20
11,00	-79,07	-6,20	1,69E-01	6,80E-03	6,80	3,73

La figure 6.10 présente la variation de la force ionique en fonction du pH de la suspension pour a)- les billes de verre (Spheriglass) et b)- le filler siliceux (Sikron C800). La figure 6.11 montre l'évolution de l'épaisseur de la double couche (κ^{-1}) en fonction du pH de la suspension pour a)- la Spheriglass et b)- le Sikron C800. On observe que le pH naturel des billes de verre est significativement basique alors que celui de la silice est presque neutre. Pour les billes de verre, la force ionique est faible ($\approx 0,11\text{mM}$) et l'épaisseur de la double couche ionique est suffisamment importante pour maintenir les particules éloignées, ce qui laisse sous-entendre que la suspension initiale est globalement stable. Lorsque l'on ajoute 1mM de

HCl à cette suspension (on se situe alors à gauche du point **P1**). Pour le filler siliceux à pH naturel (pH= 7,3), la force ionique augmente et passe à environ 4,63mM et l'épaisseur de la double couche chute d'environ 30nm à 4,5nm. De pH = 7,3 à pH = 4,45, la force ionique tend à rester constante ainsi que l'épaisseur de la double couche ionique puisqu'elle est directement liée à la force ionique, il se crée une zone iso-électrique, la suspension semble neutre et n'a pas tendance à s'agglomérer.

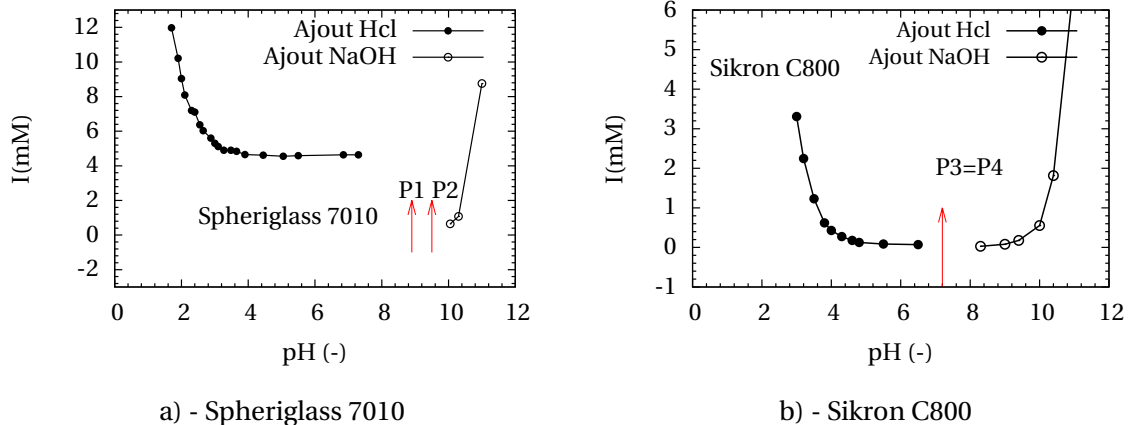


Figure 6.10 – Variation de la force ionique de la suspension en fonction de son pH. a) - suspensions de microbilles de verre (Spheriglass 7010) et b)- suspensions de filler siliceux (Sikron C800).

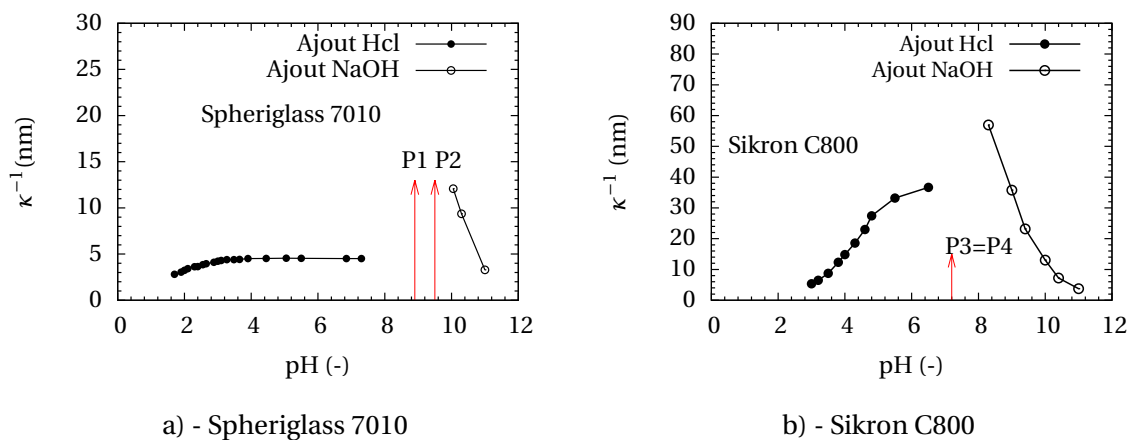


Figure 6.11 – Variation de l'épaisseur de la double couche ou de la longueur de Debye-Hückel (κ^{-1}) en fonction du pH de la suspension. a) - suspensions de microbilles de verre (Spheriglass 7010) et b)- suspensions de filler siliceux (Sikron C800).

En deçà du pH = 4,45, on observe une augmentation de la force ionique ($I > 4$ mM) et une diminution de l'épaisseur de la double couche ionique ($\kappa^{-1} < 4$ nm), cette compression de la double couche autour des particules va favoriser l'agglomération des particules au sein de la suspension. En partant du point **P2** (à droite du point **P2** où le pH = 9,5) et en ajoutant 1mM de NaOH, la force ionique augmente avec le pH tandis que l'épaisseur de la double couche diminue.

Tableau 6.5 – Suspensions de micro-billes de verre (Spherglass 7010). Valeurs moyennes mesurées expérimentalement (pH , ζ , μ_e et σ) et calculées à partir des données expérimentales et des modèles mathématiques ([Ions], I et κ^{-1}). Les ions en présence sont H_3O^+ , Na^+ , Cl^- et OH^- .

Avec ajout de HCl						
pH	ζ	μ_e	σ	[Ions]	I	κ^{-1}
(-)	(mV)	(μm cm/Vs)	(S/m)	(mol/L)	(mM)	(nm)
7,30	-63,20	-4,95	1,98E-01	4,64E-03	4,64	4,51
6,85	-59,70	-4,68	1,98E-01	4,64E-03	4,64	4,51
5,50	-52,80	-4,14	1,95E-01	4,58E-03	4,58	4,54
5,05	-50,37	-3,95	1,94E-01	4,55E-03	4,55	4,56
4,45	-44,90	-3,52	1,97E-01	4,62E-03	4,62	4,52
3,90	-37,87	-2,97	1,98E-01	4,65E-03	4,65	4,51
3,65	-35,20	-2,76	2,06E-01	4,83E-03	4,83	4,42
3,48	-32,23	-2,53	2,09E-01	4,90E-03	4,90	4,39
3,27	-28,73	-2,25	2,09E-01	4,90E-03	4,90	4,39
3,10	-27,30	-2,14	2,18E-01	5,12E-03	5,12	4,30
3,00	-24,80	-1,95	2,26E-01	5,30E-03	5,30	4,22
2,88	-25,17	-1,97	2,39E-01	5,60E-03	5,60	4,11
2,65	-18,23	-1,43	2,57E-01	6,03E-03	6,03	3,96
2,55	-18,13	-1,42	2,71E-01	6,37E-03	6,37	3,85
2,40	-16,93	-1,33	3,03E-01	7,10E-03	7,10	3,65
2,30	-15,33	-1,20	3,07E-01	7,20E-03	7,20	3,62
2,10	-14,33	-1,12	3,45E-01	8,09E-03	8,09	3,42
2,00	-13,97	-1,10	3,85E-01	9,04E-03	9,04	3,23
Avec ajout de NaOH						
pH	ζ	μ_e	σ	[Ions]	I	κ^{-1}
(-)	(mV)	(μm cm/Vs)	(S/m)	(mol/L)	(mM)	(nm)
10,05	-75,53	-5,92	1,61E-02	6,46E-04	0,65	12,08
10,30	-75,23	-5,90	2,67E-02	1,07E-03	1,07	9,36
11,00	-74,23	-5,82	2,18E-01	8,75E-03	8,75	3,29

On observe une tendance symétrique de la force ionique de la solution par rapport au pH naturel pour le filler siliceux Sikron C800. Comme pour les microbilles de verre, il existe une zone isoélectrique où la force ionique varie très peu et peut être considérée comme constante. En revanche, contrairement aux suspensions formées à partir des microbilles de verre, l'épaisseur de la double couche n'est pas constante dans cette zone. L'épaisseur de la double couche ionique diminue avec la diminution du pH par ajout de HCl et diminue avec l'augmentation du pH par ajout de NaOH. La force ionique de la suspension affecte la mobi-

lité électrophorétique des particules chargées comme le montre les valeurs réunies dans les tableaux 6.4 et 6.5.

La mobilité électrophorétique diminue à mesure que la force ionique du milieu augmente. Selon Mechref et al. [357, 358], ceci s'explique par une augmentation du nombre de contre-ions autour de la particule. En présence d'un champ électrique externe, la particule chargée se déplace vers l'électrode de signe opposé à sa charge alors que l'environnement ionique qui l'entoure et qui est principalement composé de contre-ions qui se déplacent dans la direction opposée. Ces contre-ions peuvent être solvatés et par conséquent, la particule chargée subit une retardation électrophorétique. Les valeurs les plus élevées de la mobilité électrophorétique sont obtenues dans nos suspensions aqueuses avec une faible force ionique sans doute parce que l'effet écran exercé par les contre-ions est plus faible.

6.4.4 Étude de la stabilité des suspensions minérales par le Turbiscan MA 2000

Le Turbiscan MA 2000 offre la possibilité à l'utilisateur de fixer la fréquence des balayages (voir section 6.2.3).

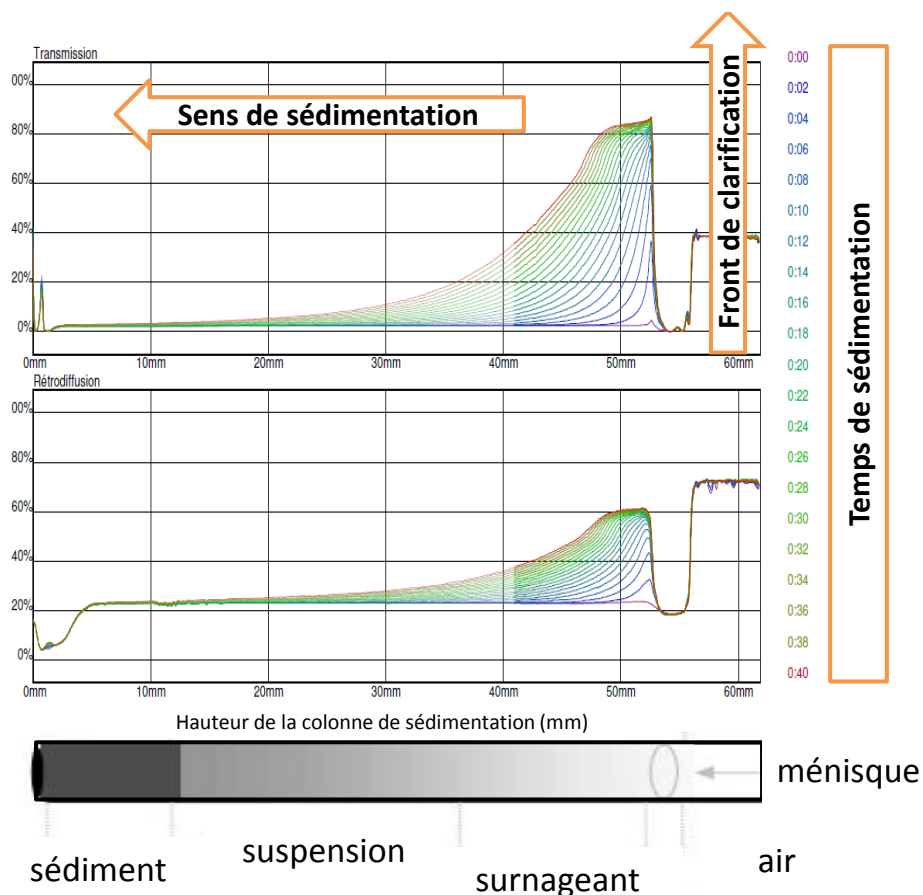


Figure 6.12 – Exemples de profils de transmission (en haut) de rétrodiffusion (en bas) et les différentes zones de la colonne de sédimentation d'une suspension aqueuse de micro-billes de verre.

Ce choix est motivé par le type de phénomènes que l'on souhaite observer et permet de déterminer les cinétiques associées. Pour cette étude des balayages automatiques sont effectués toutes les deux minutes ou toutes les minutes pendant une durée de 20 à 40 minutes maximum pour certains échantillons, chacun d'entre eux donnant un profil. Tous les pro-

files obtenus sont tracées sur le même graphique pour montrer l'évolution de la stabilité de l'échantillon au cours du temps. Ce mode d'analyse permet la détection des phénomènes tels que : la migration des particules, la déstabilisation de la suspension ou la variation de la taille des particules en suspension (agglomération ou dispersion). L'interprétation des résultats se fait par analyse des profils du flux de transmission et de rétrodiffusion en fonction du temps (Fig. 6.12).

Le Turbiscan MA 2000 permet d'étudier plusieurs cinétiques non définies dans ce manuscrit, cependant leurs définitions peuvent être trouvées dans la littérature [359]. Selon que l'on suit le flux transmis ou rétrodiffusé, les renseignements tirés sont différents et peuvent être complémentaires. Dans le cadre de ce travail, les suspensions étant très diluées, nous étudierons les cinétiques liées au phénomènes de sédimentation ou clarification de la suspension (les profils en rétrodiffusion étant de fait inexploitable). Pour ce faire, nous décidons de suivre au cours du temps l'évolution du flux transmis à travers l'échantillon. On peut définir pour cela trois cinétiques possibles dans la zone supérieure de la colonne de sédimentation.

- ▶ **La Valeur Moyenne en Transmission (VMT)** : elle décrit la variation moyenne du signal de transmission dans le surnageant, au fur et à mesure que les particules décantent,
- ▶ **l'Épaisseur Absolue en Transmission (EAT)** : elle décrit l'évolution du front de sédimentation, ou interface supérieure, qui sépare le surnageant de la suspension à une hauteur de pic donnée,
- ▶ **l'Épaisseur Relative en Transmission (ERT)** : elle décrit l'évolution de l'interface supérieure à mi-hauteur par exemple des pics de transmission.

Parmi les trois cinétiques, nous retiendrons les cinétiques VMT et EAT pour analyser l'évolution du front de sédimentation et la clarification du surnageant. Cette cinétique fait apparaître deux étapes bien distinctes qui sont d'abord la séparation des phases à travers la création d'une interface qui définit la sédimentation (cinétique EAT), puis la clarification du surnageant (cinétique VMT).

6.4.5 Évolution des profils de transmission en fonction du temps, à différents pH

La figure 6.13 montre quelques exemples de profils de transmission en fonction du temps pour des suspensions de microbilles de verre (à gauche) et de filler siliceux (à droite) à des pH variables. L'axe des abscisses correspond à la hauteur de la colonne de sédimentation et l'axe des ordonnées aux pourcentages du flux transmis. Le pourcentage de transmission augmente au cours du temps pour la totalité des profils présentés figure 6.13. Cette augmentation temporelle traduit d'une sédimentation des particules vers le bas du tube d'analyse. Ce phénomène est beaucoup plus marqué dans le cas des suspensions de microbilles de verre que le filler siliceux, ce qui paraît cohérent avec les différences de taille de ces deux échantillons.

Cette sédimentation est plus ou moins accentuée selon la nature du matériau et le pH de la suspension. On peut tout de même constater visuellement deux choses : pour le filler siliceux, les suspensions obtenues à différents pH semblent être stables alors que pour les suspensions de microbilles de verre, la sédimentation individuelle est plus importante à pH 11, le seuil maximal de transmission reste important, supérieur à 20%.

Pour quantifier ces évolutions, nous allons dans les sections 6.4.6 et 6.4.7 étudier respectivement les cinétiques de sédimentation et de clarification dans la partie supérieure de l'échantillon (le surnageant).

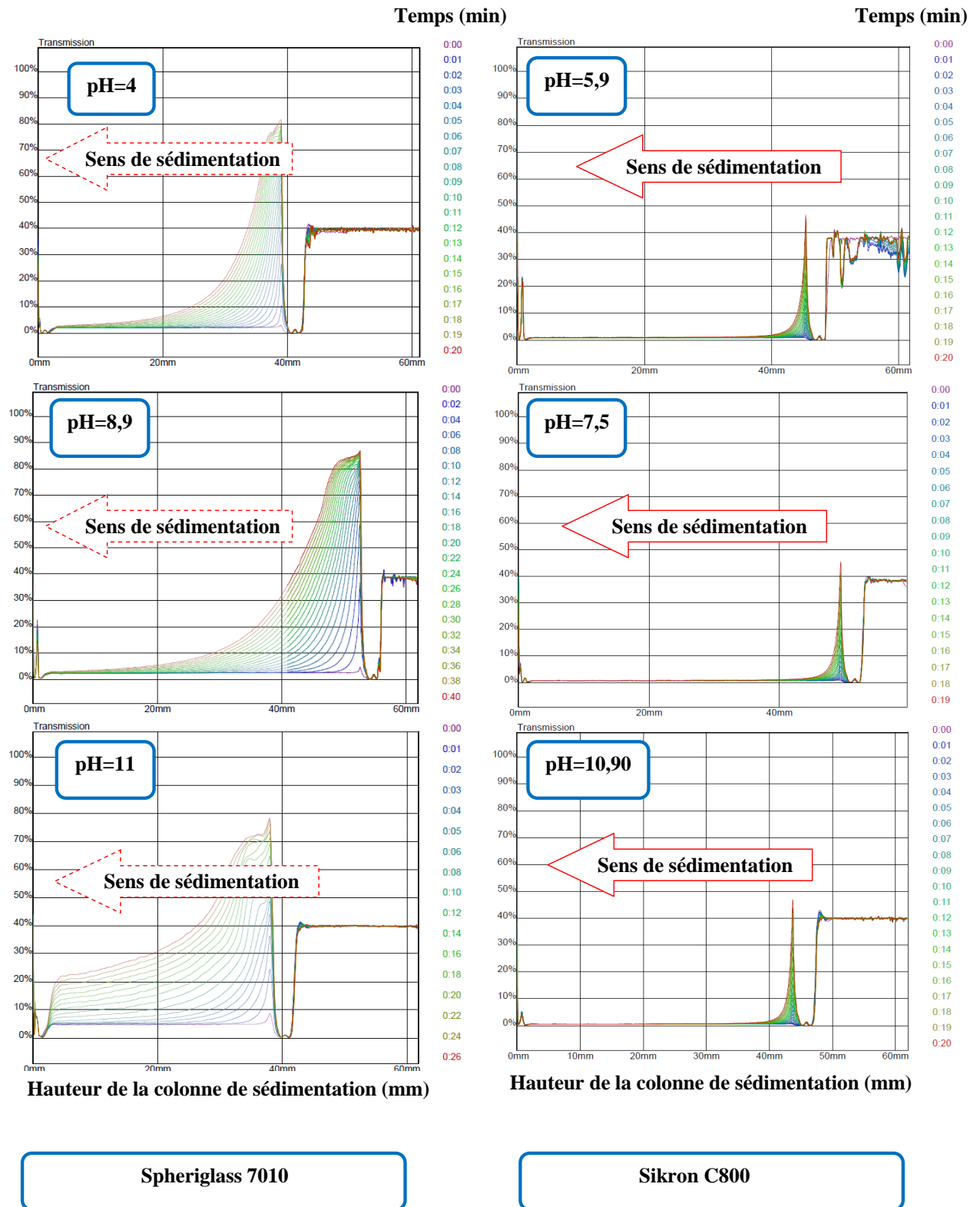


Figure 6.13 – Profils de transmission en fonction du temps obtenus avec le Turbiscan MA 2000 pour des suspensions de microbilles de verre (à gauche) et de filler siliceux Sikron C800 (à droite) pour différents pH. Les courbes centrales correspondent aux suspensions aux pH initiaux (pH=8,9 pour la Spheriglass 7010 et pH=7,5 pour la Sikron C800).

6.4.6 Cinétique de sédimentation

En première approximation, puisque pour toutes les suspensions étudiées dans la thèse, la fraction volumique est inférieure à 0,5% en particules, il est généralement admis que la sédimentation des particules est individuelle. Ainsi, la vitesse de sédimentation peut être donnée par la loi de Stokes (6.15). De ce fait,

$$U_s = \frac{(\rho_s - \rho_f) g d^2}{18\eta} \quad (6.15)$$

où g est l'accélération de la pesanteur, ρ_s et ρ_f sont respectivement, les masses volumiques des particules de diamètre d et du fluide dispersant de viscosité η .

A partir de la relation de Stokes (6.15) et des vitesses moyennes de sédimentation dans le surnageant déterminées suite aux essais au Turbiscan, il est possible d'estimer la taille moyenne des particules dans les suspensions de billes de verre (Spheriglass 7010) et des filler siliceux (Sikron C800) à différents pH conformément à la relation (6.16).

$$\langle d \rangle = \left(\frac{18\eta U_s}{(\rho_s - \rho_f) g} \right)^{1/2} \quad (6.16)$$

L'analyse sur la cinétique de sédimentation des suspensions de micro-billes de verre et du filler siliceux prend en considération l'influence du pH et de la force ionique. Cette analyse se base sur l'étude de l'Épaisseur Absolue en Transmission (EAT).

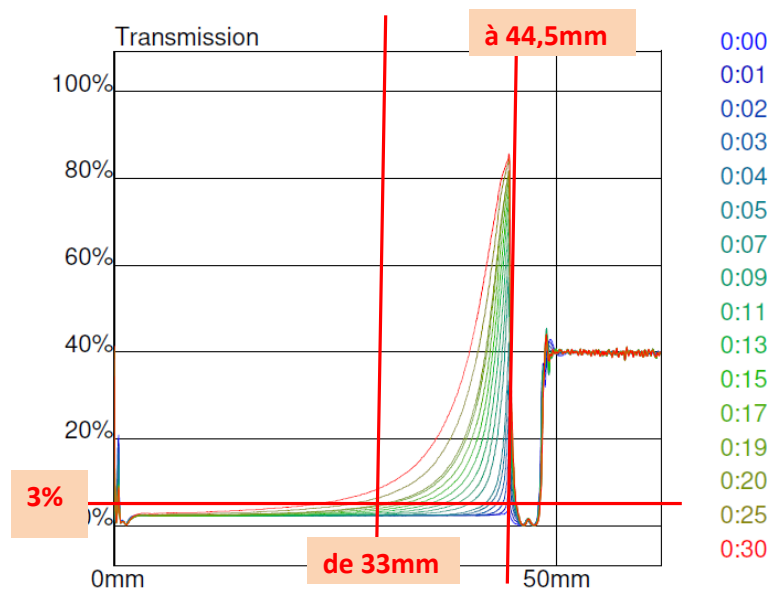


Figure 6.14 – Détermination du taux de séparation des phases pour les suspensions étudiées.

La figure 6.14 illustre un profil typique de la variation temporelle du flux de transmission en fonction de la hauteur du surnageant. La partie gauche du profil, 0 à 33 mm, correspond à la phase dense (la suspension) et la partie droite de 33 à 44,5 mm est la phase diluée (le surnageant) qui constitue la zone cible pour nos analyses. On constate pour l'ensemble des suspensions étudiées, un phénomène de clarification du surnageant, c'est-à-dire une augmentation du flux de transmission au sein du surnageant au cours du temps. Les profils renseignent sur l'évolution au cours du temps de l'épaisseur du surnageant (ΔE_C) mesurés à

partir du bas du ménisque pour un certain pourcentage de transmission (ici 3%, un seuil de transmission supérieur conduirait à ne pas tenir compte les profils se trouvant au-dessous).

La figure 6.15 présente la méthode de détermination de la cinétique de sédimentation et décrit les différentes cinétiques de séparation des phases. L'axe des abscisses représente le temps de sédimentation en minutes et l'axe des ordonnées l'épaisseur absolue du signal de clarification, elle est extraite dans la partie supérieure de la cellule de sédimentation (entre 33 et 44,5mm) à 3% du seuil de transmission pour une suspension de microbilles de verre à pH=10 avec une concentration massique en particules de 0,1%.

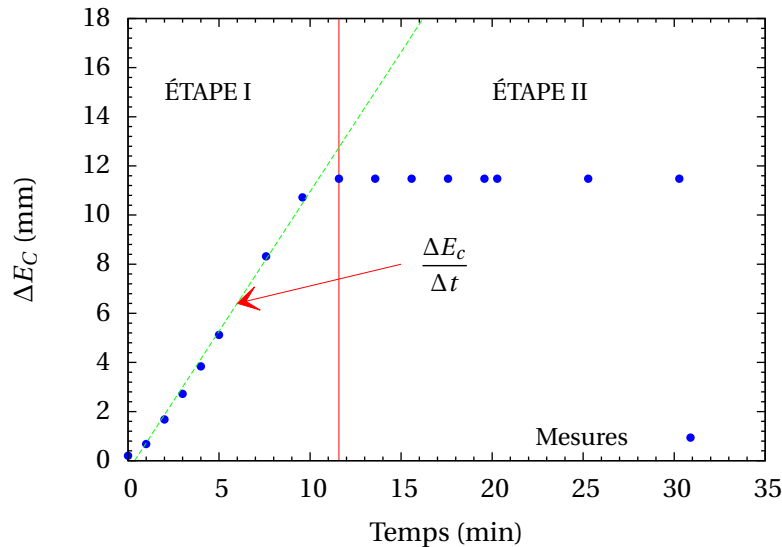


Figure 6.15 – Détermination des cinétiques d'évolution du front de sédimentation.

La séparation des phases se fait en deux étapes sur l'exemple de la figure 6.15. Dans la première étape entre 0 et 10 minutes, l'épaisseur du surnageant (ΔE_C) augmente linéairement au cours du temps. Nous observons alors le déplacement de l'interface avec migration des particules. Dans l'étape II, un pallier apparaît, correspondant à un ralentissement de la sédimentation. Dans tout ce processus de séparation des phases, les particules ont migré du haut vers le bas de la cellule de sédimentation.

La figure 6.16 fait état de l'effet du pH de la suspension sur l'évolution au cours du temps du front de sédimentation des suspensions de micro-billes de verre. Le pH de la suspension joue un rôle essentiel sur la séparation des phases des suspensions et donc sur la stabilité. La figure 6.16 c) correspond à la suspension initiale de microbilles de verre à pH naturel 8,9 dans laquelle on ajoutera de l'acide HCl afin de faire varier le pH. On observe sur cette figure que le taux de séparation de phase est assez lent (0,77 mm/min), elle intervient au bout de 25 minutes de sédimentation, la suspension est stable. Lorsque l'on ajoute de l'acide HCl pour passer de la suspension c) à la suspension b) qui se trouve à pH=5,8, on observe une légère augmentation du taux de séparation des phases (0,91 mm/min), la suspension commence à se déstabiliser, le temps de séparation de phase est alors d'environ 10 minutes. En passant d'un pH 5,8 à un pH=4 (Fig. 6.16 a)), le temps de séparation des phases passe d'environ 10 minutes à moins de 5 minutes avec un taux de séparation des phases de 1,3 mm/min, la déstabilisation de la suspension est plus conséquente, l'agglomération des particules devient donc importante.

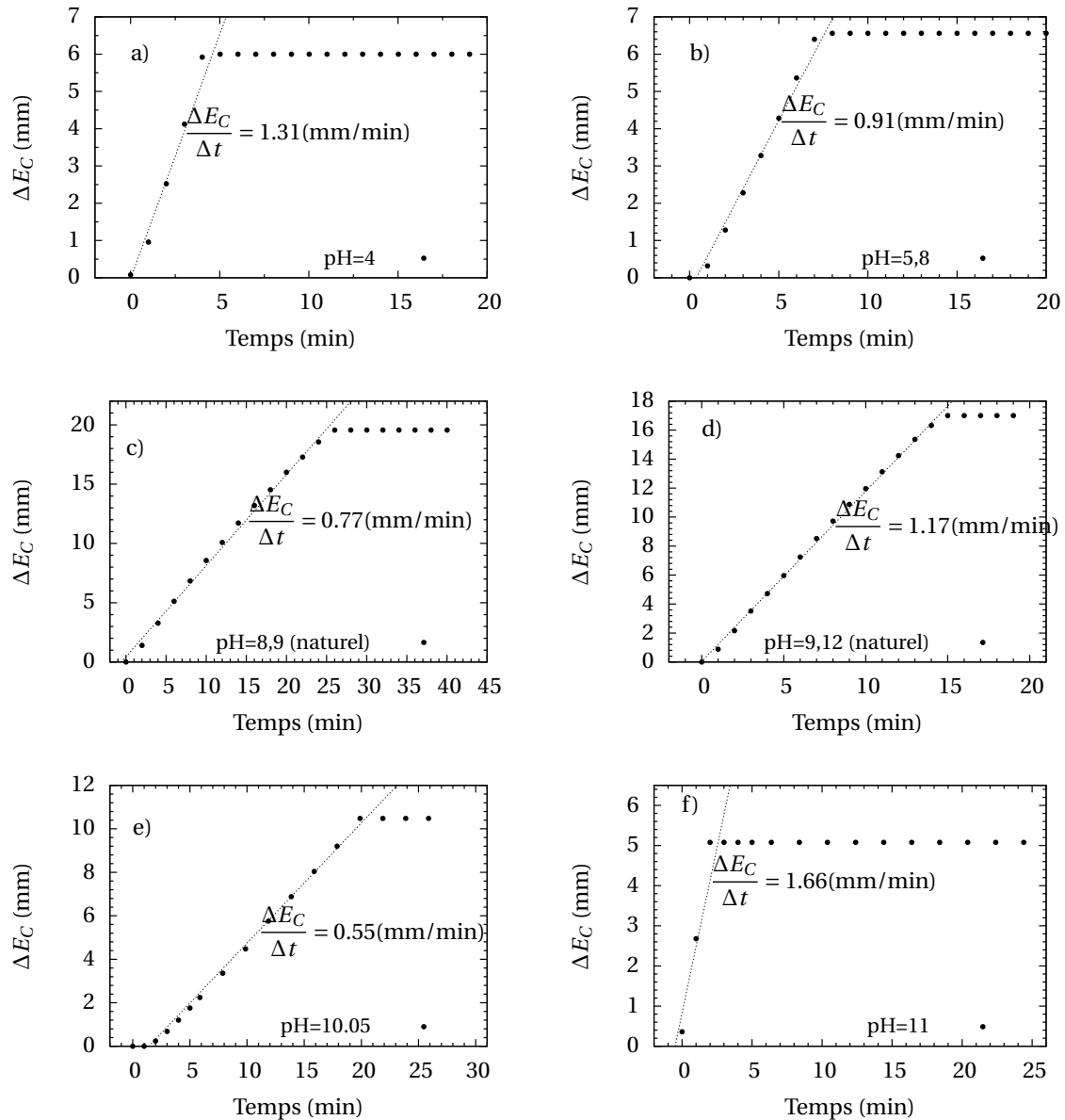


Figure 6.16 – Effet du pH de la suspension sur l'évolution du taux de clarification de la suspension de microbilles de verre d'une concentration massique en particules de 0,1% pour un seuil de transmission de 7%.

En considérant cette fois la suspension de la figure 6.16 d) qui correspond également à une suspension initiale³ à pH=9,5 dans laquelle nous ajouterons progressivement une base (NaOH) afin d'augmenter le pH. A l'état naturel, la suspension est basique, plus basique que la suspension initiale précédente. Dans ces conditions, le temps nécessaire à la séparation des phases est de 15 minutes et le taux de séparation des phases correspondant est de 1,2 mm/min. L'ajout de NaOH permet de fabriquer la suspension de la figure 6.16 e) qui est à pH 10,05, le taux de séparation des phases diminue (0,55 mm/min) et le temps de cette même séparation augmente (20 minutes), cette augmentation traduit une stabilisation de la suspension à ce pH. Enfin, en continuant à ajouter du NaOH, nous obtenons la suspension

3. Cette suspension a été préparée dans les mêmes conditions que la suspension initiale utilisée pour balayer les pH acides.

de la figure 6.16 f) dans laquelle nous observons une accélération du taux de séparation des phases (1,77 mm/min), le temps de cette séparation est très court (2 minutes) soit une séparation quasi-instantanée.

Ces résultats montrent que les suspensions des microbilles de verre sont stables et dispersées pour des pH compris entre 4 et 10,05 ($4,0 < \text{pH} < 10,05$) et fortement agglomérées donc instables pour des $\text{pH} \leq 4$ et $\text{pH} \geq 11$. Ces résultats sont en accord avec les mesures des mobilités électrophorétiques et des conductivités présentés figures 6.7 et 6.8 de la section 6.4 dans laquelle nous avons montré l'existence d'un palier iso-électrique entre ($4,0 < \text{pH} < 10,05$), une augmentation de la conductivité en deçà du pH 4 et à partir du pH 10 et une diminution de la mobilité électrophorétique aux mêmes pH.

Le tableau 6.6 résume les valeurs des vitesses moyennes de sédimentation et de la taille moyenne des particules en suspension dans les conditions physico-chimiques variables.

Tableau 6.6 – *Tableau récapitulatif des valeurs de cinétique de sédimentation et des caractéristiques physico-chimiques pour des suspensions de micro-billes de verre à différents pH.*

pH (-)	4	5,8	8,9	9,5	10,05	11
μ_e ($\mu\text{m cm/Vs}$)	-2,97	-4,14	-4,44	-5,60	-5,92	-5,82
ζ (mV)	-37,87	-52,80	-56,60	-71,33	-75,53	-74,23
σ (S/m)	0,198	0,195	0,005	0,008	0,016	0,22
I (mM)	4,65	4,58	–	–	0,65	8,75
κ^{-1} (nm)	4,51	4,54	–	–	12,08	3,29
$\Delta E_C / \Delta t$ (mm/min)	1,31	0,91	0,77	1,17	0,55	1,66
d (μm)	5,17	4,31	3,96	4,88	3,35	5,82

On voit que le diamètre moyen des particules en suspension est étroitement relié à la vitesse de sédimentation et au pH de la suspension. Les particules les plus grosses sont obtenues à $\text{pH}=11$ pour les pH basiques et à $\text{pH}=4$ pour les pH acides. Le diamètre moyen est respectivement de $5,82\mu\text{m}$ et $5,17\mu\text{m}$. La vitesse de sédimentation, le diamètre moyen des particules en suspension évoluent dans le même sens que la conductivité ionique, la force ionique et l'épaisseur de double couche. En effet, pour ces mêmes valeurs de pH nous avons constaté une augmentation de la conductivité et la force ionique et une compression de l'épaisseur de la double couche ionique. Par ailleurs, les analyses granulométriques réalisées sur la poudre de billes de verre avec un granulomètre laser (Fig. 6.3a) montrent que la distribution granulométrique initiale est mono-modale avec un diamètre modal égal à $3,36\mu\text{m}$ et un diamètre moyen égal à $3,08\mu\text{m}$. Ces deux valeurs sont inférieures au diamètre moyen des particules estimé avec la théorie de Stokes aux pH 4 et 11, ce qui montre clairement que les diamètres moyens estimés ne sont pas ceux des particules élémentaires mais des agglomérats. D'autre part, dans les suspensions initiales de microbilles de verre, le diamètre moyen des particules et leur vitesse moyenne de sédimentation (à pH basiques 8,9 et 9,5) sont relativement élevées notamment à $\text{pH}=9,5$ où $\langle d \rangle = 4,88$, traduisant une agglomération initiale de la poudre et venant corroborer les observations MEB présentées figure 6.6.

La figure 6.17 montre l'influence du pH pour un seuil de transmission de 3% sur l'évolution au cours du temps de l'épaisseur absolue en transmission pour les suspensions formées avec le filler siliceux Sikron C800.

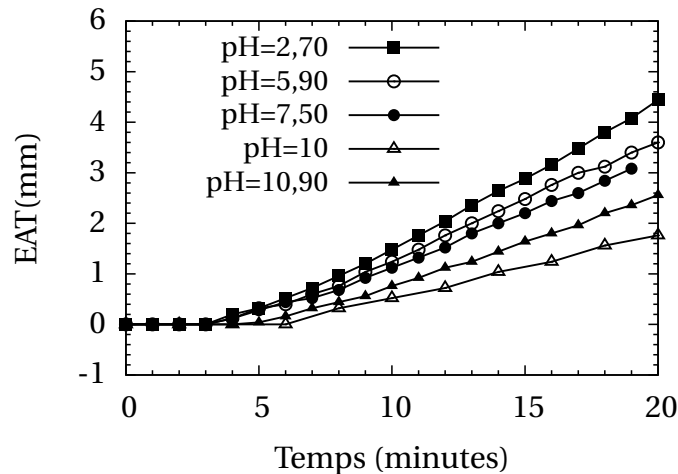


Figure 6.17 – Effet du pH sur l'évolution temporelle du front de sédimentation pour la suspension de filler siliceux (Sikron C800) avec une concentration massique en particules de 0,1% pour un pourcentage de transmission de 3%.

Cette figure montre qu'indépendamment du pH de la suspension pour un seuil de transmission donné, la cinétique de séparation des phases à travers l'épaisseur absolue en transmission est composée de deux étapes bien distinctes. La première étape qui peut être qualifiée de repos, correspond à un maintien des particules en suspension sans aucune migration des particules, la séparation des phases ne semble pas encore commencée. La seconde étape est celle de la migration des particules vers la partie inférieure de la colonne de sédimentation. Ce temps de repos est suivi d'une étape de migration des particules qui indique un amorçage puis une augmentation de la séparation des phases sur une période assez longue (jusqu'à 20 minutes). On note une absence d'état d'équilibre par rapport aux suspensions de microbilles de verre, la différence pourrait provenir de la différence de taille des particules dans les deux poudres. En effet, la poudre composée de filler siliceux (Sikron C800) est plus fine (sub-micronique) que celle composée de microbilles de verre comme nous l'avons précisé dans la section 6.3. Cette finesse explique la sédimentation très lente qui est observée pour cette poudre par rapport à la poudre de verre comme le confirme les profils de transmission de figure 6.13.

A partir de la figure 6.17, on peut également observer l'effet du pH de la suspension sur l'évolution au cours du temps du front de sédimentation. Dès l'amorçage de la sédimentation, on peut voir que pour les pH acides, l'épaisseur absolue de transmission (EAT) augmente avec la diminution du pH. Tandis que pour les pH basiques, l'épaisseur absolue de transmission est plus faible à pH=10 qu'à pH=11. Ce décalage observé sur la figure 6.17 suggère une dépendance de la vitesse de sédimentation avec le pH que nous proposons de mettre en lumière en examinant la partie linéaire et en excluant les 5 premières minutes où la séparation des phases ne s'est pas encore amorcée. Comme pour les suspensions de billes de verre, il suffit de déterminer la pente de chacune des courbes de la figure 6.17 pour obtenir la vitesse de sédimentation associée à chaque pH dans la gamme étudiée.

Les vitesses de sédimentation obtenues en fonction du pH de la suspension sont regroupées dans le tableau 6.7. On peut voir que pour les trois pH acides, la vitesse de sédimentation des particules augmente avec la diminution du pH de la suspension et par conséquent on obtient à partir de la loi de Stokes, une taille des particules en suspension qui augmente avec la

diminution du pH. Le diamètre des particules varie de $1,95\mu\text{m}$ pour $\text{pH}=7,5$ à $2,26\mu\text{m}$ pour $\text{pH}=2,7$. Ce résultat semble suggérer une formation d'agglomérats. En effet, nos mesures de mobilité et les données bibliographiques ont montré que le PIE (Point Iso-Électrique) pour le filler Sikron C800 se situe aux alentours du $\text{pH}=2$ (Fig. 6.7). Or, il est bien connu que l'agglomération est importante pour les valeurs de pH proche du PIE. Pour les pH basiques, la vitesse de sédimentation et le diamètre moyen des particules en suspension augmentent légèrement avec le pH de la suspension. Toutefois, le diamètre moyen est de $1,52\mu\text{m}$ pour $\text{pH}=10$ et de $1,77\mu\text{m}$ pour $\text{pH}=11$ qui demeure très proche du diamètre médian et légèrement supérieurs à $D_{90} = 1\mu\text{m}$ de la distribution granulométrique initiale (Fig. 6.3b)). Comparativement aux suspensions de billes de verre, le pH semble avoir une influence moins marquée sur la cinétique de sédimentation des suspensions formées à partir du filler siliceux Sikron C800 pour la gamme des pH examinés dans ce document et pour les temps d'analyse employés dans nos études.

Tableau 6.7 – Tableau récapitulatif des valeurs de cinétique de sédimentation pour des suspensions de filler siliceux Sikron C800 à différents pH.

pH (-)	2,7	5,9	7,5	10	10,9
$\Delta E_C / \Delta t$ (mm/min)	0,276	0,230	0,205	0,125	0,169
d(μm)	2,26	2,06	1,95	1,52	1,77

Le taux de séparation des phases dépend donc de la force ionique et de l'épaisseur de la double couche. En effet, au dessus d'une force ionique de 1 mM, le taux de séparation de phases augmente avec la force ionique de la solution, ce qui peut expliquer une déstabilisation de la suspension. La faible force ionique ($I < 1 \text{ mM}$) conduit à une séparation de phase très lente. D'autre part, la diminution de l'épaisseur de la double couche ionique ou sa compression accélère la séparation des phases, cette vitesse de séparation des phases est la conséquence de la formation des agglomérats. En effet, la compression de la double couche diffuse engendre la diminution de la portée des forces électrostatiques favorisant ainsi les forces d'attractions responsables de l'agglomération des particules. En l'absence d'électrolytes, l'épaisseur de la double couche est suffisamment grande ($\kappa^{-1} > 17 \text{ nm}$) pour maintenir les particules à une distance les empêchant de s'approcher, les suspensions semblent stables ce qui se traduit par une décroissance du taux de séparation des phases. L'augmentation de la force ionique induit une séparation de phase plus rapide. En outre, en considérant les forces ioniques les plus élevées, on remarque que la séparation des phases se fait dès les premiers instants, aux forces ioniques plus faibles, la séparation des phases est plus lente.

6.4.7 Cinétique de clarification du surnageant

Une fois l'interface stabilisée, le surnageant peut rester opaque s'ils contiennent encore des particules colloïdales encore en suspension. Le temps requis pour qu'il devienne limpide, appelé temps de clarification, a été défini comme le temps nécessaire pour atteindre la valeur maximale du flux de transmission qui ne varie plus au cours du temps [360].

A partir des profils du flux de transmission, nous concentrons notre attention sur l'étude des cinétiques de clarification des suspensions minérales pour ce faire, nous nous plaçons dans la partie supérieure de la colonne de suspension (le surnageant). La figure 6.18 montre les cinétiques de clarification des suspensions de microbilles de verre à différents pH. En prenant comme référence le temps de clarification de la suspension initiale naturellement basique

(pH=8,9) qui semble relativement stable, nous observons que le temps de clarification diminue avec le pH, signe d'une formation d'agglomérats. De la même manière, une agglomération est observée pour les pH 11 et 11,15 car la clarification est quasi-immédiate alors que ce temps augmente à pH 10, ce qui laisse supposer une stabilisation de la suspension. Ces résultats confirment ceux obtenus en suivant les cinétiques d'Épaisseur Absolue en Transmission (EAT) que nous avons également notées ΔE_C .

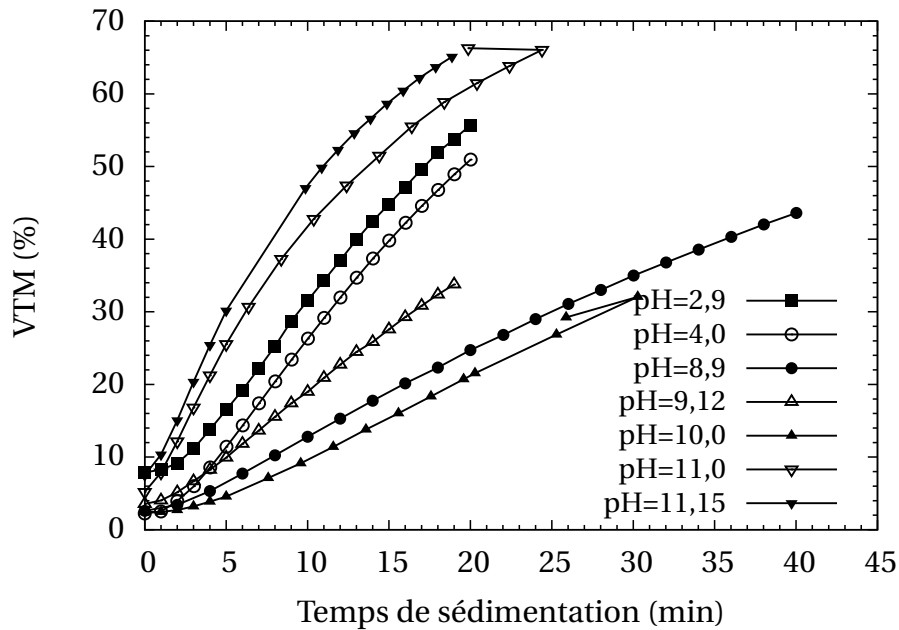


Figure 6.18 – Étude des cinétiques de clarification de la suspension de microbilles de verre : Valeur Moyenne en Transmission (VMT) en fonction du temps de sédimentation pour différents pH de la suspension.

La figure 6.19 montre les cinétiques de clarification des suspensions de filler siliceux à différents pH.

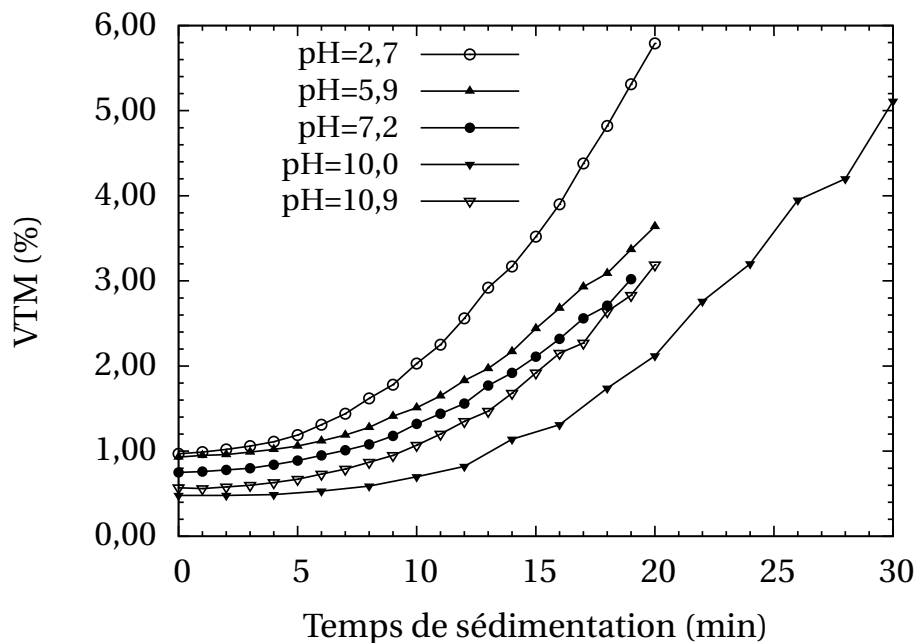


Figure 6.19 – Étude des cinétiques de clarification de la suspension de filler siliceux Sikron C800 : Valeur Moyenne en Transmission (VMT) en fonction du temps de sédimentation pour différents pH de la suspension.

Les cinétiques pour le filler siliceux Sikron C800 sont très différentes de celle des microbilles de verre. En effet, alors que pour les suspensions de microbilles de verre on note une migration quasi-instantanée des particules, ici, la cinétique de sédimentation se fait en deux étapes, nous n'observons pas de migration des particules pendant une durée d'au moins 5 minutes, la séparation des phases ne semble pas encore commencée. Ensuite une migration de particules a lieu pendant un temps plus important que celui de la phase de repos. La suspension initiale est à pH 7,2 et concernant le taux de clarification, les mêmes tendances sont observées que pour cas des suspensions de microbilles de verre, cependant le temps mis pour la clarification du surnageant sont différents.

La figure 6.20 montre l'évolution du taux de clarification en fonction du pH, pour les suspensions de microbilles de verre (Spherglass 7010) et les suspensions de filler siliceux C800. Les taux de clarification sont mesurés dans le surnageant en déterminant la pente de chacune des courbes de cinétiques tracées sur les figures 6.18 et 6.19. On observe une augmentation du taux de clarification pour les pH >10 et pH <6 pour les suspensions de billes de verre. Les plus fines particules de microbilles de verre forment alors des agglomérats dus à une diminution des forces électrostatiques de répulsion. La taille moyenne des flocs estimée à partir de la loi de Stokes donne $\langle d \rangle = 5,17 \mu\text{m}$ à pH=4 et $\langle d \rangle = 5,82 \mu\text{m}$ à pH=11. En effet, le tableau récapitulatif 6.6 montre qu'à pH=4 on a une diminution de la mobilité des particules ($|\zeta| = 37,80\text{mV}$), une augmentation de la conductivité des ions, signe d'une augmentation de la force ionique et donc une diminution de l'épaisseur de la double couche ionique (κ^{-1}).

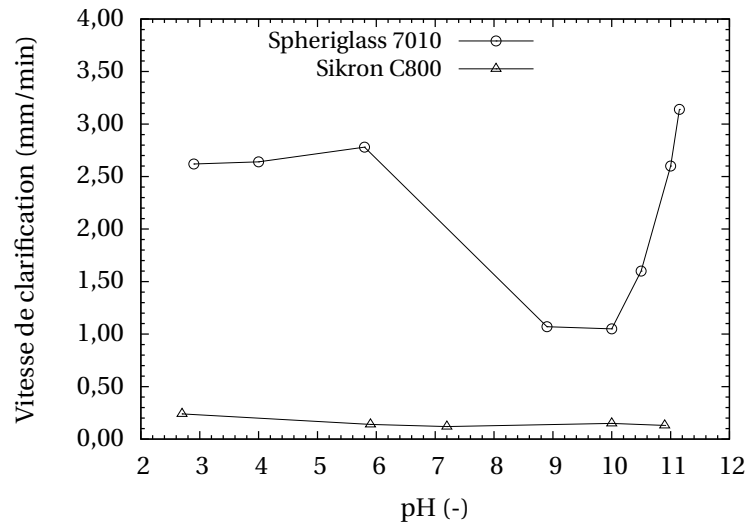


Figure 6.20 – Évolution de la vitesse moyenne de clarification du surnageant en fonction du pH de la suspension.

Ces valeurs de mobilité ou de potentiel ζ confirment la diminution des forces de répulsion électrostatique. Dans ces conditions, l'agglomération constatée est due aux forces attractives de van der Waals. Comme nous l'avons déjà évoqué, proche du PIE, l'agglomération des particules primaires est importante en raison de la charge de surface qui s'annule. En revanche, à pH=11, le potentiel ζ ($|\zeta| = 74,23\text{mV}$) et la conductivité ionique ($\sigma = 0,22\text{S/m}$) sont très élevées, suggérant une capacité des forces de répulsion électrostatique à maintenir les particules éloignées. Or, on s'aperçoit que la force ionique est très élevée ($I = 12,08\text{mM}$) et l'épaisseur de la double couche comprimée ($\kappa^{-1} = 3,29\text{nm}$), par conséquent, la charge de surface est écrantée par les ions et les forces de répulsion de la double couche qui entoure les particules sont également écrantées. La barrière énergétique ne suffit plus à endiguer l'agglomération, d'où l'agglomération des particules élémentaires induite par la prédominance des forces attractives de van der Waals. Pour des pH intermédiaires ($6 < \text{pH} < 11$), la force ionique est faible, le potentiel ζ élevé, la conductivité ionique faible et les suspensions semblent relativement plus stables. Ce type de comportement a déjà été obtenu pour d'autres systèmes (suspensions de Silice [38, 348], d'Alumine [359]).

Bongono et al. [361] ont par exemple constaté une augmentation de la taille moyenne des agglomérats et de la mobilité électrophorétique des particules pour $\text{pH} < 5$ et $\text{pH} > 10$. Pour le filler siliceux le taux de clarification varie peu avec cependant une agglomération des fines particules du filler siliceux plus favorable aux pH très acides ($\text{pH} \sim 3$) et très basiques ($\text{pH} \sim 11$). En effet, comme le montrent les données résumées dans le tableau 6.4, l'épaisseur de la double couche est grande, elle varie de 7 à 57nm pour ($3 < \text{pH} < 11$), suffisante pour maintenir les particules éloignées. D'autre part, de faibles valeurs de conductivité ioniques ont été mesurées. La force ionique et la conductivité ionique augmentent et l'épaisseur de la double couche diminue aux $\text{pH} \sim 3$ et $\text{pH} \sim 11$ et l'agglomération commence à devenir visible. Comme dans le cas de la poudre de billes de verre, à $\text{pH} \sim 3$ l'agglomération naissante vient essentiellement du potentiel de surface des particules qui est plus petite ($|\zeta| = 31,23\text{mV}$) par rapprochement du pH et du PIE et à $\text{pH} \sim 11$, l'agglomération est le résultat de l'augmentation de la force ionique de la suspension qui entraîne une diminution de la longueur de Debye-Hückel ($\kappa^{-1} = 3,73\text{nm}$) puisque le potentiel ζ reste relativement élevé ($|\zeta| = 79,07\text{mV}$). Entre les deux poudres, le filler siliceux Sikron C800 est plus stable comparativement à la

poudre de billes de verre où l'agglomération est fortement visible. La moins grande stabilité des billes de verre vient également sans doute de la dimension plus importante des particules primaires, indépendamment de l'agglomération. En effet, les plus grosses particules sédimentent plus vite et par conséquent la clarification du surnageant sera plus rapide.

Nous avons pu estimer la taille des particules et des agglomérats en suspension à partir de la théorie de Stokes. Pour approfondir la caractérisation de la taille des particules en suspension, les échantillons ont été passés au granulomètre laser pour y être analysés en parallèle des analyses de Zétamétrie et Turbiscan. Les analyses approfondies de la taille des particules en suspension ne sont réalisées que sur les suspensions formées à partir de la poudre de billes de verre car elles ont montré leur capacité à s'agglomérer aux pH caractéristiques. Les résultats sont présentés dans la section 6.4.8.

6.4.8 Détermination de la taille des particules en suspension par granulométrie laser

Avant de discuter des résultats, nous rappelons la composition des suspensions. La suspension à pH=8,9 a été simplement dispersée dans de l'eau déminéralisée sans ajout de sel ni de dispersant, il s'agit d'une suspension naturellement basique. La suspension notée « dispersée » a été préparée dans les mêmes conditions que la suspension naturelle (à pH=8,9) avec cette fois l'ajout d'un dispersant de type hexamétophosphate dont le principal objectif est la dispersion complète de la suspension afin d'accéder aux dimensions primaires des particules par comparaison à celles des agglomérats formés. Le pH de la suspension contenant de l'hexamétophosphate n'a pas été mesuré. La suspension à pH=4 a elle aussi été préparée dans les mêmes conditions que la suspension à pH=8,9 avec en plus l'ajout d'un acide HCl. Quant à la dernière suspension, à pH=11, une base NaOH a été ajoutée. Chacune des suspensions a été agitée pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique, on suppose ici que ce temps est suffisant pour mouiller toutes les particules et garantir l'homogénéité du mélange.

Le tableau 6.8 montre la variation des tailles caractéristiques (D_{10} , D_{25} , D_{50} , D_{75} et D_{90}) des particules en suspension à différents pH.

Tableau 6.8 – Tailles caractéristiques des particules en suspension - Effet du pH de la suspension sur l'agglomération des particules de la poudre de billes de verre.

Diamètre (μm)	pH=4	pH=8,9	pH=11	Dispersée
10	2,55	2,57	3,18	2,07
25	3,17	3,12	5,30	2,54
50	4,71	4,33	129,50	3,26
75	97,94	6,34	350,20	4,27
90	261,71	8,06	559,74	5,57

La figure 6.21 présente la distribution de la taille des particules obtenue par granulométrie laser (voir section 6.2.1) pour des suspensions de Spheriglass 7010 obtenues à différents pH. La suspension initiale (avec ajout d'un dispersant) est monomodale alors que celle qui a été simplement homogénéisée sans ajout d'additif ni de dispersant (pH=8,9) présente une distribution bimodale, une population de particules s'est agglomérée mais la taille de ces agglomérats reste modérée (le diamètre médian vaut $4,33\mu\text{m}$). Ce diamètre des floccs est proche du

diamètre mesurée précédemment au Turbiscan ($d = 3,96\mu\text{m}$) pour le même pH. L'agglomération se traduit par le décalage de la courbe granulométrique initiale (dans les conditions complètement dispersées) vers les dimensions plus élevées. Les suspensions aux pH 4 et 11 sont fortement agglomérées, la distribution de la taille des agglomérats est bimodale.

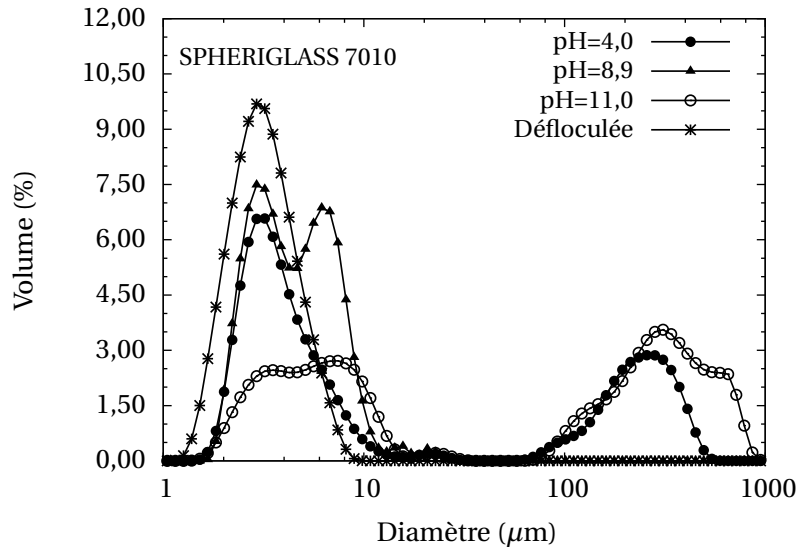


Figure 6.21 – Distribution de la taille des particules dans les suspensions de microbilles de verre aux pH naturels avec et sans dispersant et aux pH acide ($\text{pH}=4,0$) et basique ($\text{pH}=11,0$).

Les agglomérats obtenus à pH 11 sont plus gros que ceux obtenus à pH 4, il y a une forte cohésion due aux forces attractives de van der Waals. En effet, ces observations sont en concordance avec les propriétés électrocinétiques et l'évolution des cinétiques de sédimentation déterminées dans les sections précédentes, respectivement à l'aide du Zétasizer et de l'analyser optique (Turbiscan MA 2000). A pH 11, la conductivité ionique est très forte ($2,18\text{ mS/cm}$), la force ionique est égale à $8,75\text{ mM}$ et l'épaisseur de la double couche est égale à $3,28\text{ nm}$ tandis qu'à pH 4, la conductivité ionique et la force ionique sont plus faibles mais l'épaisseur de la double couche plus importante. Les forces de répulsion électrostatiques sont plus importantes à pH 4 et inversement l'attraction est plus importante à pH 11 car la forte compression de la double couche entraîne l'écrantage des forces électrostatiques et favorise les forces attractives de Van der Waals. De même, les vitesses de sédimentation mesurées avec le Turbiscan ont montré que les suspensions à $\text{pH}=11$ sédimentent plus vite (vitesse moyenne de sédimentation de $27,77\mu\text{m/s}$) que les suspensions à $\text{pH}=4$ (vitesse moyenne de sédimentation de $21,83\mu\text{m/s}$), soit une différence de vitesse d'environ 27%. De plus, bien que le diamètre moyen des agglomérats estimé à partir de la loi de Stokes soit plus faible que le diamètre moyen obtenu par granulométrie laser, les deux évoluent dans le même sens. Le diamètre médian des particules déterminé avec le granulomètre laser est égal à $4,71\mu\text{m}$ à $\text{pH}=4$ et égal à $129,5\mu\text{m}$ à $\text{pH}=11$, soit des agglomérats 28 fois plus gros (Tab. 6.8). Les raisons de cet écart n'ont toutefois pas pu être identifiées.

6.5 Bilan

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la caractérisation physico-chimique des particules de microbilles de verre et du filler siliceux par zétamétrie, à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS. Les résultats ont montré que, pour ces deux matériaux, les particules sont

chargées négativement et que la valeur absolue de la charge de surface (potentiel ζ) croît avec le pH pour la gamme des pH étudiés. Il n'a pas été possible de déterminer précisément le PIE de ces matériaux dans les suspensions contenant soit de l'acide HCl ou de la soude (NaOH), cependant on peut considérer que leur PIE se situe à un pH < 2 puisque la mobilité électrophorétique ou le potentiel ζ diminuent avec le pH. Par contre les variations de mobilité en fonction du pH ont clairement été mises en évidence et ont pu être comparées aux autres caractéristiques granulaires et à la stabilité des milieux étudiés. Nous avons de ce fait montré l'existence d'un pallier iso-électrique dans la zone des pH compris entre 4 et 10 et une augmentation de la conductivité ionique en deçà du pH 4 et au dessus du pH 10. La concentration ionique des suspensions a été évaluée à partir de la connaissance de la conductivité ionique en utilisant la loi de Kohlrausch. La force ionique et l'épaisseur de la double couche ont par ailleurs été déterminées. Une relation linéaire a été obtenue entre la force ionique de la suspension et la conductivité.

Nous avons par la suite étudié l'influence des conditions physico-chimiques sur la cinétique de sédimentation et sur celle de clarification à l'aide d'un analyseur optique (Le Turbiscan MA 2000), à partir des profils d'intensité du flux transmis, en suivant l'épaisseur de la phase formée et de sa clarification en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la force ionique provoque une réduction du temps requis pour la sédimentation des suspensions. Nous avons vu que les suspensions de microbilles de verre sont fortement agglomérées pour les pH 4 et pH 11 et que la séparation des phases est instantanée, elle se fait dans les cinq premières minutes au maximum, tandis que pour les pH compris entre 4 et 10, la séparation des phases a lieu environ au dessus des quinze premières minutes d'analyse. Deux origines d'agglomération ont été identifiées : la première origine d'agglomération est due à l'augmentation de la force ionique de la suspension, donc de la diminution de la longueur de Debye-Hückel (épaisseur de la double couche), c'est le cas pour des suspensions à pH=11. La deuxième origine est la diminution du potentiel de surface des particules, par rapprochement du pH et du PIE, c'est le cas pour des suspensions à pH=4. Les résultats que nous avons précédemment obtenus par simulations en étudiant l'effet du contexte physico-chimique ont conduit à des observations similaires.

Les cinétiques de sédimentation ont montré que la sédimentation individuelle des particules était l'unique mode de sédimentation, prévisible compte tenu des concentrations en solide étudiées dans la thèse. De ce fait, à partir des vitesses moyennes de sédimentation mesurées au Turbiscan et de la loi de Stokes, nous avons pu estimer le diamètre moyen des particules en suspension qui s'est révélé supérieur au diamètre moyen des particules dans les suspensions initiales dispersées avec de l'hexamétaphosphate. Par conséquent, le diamètre moyen mesuré est donc celui des agglomérats et non celui des particules élémentaires. Ainsi, le diamètre moyen des agglomérats dans les suspensions à pH=11 s'est avéré supérieur au diamètre moyen des agglomérats à pH=4.

Enfin, nous avons caractérisé par granulométrie laser, les propriétés granulaires des particules en suspension (taille des particules et des agglomérats) à différents pH pour des suspensions de billes de verre (Spheriglass 7010) puis comparé ces résultats avec ceux obtenus à partir des techniques précédemment évoquées. De cette manière, une concordance a été trouvée entre les différentes techniques optiques et nous avons confirmé l'agglomération des particules supracolloïdales en suspension aux pH 4 et 11 pour les suspensions de billes de verre. L'utilisation conjointe et simultanée des différentes techniques optiques d'analyse a permis d'apporter des réponses sur le rôle des conditions physico-chimiques sur la stabilité et l'agglomération des matériaux minéraux étudiés dans ce manuscrit.



Conclusion générale

Ce travail visait à développer une modélisation de la microstructure des agglomérats de fines particules soumis à un écoulement simplement cisailé. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi la méthode des éléments discrets, dite des sphères moles qui autorise de ce fait un léger chevauchement des particules lorsqu'elles rentrent en contact. Cette méthode discrète s'est avérée apte à décrire la nature discrète des agglomérats. Le modèle développé prend en compte trois types de forces : les forces physico-chimiques (van der Waals et électrostatiques) qui sont traitées dans le cadre de la théorie DLVO, les forces hydrodynamiques qui ont été résolues par une approximation de drainage libre, les forces de contact ont été décrites par un modèle élasto-visco-plastique parfait. Enfin, le modèle intègre aussi les forces volumiques dues essentiellement au poids déjaugé des particules. Une fois le modèle implémenté dans le code, il a été validé à partir de simulations d'empilements de sphères monodisperses de tailles variables. Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence le rôle des forces de surface de van der Waals sur la compacité des empilements granulaires. En effet, en présence des forces de van der Waals, nous avons obtenu une décroissance de la compacité avec la taille des particules, pour des particules de diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$ (au delà, l'influence des forces de van der Waals peut-être négligée). La raison principale de ce résultat est la formation de structures poreuses laissant de ce fait des vides qui nous n'ont pas pu être comblés, d'où la diminution de la compacité.

Des simulations de la fragmentation et de la restructuration d'un agglomérat initial ont ensuite été réalisées. L'intérêt de travailler avec un unique agglomérat isolé dans une suspension diluée est de pouvoir isoler puis caractériser les agglomérats produits au cours du cisaillement. Avant de les soumettre au cisaillement, les agglomérats mère doivent d'abord être générés puis caractérisés afin de connaître leur structure initiale. Nous avons implémenté l'algorithme Cluster-Cluster Aggregation qui nous a permis de construire des agglomérats virtuels ayant une structure initiale lâche. Les agglomérats mère possèdent tous une dimension fractale proche de 1,80. L'agglomérat positionné au centre de la cellule de cisaillement est soumis à un taux de cisaillement constant. Nous avons ensuite étudié la cinétique de fragmentation des agglomérats sous cisaillement et caractérisé leur structure à l'équilibre. Les simulations ont été divisées en deux parties selon la taille des particules primaires et leur polydispersité dans les agglomérats mère. Nous avons de ce fait, une étude détaillée des agglomérats de particules primaires mono-disperses puis une autre sur les agglomérats des particules poly-disperses.

La cinétique d'évolution de la taille caractéristique des agglomérats (nombre moyen de particules par flocc, rayon de giration) et de leur structure à partir de leur dimension fractale a tout d'abord été étudiée. L'évolution de la microstructure en fonction du temps adimensionnel, $\dot{\gamma}t$ a montré que, sous l'effet d'un écoulement simplement cisailé, les agglomérats mère se déforment sans changement notable de leur structure avant de se fragmenter aux alentours d'une unité de temps caractéristique de cisaillement. Dans la phase de fragmentation caractérisée par la diminution du nombre moyen de particules par flocc, les floccs

présentent une structure lâche traduite par la formation de flocs en forme de chaînes de particules pour lesquels la dimension fractale avoisine la valeur unité. Une dizaine de temps adimensionnel permet d'atteindre la taille limite des flocs suite à un équilibre entre les forces de traînée hydrodynamique et forces adhésives. Les forces tangentielles et de la rotation des flocs dans le champ d'écoulement conduisent à une restructuration que nous avons mis en évidence avec l'évolution du nombre de coordination moyen et de la dimension fractale des flocs, entraînant ainsi une densification de la structure des flocs jusqu'à atteindre une structure d'équilibre. Une centaine de temps adimensionnel s'est avérée suffisante pour atteindre cet état stationnaire. Les effets de la contrainte de cisaillement hydrodynamique et de la taille des agglomérats mère sur la cinétique de fragmentation ont été examinés. Nous avons montré une dépendance du temps de fragmentation des agglomérats mère à leur taille et à la contrainte de cisaillement appliquée. Les agglomérats mère de grande taille se fragmentent plus rapidement que les agglomérats mère de petite taille. Une décroissance en loi de puissance entre le temps de fragmentation des agglomérats mère et la contrainte de cisaillement appliquée a été trouvée. Ensuite, les agglomérats mère de morphologie similaire, de taille variable, formés à partir d'une population de particules monodisperses de diamètre croissant ont été étudiés. Cette étude a montré une dépendance du temps de fragmentation, du taux de fragmentation, du rapport de forces, de la taille caractéristique des flocs et de la coordinence moyenne à la taille des particules primaires.

À l'état stationnaire, nous avons réalisé une analyse détaillée de la microstructure des flocs. Deux lois d'échelles universelles ont permis d'étudier l'évolution de la taille caractéristique des flocs en réponse à une sollicitation hydrodynamique. Le nombre moyen de particules par floc et le rayon de giration moyen des flocs décroissent en loi de puissance avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement. Les pentes données par ces deux lois d'échelles permettent respectivement de renseigner sur le mode de fragmentation des agglomérats et de classer les agglomérats en fonction de leur rigidité. Nous avons ainsi montré que les flocs obtenus à l'équilibre sont plutôt rigides pour l'ensemble de nos simulations. La dimension fractale moyenne des flocs à l'équilibre a été évaluée à $2,03 \pm 0,02$ pour l'ensemble des simulations. Cette valeur a été obtenue par trois méthodes différentes. La taille des flocs suit une distribution gaussienne qui est indépendante de la taille des agglomérats mère mais dont le diamètre modal diminue avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement. Toutefois, ce diamètre modal reste du même ordre de grandeur.

L'étude des agglomérats mère de morphologie similaire, de taille variable, formés à partir d'une population de particules monodisperses de diamètre croissant a montré que les suspensions pour lesquelles le nombre de fragmentation est constant, conduisent au même comportement physique (même cinétique et même comportement à l'équilibre). De ce fait, une évaluation plus juste de l'influence de la taille des particules, du gradient de vitesses et de la force maximale de cohésion (intégrant la nature minéralogique des particules et la composition de la solution interstitielle) a pu être établie en contrôlant les paramètres souhaités grâce au nombre de fragmentation.

Après avoir caractérisé la structure et la taille des flocs, la compacité des flocs a été estimée par trois méthodes différentes (sphère et cube enveloppant, méthode du cube enveloppant digitalisé). Nous avons montré qu'une augmentation du taux de fragmentation des agglomérats mère conduit à une dispersion de la suspension et à une augmentation de la compacité. L'augmentation de la compacité est liée à la structure et à la taille des flocs. Lorsque le nombre moyen de particules primaires, le rayon de giration moyen et la compacité des flocs sont mises à l'échelle avec le nombre adimensionnel G , nous avons montré que les données s'alignent autour d'une courbe maîtresse. La taille moyenne caractéristique des flocs

(nombre moyen de particules et rayon de giration moyen) décroît avec l'augmentation du nombre de fragmentation, alors que la compacité augmente.

Notre étude a ensuite porté sur des milieux polydispersés contrôlés à l'aide de deux principaux paramètres à savoir, l'étendue granulaire (rapport de taille $\beta = R_{\max}/R_{\min}$) et la proportion volumique de chacune des classes granulaires qui compose l'agglomérat mère. Nous avons étudié ces agglomérats en régime stationnaire en nous intéressant aux floccs produits à l'équilibre après cisaillement hydrodynamique. Nous avons débuté l'analyse stationnaire par une étude des agglomérats de particules bi-dispersées pour lesquels nous avons étudié l'influence de la taille des agglomérats mère, du rapport de tailles β et de la proportion volumique des constituants du mélange au sein des agglomérats mère. Nos simulations ont montré que la distribution de la taille des floccs était indépendante de la taille des agglomérats mère dans la limite de faibles nombres de Reynolds. La demande en eau induite par les floccs dépendent de l'étalement granulaire et de la distribution de la taille des floccs. Enfin, nous avons montré que la dimension fractale des floccs n'était que très peu perturbée par la taille des particules primaires, la composition du mélange et l'étalement granulaire. Nos simulations ont montré une augmentation de la taille moyenne caractéristique des floccs (rayon de giration moyen) avec le rapport de tailles. Le rayon de giration moyen des floccs, pondéré par rapport à la masse des floccs et la compacité augmentent avec l'étalement granulaire β . L'étalement granulaire modifie la distribution de la taille des floccs, qui a été trouvée hétérogène. Il y a un arrangement des particules à l'intérieur des floccs qui semble jouer un rôle important sur la taille des floccs et leur compacité. Pour un gradient de vitesses donné, la demande en eau engendrée par l'agglomération ne dépend pas que de la taille des particules primaires mais aussi de leur distribution initiale et de la distribution de la taille des floccs à l'équilibre. A proportion volumique constante, nous avons observé qu'en passant d'une suspension monodispersée ($\beta = 1$) à une suspension bi-dispersée avec un rapport de taille $\beta = 10$, la demande en eau avait diminué d'environ 44% et la compacité augmenté de 52%.

L'étude sur des mélanges binaires à proportion constante a montré une décroissance et une croissance en loi de puissance respectivement pour la demande en eau et la compacité moyenne des floccs avec le nombre adimensionnel G . Ces lois sont similaires à celles que nous avons obtenues pour les agglomérats de particules mono-dispersées. Pour une contrainte de cisaillement fixée, les données sur la compacité et la demande en eau s'alignent sur une droite de même pente. Nous avons attribué ces lois d'échelles de la compacité globale et de la demande en eau au caractère fractal des floccs obtenus à l'équilibre comme dans le cas monodispersés. Par ailleurs, G augmente avec β pour une contrainte de cisaillement et une proportion volumique données.

Les plus gros agglomérats ont été obtenus sur des agglomérats polydispersés de distributions gaussiennes indépendamment du rapport de tailles des particules primaires dans l'agglomérat mère, sans doute en raison d'un volume important de petites particules dans ces suspensions (nous rappelons ici que dans ces distributions gaussiennes, le rapport de tailles est au maximum égal à 8). Nous avons constaté que bon nombres de suspensions d'agglomérats tri-dispersés et bi-dispersés conduisaient à des floccs de taille moyenne similaire pour les mêmes rapport de tailles bien que les proportions des constituants soient différentes. En effet, les résultats que nous avons obtenus ont montré la possibilité de se ramener à des suspensions d'agglomérats bi-dispersés plutôt que de prendre en compte des mélanges ternaires qui se sont révélés difficile à caractériser. Les valeurs de compacité montrent que les mélanges ternaires conduisent à des valeurs de compacité moyenne plus élevées que pour les mélanges binaires ou les distributions gaussiennes.

L'étude numérique de certains facteurs nécessite la détermination de grandeurs ca-

ractéristiques des particules ou des suspensions. C'est le cas notamment pour l'influence du contexte physico-chimique en suspension, dont dépendent la force ionique et le potentiel zêta. Notre étude numérique est donc complétée par une étude expérimentale visant d'une part à étudier les variations du potentiel zêta en fonction du pH pour deux suspensions particulières (le filler siliceux Sikron C800 et la poudre de billes de verre (Sphériglass 7010)), puis à caractériser par des méthodes optiques l'état d'agglomération résultant. Ce travail expérimental est le fruit d'une collaboration entre deux Écoles Nationales Supérieures des Mines (Alès et Douai), particulièrement entre le Centre des Matériaux de Grande Diffusion des Mines d'Alès et le Département Génie-Civil & Environnemental des Mines Douai.

Ces deux matériaux ont été caractérisés, puis des suspensions diluées en milieux aqueux ont été formulées à partir de ces matériaux. À l'aide d'une combinaison des méthodes optiques d'analyses, nous avons étudié la sédimentation des particules au cours du temps. Les caractéristiques physico-chimiques des particules de microbilles de verre et du filler siliceux ont été déterminées par zétamétrie. Les résultats ont montré que, pour ces deux matériaux, les particules sont chargées négativement et que la valeur absolue de la charge de surface (potentiel ζ) croît avec le pH pour la gamme des pH étudiés. Il n'a pas été possible de déterminer précisément le PIE de ces matériaux dans les suspensions. Cependant on peut considérer que leur PIE se situe à un $\text{pH} < 2$ puisque la mobilité électrophorétique ou le potentiel ζ diminuent avec le pH. Par contre les variations de mobilité en fonction du pH ont clairement été mises en évidence et ont pu être comparées aux autres caractéristiques granulaires et à la stabilité des milieux étudiés. Nous avons de ce fait montré l'existence d'un pallier iso-électrique dans la zone des pH compris entre 4 et 10 et une augmentation de la conductivité ionique en deçà du pH 4 et au dessus du pH 10.

L'influence des conditions physico-chimiques sur la cinétique de sédimentation et sur celle de la clarification a été étudiée à l'aide d'un analyseur optique et par granulométrie laser. Nos résultats montrent que l'augmentation de la force ionique provoque une réduction du temps requis pour la sédimentation des suspensions. Nous avons vu que les suspensions de microbilles de verre sont fortement agglomérées pour les pH 4 et pH 11 et que la séparation des phases est quasi-instantanée, elle se fait dans les cinq premières minutes au maximum, tandis que pour les pH compris entre 4 et 10, la séparation des phases a lieu environ au dessus des quinze premières minutes d'analyse. Deux origines d'agglomérations ont été identifiées : la première origine d'agglomération est due à l'augmentation de la force ionique de la suspension, donc à la diminution de la longueur de Debye-Hückel, c'est le cas pour des suspensions à $\text{pH}=11$. La deuxième origine est la diminution de la charge de surface des particules, par rapprochement du pH et du PIE, c'est le cas pour des suspensions à $\text{pH}=4$. À partir des vitesses moyennes de sédimentation mesurées au Turbiscan et de la loi de Stokes, nous avons pu estimer le diamètre moyen des particules en suspension qui s'est révélé supérieur au diamètre moyen des particules primaires. Par conséquent, le diamètre moyen mesuré est celui des agglomérats et non celui des particules élémentaires. Ainsi, le diamètre moyen des agglomérats dans les suspensions à $\text{pH}=11$ s'est avéré supérieur au diamètre moyen des agglomérats à $\text{pH}=4$.



Perspectives

Ce travail a permis de répondre à des nombreuses questions notamment pour des suspensions diluées agglomérées dont les agglomérats sont composés de particules monodisperses et d'explorer le rôle de la polydispersité sur la microstructure des agglomérats. Toutefois, plusieurs points restent à investiguer afin de compléter les résultats obtenus.

A cours terme :

- ▶ L'analyse dimensionnelle menée dans le cas monodisperse a permis de restreindre le nombre de paramètres. En effet, la taille des particules, le gradient de vitesse et le contexte physico-chimique sont les principaux paramètres qui contrôlent l'agglomération, la fragmentation des agglomérats ainsi que leur restructuration. Il serait intéressant d'approfondir les expériences numériques pour comprendre le rôle joué par la composition de la solution interstitielle et de réaliser une comparaison rigoureuse avec le travail expérimental qui pourrait également être approfondi, en réalisant des essais sous-écoulement car certaines gammes d'analyseurs optiques (par exemple le Turbiscan Expert) rendent ce travail possible.
- ▶ Il serait intéressant d'étudier l'influence de la géométrie des particules (via le coefficient de roulement). En effet, les particules de forme irrégulière semblent conduire à une augmentation de la demande en eau [45].
- ▶ La caractérisation de la microstructure des floccs de particules polydisperses nécessite une analyse approfondie pour pouvoir cerner les paramètres clés qui gouvernent ces suspensions et pour tirer des conclusions pertinentes. Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude sur les mélanges de tailles différentes pour tenter de trouver un nombre adimensionnel que tiendrait éventuellement compte des paramètres du mélange (composition, étendue granulaire).

A long terme :

- ▶ Il serait intéressant de prédire, à partir de la courbe granulométrique d'une poudre complètement défloculée, la courbe granulométrique d'une suspension floculée. Cette perspective ambitieuse passe nécessairement par plusieurs étapes cruciales. D'abord, être capable de modéliser et de caractériser de façon satisfaisante la microstructure des agglomérats. Les travaux de cette thèse apportent en partie la réponse car elle a permis d'une part d'étudier en détail les paramètres permettant de caractériser la structure interne des agglomérats fractals lorsqu'ils ont atteint leur taille et leur structure d'équilibre et d'autre part d'identifier clairement les paramètres qui contrôlent ces systèmes.
- ▶ Un autre volet important concerne celui de la résolution du problème hydrodynamique. En effet, si nous souhaitons aller vers la rhéologie des suspensions flocuées, il convient de résoudre plus proprement l'écoulement à travers et autour des agglomérats. La force fluide modifie la trajectoire des particules. Or nous savons que les particules vont également perturber l'écoulement du fluide, cette composante n'est pas prise en compte dans le modèle actuel. Il serait de ce fait intéressant de réaliser un couplage fort entre fluide et particules.

Un couplage purement Lagrangien permettrait de coupler la DEM pour la phase discrète à la méthode sans maillage SPH (Smoothed Particles Hydrodynamics) pour la phase fluide. En effet, la méthode SPH par sa philosophie est très proche de la méthode des éléments discrets et ne nécessite pas de développements importants car certaines routines DEM peuvent être à moindre frais adaptées et ré-utilisées.

- ▶ Bien que ce travail ait été mené à partir des suspensions initiales fortement diluées et loin des suspensions cimentaires réelles, il a permis de comprendre et de préciser d'une part, le rôle de la taille des particules, du gradient de vitesse et de la physico-chimie sur l'évolution de la microstructure des agglomérats et d'autre part. La transposition de la démarche mise en place dans ce travail et de certaines conclusions si ce n'est de la totalité à des suspensions concentrées nécessite d'être examinée. La migration vers des suspensions plus concentrées introduira à notre connaissance, deux difficultés majeures : la difficulté d'identifier les floes et le paramètre concentration solide qui va nécessairement modifier le type d'interaction et les hypothèses de résolution de l'hydrodynamique.

Enfin, à plus long terme, il serait intéressant d'étudier des agglomérats formés à partir d'un mélange de fines particules de nature minéralogique différente car à notre connaissance, aucune étude n'a été menée dans ce sens malgré l'intérêt que cela peut susciter par exemple dans le domaine du génie-civil sur le rôle joué par l'agglomération des mélanges fines/ciment. La caractérisation de la microstructure des agglomérats pourraient aider à comprendre leur rôle sur la demande en eau des suspensions cimentaires.

Liste des figures

1.1	Évolution schématique de la structure des floccs durant l'agglomération induite par le cisaillement.	6
1.2	Variation de la demande en eau des pâtes ciment (CEM II)-addition minérale à consistance normalisée en fonction de la teneur relative en addition.	10
1.3	Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles.	12
1.4	Variation de l'énergie de van der Waals en fonction de la distance de séparation pour différentes constantes de Hamaker.	17
1.5	Schématisation de la double couche ionique et évolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance entre la surface de la particule et la solution interstitielle.	18
1.6	Évolution du potentiel électrocinétique à partir d'une surface chargée jusqu'au coeur de la solution et description de la position du plan de cisaillement associé au potentiel ζ et de la charge de surface dans les différentes limitations de la double couche.	21
1.7	Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire.	24
1.8	Morphologie d'agglomérats de dimensions fractales extrêmes.	26
1.9	Agglomérat couverts de carrés de différentes dimensions.	27
1.10	Agglomérats composés de 1024 particules primaires monodisperses construits par a) Diffusion-Limited Agglomeration (DLCA), b)- Ballistic Cluster-Cluster Agglomeration (BCCA), c)- Diffusion-Limited Agglomeration (DLA) et d)- Ballistic Particle-Cluster Agglomeration (BPCA).	32
1.11	Potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales non écrantées (ligne continue) et totalement écrantées (ligne discontinue).	33
1.12	Schéma caractéristique de l'algorithme général d'une méthode DEM. Seules les quatre étapes principales sont représentées.	34
1.13	Pourcentage du temps de calcul en une itération dans une méthode aux éléments discrets.	35
1.14	Différents types d'écoulements autour des agglomérats. Illustrations extraites de l'article.	38
1.15	Distribution de forces et de contraintes dans un agglomérat fractal lâche sous écoulement cisailé.	40
1.16	Évolution du nombre moyen de particules primaires par flocc en fonction de la contrainte de cisaillement hydrodynamique dans le cas des écoulements simplement cisailé et élongationnel.	43
2.1	Exemple d'une vue en perspective d'un empilement granulaire sous Paraview.	54
2.2	Procédure de détection de contacts potentiels et effectifs pour le calcul des interactions. P_1, P_2 et P_3 sont les identités des particules.	55

2.3	Différentes configurations traduisant le critère de contact ou de non-contact dicté par la distance intergranulaire δ_{ij} . a)- les particules i et j se chevauchent et les forces mécaniques et de surface sont mobilisées b)- les particules i et j ne sont pas en contact mais se situent dans le rayon d'action des forces de surface et c)- les particules i et j sont trop éloignées et aucune force n'est mobilisée.	56
2.4	Observations à la binoculaire pour caractériser la taille et la morphologie des grains, cas des grains de rayon 2 mm.	65
2.5	Résultats des essais de mesure de la compacité d'empilements granulaires sur matériaux modèles (billes de verre) de diamètre 2 et 3mm.	67
2.6	Définition de la zone de calcul de la compacité des empilements granulaires. Les petits grains grisés matérialisent les conditions aux limites périodiques qui sont appliquées sur les parois latérales de la cellule de simulations.	68
2.7	Exemple de densification d'un empilement granulaire mono-disperse ($d = 1000\mu\text{m}$) à partir d'un essai numérique de dépôt gravitaire. La compacité est tracée en fonction du temps adimensionnel t^*	70
2.8	Exemple de profil de variation de la compacité d'un empilement granulaire mono-disperse ($d = 1000\mu\text{m}$) à partir d'un essai numérique de dépôt gravitaire. La compacité est tracée en fonction de la cote Z	71
2.9	Evolution temporelle de la microstructure.	72
2.10	Influence des forces physico-chimiques attractives (Van der Waals), du pas de temps de simulation et de la taille des particules sur la compacité des mélanges granulaires fins. Comparaison avec les résultats expérimentaux et numériques de la littérature.	74
2.11	Evolution temporelle de la microstructure-processus de sédimentation d'une poudre de taille $1\mu\text{m}$ sédimentant dans l'air.	75
3.1	Vue 2D d'un agglomérat fractal contenant 1024 particules primaires et schématisation du principe de cisaillement de Couette.	78
3.2	Exemples d'agglomérats fractals de 64 particules primaires générés par CCA pour différentes distributions granulaires.	82
3.3	Illustration de la méthode traditionnelle de box-counting en 2D pour différentes tailles de mailles ϵ . Les boîtes hachurées contiennent au moins une portion de l'agglomérat. L'itération 0 n'est pas prise en compte dans le calcul de la dimension fractale.	83
3.4	Validation de la méthode de calcul de la dimension fractale—Box-Counting Method (BCM) de raffinement—Comparaison avec la dimension fractale calculée pendant le processus de construction de l'agglomérat mère par Cluster-Cluster Aggregation (CCA).	85
3.5	Approximation en deux dimensions du contour effectif de l'agglomérat et de sa compacité locale.	86
3.6	Estimation de la compacité des agglomérats à partir du cube et de la sphère enveloppantes.	87
3.7	Schématisation des forces attractives et répulsives entre deux particules primaires appartenant au même floc. Les zones grissées sur la figure représentent l'épaisseur de la double couche pour chacune des particules.	90
3.8	Configuration d'interaction pour la recherche de la force hydrodynamique maximale.	92

4.1	Agglomérat mère composé de $N_p(0) = 1024$ particules primaires sphériques de diamètre $d=0,5\mu\text{m}$, de dimension fractale $D_f \approx 1,8 \pm 0,01$ et de facteur de structure $k_f = 1.04$. La fraction volumique solide de la suspension ϕ_0 est d'environ $1,59 \cdot 10^{-4}$	96
4.2	Exemple de cinétique de fragmentation des agglomérats constitués des particules primaires monodisperses- a) nombre moyen de particules primaires par flocc, $\langle N_p \rangle(t)$, normalisé par rapport au nombre de particules primaires de l'agglomérat mère- b) dimension fractale moyenne, $\langle D_f \rangle(t)$, normalisée par rapport à la dimension fractale de l'agglomérat mère et c)- nombre de coordination moyen des floccs, $z^*(t)$ normalisé par rapport au nombre de coordination moyen de l'agglomérat mère. Toutes ces grandeurs sont tracées en fonction du temps adimensionnel $\dot{\gamma}t$	97
4.3	Phase de déformation sans fragmentation de l'agglomérat mère.	98
4.4	Phase d'alignement des floccs dans la direction du champ d'écoulement du fluide.	99
4.5	Distribution de la taille des floccs (nombre de particules primaires par flocc) à l'état d'équilibre, $\dot{\gamma}t = 100$	100
4.6	Évolution typique du rapport de forces entre hydrodynamique et cohésion dans un agglomérat composé de particules monodisperses. L'exemple montré sur cette figure est obtenu sur un agglomérat mère de 1024 particules primaires de diamètre $0,5\mu$ cisailé à 100Pa.	102
4.7	Ajustement des paramètres du modèle d'écrivant la cinétique du nombre moyen de particules primaires par flocc $\langle N_p \rangle(t)$ et comparaison par les résultats des simulations numériques par la méthode aux éléments discrets.	104
4.8	Influence du nombre moyen de particules primaires dans l'agglomérat mère N_p (512, 1024, 2048 et 4096 particules primaires) sur la cinétique : a)- du nombre moyen de particules primaires par flocc, $\langle N_p \rangle$ et b)- du rapport de forces entre forces de cohésion de van der Waals et forces hydrodynamiques. La contrainte de cisaillement appliquée est de 100Pa et le diamètre des particules primaires est égal à $d = 0,5\mu\text{m}$	105
4.9	Influence de la taille de l'agglomérat mère et de la fraction volumique solide de la suspension sur la cinétique de la fragmentation. a)-rayon de giration moyen, $\langle R_g \rangle$ et b)- dimension fractale moyenne, $\langle D_f \rangle$. L'agglomérat mère est cisaillement à une contrainte $\eta\dot{\gamma} = 100\text{Pa}$	106
4.10	: a)- Dépendance de la fragmentation des agglomérats mère de taille variable à la contrainte de cisaillement hydrodynamique suivant une loi de puissance dont l'exposant géométrique r , vaut $-1,20 \pm 0,02$. b)- Effets de la contrainte de cisaillement hydrodynamique sur la cinétique du nombre moyen de particules primaires par flocc pour une taille d'agglomérats mère de 2048 particules primaires. Le diamètre des particules primaires est égal à $0,5\mu\text{m}$	108
4.11	Effet de la contrainte de cisaillement hydrodynamique, $\eta\dot{\gamma}$ sur le ratio χ_v , qui évalue au cours du temps, la compétition entre forces globales hydrodynamique et attractive de van der Waals.	109
4.12	Relation en loi de puissance entre χ_v et la contrainte de cisaillement appliquée dans les trois zones observées sur la figure 4.6 (zone de déformation de l'agglomérat mère, zone où l'attraction maximale est atteinte et zone d'équilibre dynamique). Agglomérat de 1024 particules primaires monodisperses de diamètre $0,5\mu\text{m}$	110

4.13	Dépendance en loi de puissance du rayon de giration moyen des flocs à la contrainte de cisaillement hydrodynamique appliquée, $\dot{\gamma}\eta$. Les agglomérats mère de dimension fractale $1,8 \pm 0,02$ sont composés de particules primaires de diamètre $d = 0,5\mu\text{m}$. L'exposant géométrique $m = 0,35 \pm 0,04$ représente la pente de la droite (4.13). Les résultats sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement par Sonntag & Russel [22].	111
4.14	Dépendance en loi de puissance du nombre moyen de particules primaires par flocc, $\langle N_p \rangle$ à la contrainte de cisaillement appliquée, $\eta\dot{\gamma}$. Les agglomérats mère de dimension fractale $d_f = 1,8 \pm 0,02$ sont composés de particules primaires de diamètre $d = 0,5\mu\text{m}$. L'exposant géométrique $p = 0,71 \pm 0,01$ représente la pente de la droite (4.11). Les résultats sont confrontés à d'autres résultats de la littérature.	113
4.15	Détermination de la dimension fractale moyenne (macroscopique) et du facteur de structure moyen à partir des données des figures 4.13 et 4.14, obtenus sous différents gradients de vitesses. Les données tracées sont une moyenne sur des agglomérats mère de taille variable (512-2048) et composés de particules primaires de diamètre $0,5\mu\text{m}$. Les barres d'erreurs correspondent à l'incertitude sur l'ajustement des données.	115
4.16	Visualisation de quelques exemples de morphologie des flocs à travers la dimension fractale à l'équilibre d'une suspension contenant 4096 particules primaires de diamètre $2,5\mu\text{m}$ après cisaillement.	116
4.17	Effets de la contrainte de cisaillement et de la taille des agglomérats mère sur la Distribution de la taille des flocs à l'équilibre.	117
4.18	a) - Évolution du nombre de flocs adimensionné à la taille du système initial et b) - Variation de la proportion de petits flocs en fonction du diamètre des particules primaires dans l'agglomérat mère pour des agglomérats de taille variable soumis à des contraintes de cisaillement croissantes.	118
4.19	Effets de la taille des particules primaires sur la variation du rapport de forces entre forces motrices et forces résistantes au sein des agglomérats de taille variable soumis à des contraintes de cisaillement croissantes.	119
4.20	Variation du nombre de coordination moyen en fonction de la contrainte de cisaillement hydrodynamique et de la taille des particules primaires dans l'agglomérat mère.	120
4.21	Rayon de giration moyen des flocs $\langle R_g \rangle$, normalisé par rapport au rayon des particules primaires et tracé en fonction du nombre de fragmentation G pour différentes tailles des particules primaires.	121
4.22	Nombre moyen de particules primaires par flocc $\langle N_p \rangle$ en fonction du nombre adimensionnel G pour différentes tailles des particules primaires.	122
4.23	Variation de la compacité en fonction du nombre adimensionnel G . La compacité est calculée respectivement par les méthodes : sphère enveloppante, cube enveloppant et BCM. a)- Compacité moyenne pondérée à la masse des flocs et b)- Compacité macroscopique (compacité de la suspension).	124
4.24	Évolutions du nombre moyen de particules primaires par flocc $\langle N_p(t) \rangle$, normalisé par rapport au nombre de particules contenu dans l'agglomérat mère N_p et du rayon de giration moyen des flocs $\langle r_g(t) \rangle$, normalisé par rapport au rayon de la particule primaire a , tous les deux tracés en fonction du temps adimensionnel $G\dot{\gamma}t$ avec G le nombre de fragmentation, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement et t le temps physique.	126

4.25	Évolution au cours du temps du rapport entre les forces hydrodynamiques et les forces d'attraction de van der Waals - pour différents agglomérats de taille variables, cisailés à des contraintes de cisaillement hydrodynamique variables.	127
4.26	Validation du nombre adimensionnel G sur la compacité pour sept systèmes équivalents au sens du nombre adimensionnel G . Les sept systèmes étudiés sont composés de 1024 particules primaires.	128
4.27	Microstructure des floccs à l'état d'équilibre - dimension fractale des floccs pour différentes contraintes de cisaillement et pour des particules élémentaires de rayon variable conduisant à la même valeur du nombre de fragmentation G .	129
4.28	Variation du nombre de floccs en suspension et du nombre moyen de particules primaires par flocc à l'état d'équilibre en fonction du nombre de fragmentation G . Les suspensions ont été cisailées à 50 et 100Pa.	131
4.29	Distribution du diamètre des floccs en fonction du nombre adimensionnel G à l'équilibre après cisaillement à une contrainte de 100Pa.	131
4.30	Comparaison de la taille moyenne et médiane des floccs à l'équilibre en fonction du nombre adimensionnel G après cisaillement à une contrainte de 100Pa. La comparaison est réalisée entre les simulations menées en prenant en compte les forces de répulsion de la double couche diffuse et où les valeurs du nombre de fragmentation sont proches ou égales à celles des suspensions dans lesquelles les forces électrostatiques sont éteintes.	133
4.31	Microstructure des floccs à l'équilibre pour différentes valeurs du nombre adimensionnel G et pour une contrainte de cisaillement de 100Pa.	136
5.1	Modélisation des agglomérats mère composés de particules primaires polydisperses - Objectifs.	140
5.2	Microstructure initiale des agglomérats mère bidisperses, de tailles variables (128-2048 particules primaires) générés par CCA dans les conditions $\beta = 2$, en maintenant constantes les dimensions de la cellule de simulation ($150d \times 150d \times 150d$) où d est le diamètre des plus fines particules qui vaut $0,5\mu\text{m}$.	143
5.3	Influence de la taille de l'agglomérat mère sur la distribution de la taille des floccs à l'équilibre. a)- la fraction volumique solide de la suspension est variable, la taille de la cellule de cisaillement est fixée et b)- la fraction volumique solide de la suspension, ϕ_0 est maintenue constante en adaptant la taille de la cellule de cisaillement en fonction de la taille de l'agglomérat mère.	144
5.4	Influence de la taille de l'agglomérat mère sur la compacité des floccs à l'équilibre. a)- ϕ_0 variable et b)- ϕ_0 constante. Les barres d'incertitudes correspondent à la fluctuation des valeurs moyennes.	144
5.5	Microstructure initiale des agglomérats mère composés de 1024 particules primaires sphériques bidisperses dont le rapport de tailles β est variable.	146
5.6	Effets du rapport de tailles β dans l'agglomérat mère sur la compacité des floccs pour une contrainte de cisaillement hydrodynamique de 100Pa.	147
5.7	Effets du rapport de tailles sur la variation du rayon de giration moyen pondéré par rapport à la masse des floccs. La contrainte de cisaillement appliquée est de 100Pa.	148
5.8	Microstructure des floccs produits après cisaillement hydrodynamique d'un agglomérat mère formé à partir d'une population de particules primaires bidisperses, de rapport de tailles $\beta = 10$.	150
5.9	Variation de la compacité $\tilde{\phi}$ et de la demande en eau en fonction du nombre adimensionnel G .	151

5.10	Effets de la proportion volumique sur la microstructure des floccs à l'état d'équilibre - cas d'un mélange bidisperse	154
5.11	Effets de la proportion de grosses particules dans l'agglomérat mère, φ_2 sur la coordinence moyenne des floccs et le rapport de forces entre forces de cisaillement hydrodynamique et forces de cohésion de van der Waals. Le rapport de tailles β est fixé à 4 et les suspensions ont subi un cisaillement hydrodynamique à une contrainte de 100Pa.	155
5.12	Effets de la proportion de grosses particules dans l'agglomérat mère (φ_2) sur la compacité et le rayon de giration moyens, pondérés par la masse des floccs à l'équilibre. Les résultats sont obtenus pour un rapport de tailles β fixé à 4 après cisaillement hydrodynamique à une contrainte de 100Pa.	156
5.13	Visualisation de la microstructure des agglomérats mère de 2048 particules primaires tridisperses — de proportions volumiques variables.	158
5.14	Variation de la taille moyenne des floccs en fonction de l'étalement granulaire dans l'agglomérat mère avec des proportions volumiques variables dans chacune des classes granulaires du mélange ternaire.	159
5.15	Variation de la compacité moyenne des floccs à l'équilibre en fonction de l'étalement granulaire dans l'agglomérat mère. Résultats obtenus par la méthode de la sphère enveloppante.	159
5.16	Microstructure des floccs à l'état d'équilibre — simulations T3, T5 et T6 (Tableaux 5.8 et 5.9).	161
5.17	Distributions de la taille des particules primaires dans les suspensions polydisperses.	162
5.18	Microstructure des floccs à équilibre, obtenues après cisaillement à une contrainte de 100Pa des agglomérats mère composés de 1024 particules primaires dans un mélange polydisperse de dispersion variable.	164
5.19	Évolution de la taille moyenne des floccs et du rapport de forces dans la suspension en fonction de la dispersion des rayons des particules primaires composant l'agglomérat mère.	165
5.20	Évolution de la compacité moyenne des floccs en fonction de la dispersion des rayons des particules primaires composant l'agglomérat mère.	165
5.21	Comparaisons des résultats entre suspensions polydisperses (bidisperses, tridisperses et Gaussienne)- demande en eau et compacité effective des floccs en fonction du rapport de tailles β	166
5.22	Comparaisons des résultats entre suspensions polydisperses (bidisperses, tridisperses et Gaussienne)- demande en eau et compacité effective des floccs en fonction du rapport de tailles β	167
6.1	Principe de fonctionnement du turbiscan MA2000. Ce schéma d'illustration du principe de fonctionnement du Turbiscan est la propriété de la Société Formulaction France.	171
6.2	Exemple de profils de transmission en fonction de la hauteur de l'échantillon et au cours du temps d'une suspension de billes de verre.	172
6.3	Distribution de la taille des particules. La poudre de verre et le filler siliceux.	173
6.4	Schéma illustratif des conditions expérimentales et des grandeurs physico-chimiques mesurées.	175
6.5	Influence de la concentration massique en solide sur la variation du pH de la suspension initiale.	176
6.6	Micrographie de la poudre de billes de verre, Spheriglass 7010.	179

6.7	Évolution de la mobilité électrophorétique et du potentiel ζ en fonction du pH de la suspension pour les particules de microbilles de verre (Spheriglass 7010).	179
6.8	Évolution de la conductivité ionique mesurée au Zétasizer en fonction du pH de la suspension aqueuse pour a) - les microbilles de verre (Spheriglass 7010) et b)- le filler siliceux submicronique Sikron C800.	180
6.9	Relation force ionique et conductivité ionique de la solution (suspensions de filler siliceux Sikron C800) et comparaison avec les relations de la littérature.	181
6.10	Variation de la force ionique de la suspension en fonction de son pH. a) - suspensions de microbilles de verre (Spheriglass 7010) et b)- suspensions de filler siliceux (Sikron C800).	183
6.11	Variation de l'épaisseur de la double couche ou de la longueur de Debye-Hückel (κ^{-1}) en fonction du pH de la suspension. a) - suspensions de microbilles de verre (Spheriglass 7010) et b)- suspensions de filler siliceux (Sikron C800).	183
6.12	Exemples de profils de transmission (en haut) de rétrodiffusion (en bas) et les différentes zones de la colonne de sédimentation d'une suspension aqueuse de micro-billes de verre.	185
6.13	Profils de transmission en fonction du temps obtenus avec le Turbiscan MA 2000 pour des suspensions de microbilles de verre (à gauche) et de filler siliceux Sikron C800 (à droite) pour différents pH. Les courbes centrales correspondent aux suspensions aux pH initiaux (pH=8,9 pour la Spheriglass 7010 et pH=7,5 pour la Sikron C800).	187
6.14	Détermination du taux de séparation des phases pour les suspensions étudiées.	188
6.15	Détermination des cinétiques d'évolution du front de sédimentation.	189
6.16	Effet du pH de la suspension sur l'évolution du taux de clarification de la suspension de microbilles de verre d'une concentration massique en particules de 0,1% pour un seuil de transmission de 7%.	190
6.17	Effet du pH sur l'évolution temporelle du front de sédimentation pour la suspension de filler siliceux (Sikron C800) avec une concentration massique en particules de 0,1% pour un pourcentage de transmission de 3%.	192
6.18	Étude des cinétiques de clarification de la suspension de microbilles de verre : Valeur Moyenne en Transmission (VMT) en fonction du temps de sédimentation pour différents pH de la suspension.	194
6.19	Étude des cinétiques de clarification de la suspension de filler siliceux Sikron C800 : Valeur Moyenne en Transmission (VMT) en fonction du temps de sédimentation pour différents pH de la suspension.	195
6.20	Évolution de la vitesse moyenne de clarification du surnageant en fonction du pH de la suspension.	196
6.21	Distribution de la taille des particules dans les suspensions de microbilles de verre aux pH naturels avec et sans dispersant et aux pH acide (pH=4,0) et basique (pH=11,0).	198

Liste des tableaux

1.1	Valeurs du facteur correctif $f(\kappa a)$ défini par Henry en fonction du produit κa .	23
2.1	Paramètres micro-mécaniques utilisés pour la simulation de la sédimentation des particules grossières dans l'air.	69
2.2	Répétabilité de l'expérience numérique sur les valeurs de compacité obtenues à l'état d'équilibre.	72
2.3	Paramètres micro-mécaniques et physico-chimiques pour la simulation de la sédimentation des particules fines dans l'air. Les paramètres micro-mécaniques sont issus de l'article de Yang et ses collègues [162].	73
3.1	Nombres de Péclet utilisés dans toutes nos simulations discrètes. La température du milieu est prise égale à 25°C et la constante de Boltzmann, $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. La masse volumique de la phase dispersée est $\rho_s = 2,65\text{g/cm}^3$. La viscosité du milieu continu est égale à $\eta = 0,001\text{Pa.s}$.	79
3.2	Nombres de Reynolds particuliers utilisés dans toutes nos simulations discrètes. La masse volumique de la phase dispersée est $\rho_s = 2,65\text{g/cm}^3$. La viscosité du milieu continu est égale à $\eta = 0,001\text{Pa.s}$.	81
4.1	Définition des paramètres utilisés pour estimer le temps d'apparition de la première fragmentation d'un agglomérat mère de 1024 particules primaires sous cisaillement.	104
4.2	Structure des flocs à l'état d'équilibre pour les contraintes de cisaillement hydrodynamique de 5 – 100Pa.	115
4.3	Valeurs de l'exposant géométrique r pour différentes tailles des particules élémentaires.	119
4.4	Synthèse des résultats de la littérature et comparaison avec nos simulations. Valeurs de m déterminées numériquement et expérimentalement.	122
4.5	Tableau récapitulatif des résultats de la littérature. Valeurs de p déterminées numériquement et expérimentalement.	123
4.6	Définition des systèmes équivalents devant conduire au même comportement physique.	126
4.7	Principaux paramètres utilisés dans les simulations. Les valeurs entre parenthèse sont celles utilisées par défaut.	130
4.8	Définition des caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques des suspensions.	132
5.1	Tableau récapitulatif des conditions de simulations utilisées pour des agglomérats constitués de particules primaires bidisperses.	141
5.2	Composition du mélange binaire dans les agglomérats mère— Le rapport de tailles $\beta = 2$ et la proportion volumique de chaque classe granulaire est fixée à 50%. Le diamètre des plus fines particules (d) est égal à $0,5\mu\text{m}$.	142

5.3	Composition des mélanges binaires dans les agglomérats mère — La proportion volumique des fines et grosses particules primaires est de 50%, avec $d = 0,5\mu\text{m}$, le diamètre des plus fines particules en suspension.	145
5.4	Propriétés des agglomérats mère — La proportion volumique des fines et grosses particules primaires est de 50%. Avec $d = 0,5\mu\text{m}$, le diamètre des plus fines particules en suspension.	146
5.5	Valeurs de demande en eau, Q , de la proportion de petits floccs, du rapport de forces, χ_v dans la suspension et du rayon de giration moyen pondéré des floccs à l'équilibre (après cisaillement hydrodynamique à une contrainte de 100Pa). Le rapport de tailles dans l'agglomérat mère varie dans l'intervalle ($1 \leq \beta \leq 10$).	148
5.6	Définition des proportions volumiques des mélanges binaires dans les agglomérats mère composés de 2048 particules primaires et de la répartition du nombre de particules associé à chacune des classes pour un rapport de tailles constant, avec $d = 0,5\mu\text{m}$	152
5.7	Tableau récapitulatif des conditions de simulations utilisées pour des agglomérats constitués de particules primaires tridispersees.	157
5.8	Composition des suspensions et des agglomérats mère de particules primaires tridispersees — tous les agglomérats initiaux se composent de 2048 particules primaires.	157
5.9	Composition en nombre de particules des suspensions et des agglomérats mère de particules primaires tridispersees, avec $d = 0,5\mu\text{m}$	158
5.10	Caractérisation granulaire des mélanges polydisperses réellement simulés.	163
5.11	Paramètres numériques, micro-mécaniques, physico-chimiques et hydrodynamiques utilisés dans les simulations polydisperses.	163
6.1	Composition chimique des microbilles de verre Spheriglass 7010	173
6.2	Composition chimique du filler siliceux Sikron C800 fournie par la société CIBELCO.	173
6.3	Valeurs des conductivités ioniques molaires pour le calcul de la concentration ionique des suspensions.	177
6.4	Suspensions de filler siliceux Sikron C800. Valeurs moyennes mesurées expérimentalement (pH , ζ , μ_e et σ) et calculées à partir des données expérimentales et des modèles mathématiques ($[\text{Ions}]$, I et κ^{-1}). Les ions en présence sont H_3O^+ , Na^+ , Cl^- et OH^-	182
6.5	Suspensions de micro-billes de verre (Spheriglass 7010). Valeurs moyennes mesurées expérimentalement (pH , ζ , μ_e et σ) et calculées à partir des données expérimentales et des modèles mathématiques ($[\text{Ions}]$, I et κ^{-1}). Les ions en présence sont H_3O^+ , Na^+ , Cl^- et OH^-	184
6.6	Tableau récapitulatif des valeurs de cinétique de sédimentation et des caractéristiques physico-chimiques pour des suspensions de micro-billes de verre à différents pH	191
6.7	Tableau récapitulatif des valeurs de cinétique de sédimentation pour des suspensions de filler siliceux Sikron C800 à différents pH	193
6.8	Tailles caractéristiques des particules en suspension - Effet du pH de la suspension sur l'agglomération des particules de la poutre de billes de verre.	197



Abréviations et Notations

$\bar{\phi}$	Compacité moyenne des agglomérats pondérée par leur masse
\bar{R}	Rayon effectif des particules en contact
β	Rapport de tailles entre deux particules
χ_v	Ratio numérique entre forces hydrodynamique et van der Waals
Δt	Pas de temps de simulation
Δt_{crit}	Pas de temps critique pour assurer la stabilité du schéma numérique
δ	Coefficient sans dimension destiné à fixer le pas de temps conforme au pas de temps critique
δ_{max}	Distance de séparation entre deux particules, au-delà de laquelle les forces de surface deviennent négligeables
δ_n	Recouvrement normal entre deux particules
$\delta_{t,\text{max}}$	Déplacement tangentiel définissant le seuil de plasticité
δ_t	Déplacement tangentiel
$\dot{\delta}_n$	Composante normale de la vitesse relative entre les particules i et j
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
$\dot{\gamma}t$	Temps adimensionnel
ϵ	Taille de la maille utilisée dans la méthode BCM
η	Viscosité dynamique du fluide
η_n, η_t	Constantes d'amortissement respectivement dans les directions normale et tangentielles
κ	Paramètre ou longueur de Debye-Hückel
κ^{-1}	Épaisseur de la double couche
λ_i	Conductivité ionique molaire
$[X_i]$	Concentration ionique
μ_e	Mobilité électrophorétique
μ_r	Coefficient de frottement de roulement
μ_s	Coefficient de frottement de glissement
ν	Coefficient de Poisson du matériau des particules
$\langle d \rangle$	Diamètre moyen de Stokes

$\langle D_f \rangle$	Dimension fractale moyenne
$\langle R_g \rangle$	Rayon de giration moyen
$\phi(r)$	Fraction volumique solide d'un agglomérat à une distance radiale r selon la théorie fractale
ϕ_0	Fraction volumique initiale (-)
$\phi_{f,k}$	Compacité de l'agglomérat k
$\boldsymbol{\omega}_i$	Vecteur vitesse de rotation de la particule i
\boldsymbol{E}	Vecteur champ électrique
$\boldsymbol{F}_i(t)$	Résultante des forces agissant sur la particule i à l'instant t
\boldsymbol{n}_{ij}	Vecteur normal unitaire au point de contact
$\boldsymbol{r}_i(t)$	Vecteur position de la particule i à l'instant t
\boldsymbol{t}_{ij}	Vecteur unitaire tangent au point de contact
$\boldsymbol{T}_i(t)$	Moment résultant agissant sur la particule i à l'instant t
\boldsymbol{u}_e	Vitesse électrophorétique
$\boldsymbol{V}_{ij,t}$	Vecteur vitesse relative tangentielle
\boldsymbol{V}_{ij}	Vecteur vitesse relative entre les particules i et j
\boldsymbol{V}_i	Vecteur vitesse de translation de la particule i
ψ_i et ψ_j	Potentiels de surface
ρ_f	Masse volumique du fluide
ρ_s	Masse volumique des particules
σ	Conductivité électrolytique de la suspension
ϵ_0	Constante diélectrique ou permittivité du vide
ϵ_r	Permittivité relative du milieu
$\tilde{\phi}$	Compacité globale ou macroscopique des agglomérats
ζ	Potentiel zêta
A_{132}	Constante de Hamaker correspondant à l'interaction des particules 1 et 2 dans un milieu 3
A_H	Constante de Hamaker non retardée
A_{i+j}	Agglomérat composé de $i + j$ particules
a_i	Rayon d'une particule primaire
A_i, A_j	Agglomérat composé respectivement de i et j particules
C_i	Concentration de l'ion i en solution
d	Diamètre des particules solides
D_f	Dimension fractale de l'agglomérat
D_b	Dimension de la boîte (box-counting dimension)

$d_{f,crit}$	Dimension fractale critique
$D_{f,F}, D_{f,P}$	Dimension fractale, respectivement des fragments (flocs) et de l'agglomérat mère
$d_{f,k}$	Dimension fractale de l'agglomérat k
d_{ij}	Distance entre deux particules les plus éloignées de l'agglomérat
e	Charge d'un électron
E, \bar{E}	Module d'Young du matériau et module d'Young effectif des particules en contact (respectivement)
F_{DLVO}	Forces physico-chimiques incluant les forces de van der Waals et électrostatique
F_{hyd}	Force hydrodynamique
$F_{a,max}$	Force maximale de cohésion
F_a	Forces d'attraction de van der Waals entre deux particules
F_e	Force de répulsion électrostatique entre deux particules
$F_{h,i}$ et $F_{h,j}$	Forces hydrodynamiques exercées sur les particules i et j
G	Nombre de fragmentation
g	Accélération de la pesanteur
h	Distance de séparation entre deux particules
h_0	Distance minimale de séparation entre deux particules
I	Force ionique de la suspension
I_i	Moment d'inertie de la particule i
k_B	Constante de Boltzmann
k_f	Facteur de structure ou pré-facteur fractal d'un agglomérat ou d'un floc
k_n, k_t	Raideurs, respectivement dans les directions normale et tangentielle
L	Taille de la boîte contenant l'agglomérat
m	Exposant géométrique de la loi de puissance reliant le rayon de giration au taux de cisaillement
M_a	Masse totale des agglomérats en suspension
m_i, m_s	Masse d'une particule solide
m_k	Masse solide de l'agglomérat k
N	Nombre de particules
n_1, n_2 et n_3	Indices de réfraction dans le visible des trois milieux 1, 2 et 3. Ils sont utilisés pour calculer la constante de Hamaker dans la théorie macroscopique de Lifshitz.
N_A	Nombre d'Avogadro
N_B	Nombre de boîtes contenant au moins une portion de l'agglomérat
N_c	Nombre d'agglomérats indépendants construits au cours du processus CCA
n_c	Nombre de liens ou nombre de coordination de l'agglomérat
n_f	Nombre total des agglomérats en suspension

$N_{p,\text{lim}}$	Nombre critique de particules dans un agglomérat pour que ce dernier soit considéré comme ayant une structure fractale
N_p	Nombre de particules à l'itération p
n_p	Nombre de particules primaires dans l'agglomérat
p	Exposant géométrique de la loi de puissance reliant le nombre de particules au taux de cisaillement
P_e	Nombre de Péclet
Q	Demande en eau de l'ensemble des agglomérats en suspension
Q_0	Quantité totale d'eau emprisonnée (piégée) dans les agglomérats
$r = \ell_{\text{max}}/2$	Rayon de la sphère enveloppant l'agglomérat
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire
Re	Nombre de Reynolds
R_g	Rayon de giration d'un agglomérat ou d'un floc
R_H	Rayon hydrodynamique
T	Température absolue de la suspension
U	Vitesse caractéristique du phénomène étudié
U_s	Vitesse de sédimentation
V_{eff}	Volume total effectif d'un agglomérat (particules+eau)
V_A	Potentiel attractif de van der Waals
V_a	Volume solide total d'un agglomérat
V_e	Volume total d'eau emprisonnée dans un agglomérat
V_i	Volume de la particule i
v_i, v_j	Vitesses de translation des particule i et j
V_R	Énergie associée aux forces répulsives de la double couche électrique
V_T	Énergie totale (ou potentiel total) d'interaction
z	Nombre de coordination moyen de l'agglomérat mère (non déformé)
z^*	Nombre de coordination moyen d'un agglomérat ou d'un floc
z_i	Valence de l'ion i
BCM	Box-Counting Method ou méthode de comptage des boîtes en français
CCA	Cluster-Cluster-Aggregation
DEM	Discrete Element Method
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
MCD	Méthode du Cube Digitalisé
MEB	Microscopie électronique à balayage
PIE	Point isoélectrique



Glossaire

- **Agglomérat ou floc** : assemblage labile de particules élémentaires (simples ou agrégées) liées entre elles par des forces physico-chimiques de surface. L'agglomérat ou le floc résulte d'un phénomène d'agglomération.
- **Agglomération** : phénomène de base, l'objet issu de la collision de particules primaires est un assemblage de ces dernières, qui gardent donc leur individualité. L'agglomérat est par conséquent fragile.
- **Agrégat** : assemblage de particules liées entre elles par des forces iono-covalentes. Les particules originales qui ont permis sa formation ne peuvent pas être recouvertes par simples moyens physico-chimiques. L'agrégat résulte d'un phénomène d'agrégation.
- **Agrégation** : agglomération associée à la croissance cristalline ; la liaison entre particules primaires est consolidée par la formation d'un col cristallin. L'agrégat est en général cohésif.
- **Caractérisation** : elle permet de donner des informations, d'analyser les propriétés d'un matériau par exemple. Elle peut se faire en utilisant des techniques numériques ou expérimentales qui reposent sur différents principes physiques de base (interactions rayonnement/matière, thermodynamique, mécanique...)
- **Dimension fractale** : paramètre quantitatif le plus important dans la théorie fractale qui permet de juger de la nature fractale d'un objet (ici l'agglomérat). C'est d'une part, une mesure du degré d'irrégularité, de la complexité et de la capacité que possède l'agglomérat à occuper l'espace dans lequel il évolue et d'autre part, une signature du mécanisme de croissance des agglomérats dans leur milieu. Pour des objets physiques, la dimension fractale varie de 0 à 3. Plus sa valeur est élevée, moins le volume de la structure contient d'espaces vides.
- **États divisés** : ils représentent une grande diversité de systèmes que l'on peut simplifier en admettant que dans la grande majorité des cas, il existe deux phases, l'une ayant été mécaniquement rompue (phase dispersée composée de particules de dimension inférieure à quelques centaines de microns) et dispersée dans l'autre (phase continue ou milieu porteur). Les synonymes souvent employés sont : **milieux divisés, systèmes dispersés, matières divisés, systèmes complexes, fluides complexes, milieux granulaires, dispersions...**
- **Floculation** : agglomération favorisée par la présence de molécules polymère assurant un pontage entre particules primaires.

- **Fractal** : qualifie des structures et objets géométriques qui ont la caractéristique d'être semblables à eux-mêmes à chaque grandissement, soit, dont l'aspect et les propriétés statistiques sont invariantes par changement d'échelle (homothétie interne).
 - **Front de sédimentation** : il sépare la suspension du surnageant et se déplace à vitesse constante dans un fluide newtonien lors de la sédimentation des particules.
 - **Granularité** (adjectif : granulaire) : ensemble des caractéristiques géométriques (taille, forme, surface) définissant l'état d'un système dévisé (Norme Française NF X 11-601).
 - **Loi fractale** : relation entre la quantité de matière contenue dans l'objet et ses longueurs caractéristiques. Cette relation décidera de la dimension fractale de l'agglomérat.
 - **Méthode des éléments discrets** : c'est un outil qui permet de décrire le comportement macroscopique d'un système par un grand nombre de particules en interactions.
 - **Particule** : elle peut être solide, liquide ou gazeuse. Dans ce manuscrit, on utilisera ce terme pour désigner comme un morceau de matière identifiable, individualisé (particule simple isolée ou faisant partie d'un agglomérat). Le synonyme « grain » sera utilisé pour désigner les particules plus grossières (taille supérieure au millimètre).
 - **Point isoélectrique (PIE)** : il représente le pH pour lequel les charges positives et négatives de la surface des particules se compensent exactement.
 - **Sédimentation** : processus par lequel les particules solides en suspension dans un fluide chutent sous l'effet de leur poids.
 - **Suspension** : ce terme désigne des matériaux à composants multiples qui peuvent être d'origines diverses. Ces matériaux comprennent en général deux phases : une phase solide dispersée discrète et une phase liquide dispersante, d'apparence continue.
 - **Suspensions diluées** : suspensions dans lesquelles les particules ont un comportement indépendant les unes des autres mais peuvent interagir entre elles par des forces à distance.
 - **Suspensions à seuil de contrainte (ou plastiques)** : suspensions qui ne commencent à s'écouler qu'à partir d'une certaine contrainte dite de seuil.
 - **Suspensions newtoniennes** : suspensions dont la viscosité est constante quelle que soit l'intensité du cisaillement.
 - **Suspensions rhéoépaississantes (ou dilatantes)** : suspensions dont la viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement.
 - **Suspensions rhéofluifiantes (ou pseudo-plastiques)** : suspensions dont la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.
 - **Taux de clarification** : mesure de la vitesse à laquelle le surnageant se clarifie au cours du temps.
-



Index

- Agglomérat, 1
 - Déformables, 1
 - Denses, 1
 - Génération, 29
 - Lâche, 1, 42
 - Modèles de croissance, 29
 - Modélisation, 37
- Agglomération, 1, 6
 - Balistique, 29
 - Limitée par diffusion, 29
 - Limitée par réaction, 29
 - Orthocinétique, 5, 45, 80, 94
 - Péricinétique, 94
 - Phénomène, 5
- Analyse dimensionnelle, 89, 150
- AutoCAD, 159
- Beckmann-Coulter, 170
- Box-Counting Method, 83, 115
- Cisaillement, 40
 - Élongationnel, 38, 40
 - Simple, 38, 40
- Cluster-Cluster Aggregation (CCA), 81
- Compacité, 68, 87, 123, 140, 163
 - Sphère enveloppante, 160
- Constante de Hamaker
 - Approche macroscopique, 13
 - Approche macroscopique de Lifshitz, 14
- Contrainte de cisaillement, 108
- Coordinance, 155
- Courbe maîtresse, 121
- Demande en eau, 88, 125
- Développement informatique, 52
 - Allocation dynamique, 53
 - Architecture, 52
 - Fichier paramètres, 53
 - Optimisation, 52
 - Post-traitement, 54
- Diamètre de mobilité, 7
- Dimension fractale, 7, 26, 84, 142
- Eau piégée, 88, 125
- Écoulement
 - Élongationnel, 48
 - Hydrodynamique, 2
 - Laminaire, 5
 - Rotation pure, 38, 44, 48
 - Turbulent, 5
- Effets inertiels, 80
- Épaisseur de la double couche, 181
- État stationnaire, 111
- Fines particules, 169
- Force hydrodynamique, 63
 - Approximation de drainage libre, 63
 - Interaction fluide-particule, 63
 - Moment de traînée, 63
 - Traînée hydrodynamique, Stokes, 63
 - Vorticité, 63
- Force ionique, 181
- Forces de contact, 60
 - Dissipation visqueuse, 60
 - Élasticité de Hertz, 60
 - Forces tangentielles, 61
 - Frottement de Coulomb, 60
 - Frottement de glissement, 61
 - Frottement de roulement, 61
- Forces de répulsion électrostatique, 62
- Forces volumiques, 59
- Fractal
 - Approche fractale, 25
 - Facteur de structure, 27
 - Loi fractale, 25
 - Valeur de la dimension fractale, 31
- Fraction volumique, 29
- Fragmentation, 5, 7, 42, 90, 118
 - Défloculation, 118
- Granulométrie laser, 170
 - Diffraction, 170

- Diffusion simple, 170
 - Implémentation, 52
 - Interactions, 53
 - Loi fractale, 125
 - Lois d'échelles, 111
 - Exposant géométrique, 111
 - Loi de puissance, 111
 - Matériaux, 172
 - Fillers Siliceux, 172
 - Poudre de billes de verre, 172
 - Matériaux granulaires, 139
 - Empilements, 68
 - Gaz granulaire, 67
 - Granulaires secs, 64
 - Méthode des éléments discrets, 33, 55
 - Algorithme général, 34
 - Cinétique des particules, 59
 - Détection des contacts, 55
 - Dynamique non régulière, 35
 - Dynamique régulière, 36
 - Équations du mouvement, 57
 - Pas de temps, 58
 - Schéma d'intégration, 57
 - Méthodes expérimentales, 170
 - Microscopie électronique à balayage (MEB), 178
 - Microstructure, 2, 53, 114, 126, 140, 158
 - Mobilité électrophorétique, 170
 - Électrophorèse capillaire, 170
 - Interférométrie laser doppler, 170
 - Modèle de Henry, 170
 - Potentiel zêta, 170
 - Zétasizer, 170
 - Modèle élément discret, 51
 - Morphologie, 25, 126
 - Mouvement Brownien, 5, 80
 - Nombre adimensionnel, 90, 120, 125
 - Nombre de fragmentation, 123, 150
 - Nombre de Péclet, 79
 - Nombre de Reynolds, 80, 90
 - Nombre de Reynolds particulière, 80
 - Particle-Cluster Aggregation (PCA), 31
 - Physico-chimique, 130
 - Polydisperse
 - Bidisperse, 150
 - Composition des mélanges, 142
 - Étalement granulaire, 163
 - Gaussienne, 162
 - Proportion volumique, 141, 152
 - Rapport de tailles, 141, 145
 - Potentiel électrostatique, 17
 - Équation de Poisson Boltzmann, 18
 - Modèle de la double couche, 17
 - Potentiel répulsif, 20
 - Rayon de giration, 7, 28, 111, 125
 - Restructuration, 5, 42
 - Restucturation, 7
 - Rétrodifusion, 171
 - Sédimentation, 195, 198
 - Cinétique, 188, 195
 - Migration des particules, 195
 - Séparation des phases, 195
 - Surnageant, 195
 - Taux de clarification, 195
 - Turbiscan MA 2000, 170
 - Suspension, 1, 3, 5, 8, 9, 11, 15, 21, 23, 33, 46, 48, 49, 52, 76, 77, 151, 169
 - Acqueuse, 180
 - Bidisperse, 141
 - Cimentaire, 1
 - Concentrée, 171
 - Déstabilisation, 186
 - Diluée, 101
 - Gaussienne, 161
 - Macroscopique, 5
 - Minérale, 185
 - Monodisperse, 117
 - pH, 180
 - Polydisperse, 139
 - Préparation, 174
 - Propriétés optiques, 171
 - Rhéologie, 12
 - Tridisperse, 157
 - Viscosité, 170
 - Taille des floccs, 104, 117
 - Théorie DLVO, 8, 13
 - Transmission, 171
 - Épaisseur absolue, 186
 - Épaisseur relative, 186
 - Valeur moyenne, 186
 - van der Waals, 5, 8, 13, 16, 62, 91, 140
 - Adhésion, 5
 - Cohésion, 91, 119, 130, 151, 156
 - Constante de Hamaker, 130
-



Bibliographie

- [1] A. Kimbonguila and S. Rémond. Agglomeration of fine particles under shear : DEM simulations. In *Communication par Poster réalisée au Workshop international « Flocculated suspensions from microstructure to macroscopic behavior » organisé par Lafarge et l'École des Ponts et Chaussées ParisTech dans le cadre de la Chaire « Material Science for Construction »*, Champs sur Marne, 28-29 Juin 2012. (Cité page 1.)
- [2] Patrick Thomas Spicer. *Shear-induced aggregation-fragmentation : mixing and aggregate morphology effects*. Thèse de doctorat, University of Cincinnati, 1997. (Cité pages 5, 63, 100 et 110.)
- [3] P. Cugniet. *Étude de l'agrégation de particules solides en milieu non mouillant - interprétation et modélisation*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. (Cité pages 5, 6 et 103.)
- [4] G. B. J. de Boer, G. F. M. Hoedemakers, and D. Thoenes. Coagulation in turbulent flow. part i. *Chemical Engineering Research and Design*, 67(3) :301–307, 1989. (Cité pages 5 et 42.)
- [5] M. Smoluchowski. Ververs eine metematischen theorie der koagulationskinetik kolloidol lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 92 :129–168, 1917. (Cité page 6.)
- [6] Mallorie Tourbin. *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Décembre 2006. (Cité page 7.)
- [7] Qing Jiang and Bruce E. Logan. Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions. *Environmental Science & Technology*, 25(12) :2031–2038, 1991. (Cité page 7.)
- [8] T. Serra and X. Casamitjana. Structure of the aggregates during the process of aggregation and breakup under a shear flow. *Journal of colloid and interface science*, 206(2) :505–511, 1998. (Cité pages 45, 101 et 110.)
- [9] T. Serra and Casamitjana X. Effect of the shear and volume fraction on the aggregation and breakup of particles. *AIChE Journal*, 44(8) :1724–1730, 1998. (Cité page 7.)
- [10] T. A. Witten and L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical Review Letters*, 47(19) :1400–1403, 1981. (Cité pages 7, 29, 30, 31 et 81.)
- [11] Paul Meakin. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. Lett.*, 51(13) :1119–1122, 1983. (Cité pages 30 et 33.)
- [12] M. Kolb, Botet R., and R. Jullien. Scaling of kinetically growing clusters. *Physical Review Letters*, 51(13) :1123–1126, 1983. (Cité pages 7, 29, 30 et 33.)
- [13] S. R. Forrest and T. A. Witten. Long-range correlations in smoke-particle aggregates. *J. Physics A : Math. Gen.*, 12 :109, 1979. (Cité pages 7, 25, 26, 29 et 30.)
- [14] B. B. Mandelbrot. The fractal geometry of nature. In *W.H. Freeman, New York*, 1983. (Cité pages 7, 25, 29 et 83.)

-
- [15] S. Harada, R. Tanaka, H. Nogami, and M. Sawada. Dependence of fragmentation behavior of colloidal aggregates on their fractal structure. *Journal of colloid and interface science*, 301(1) : 123–129, 2006. (Cité pages 7, 39, 102 et 113.)
- [16] S. Harada, R. Tanaka, H. Nogami, M. Sawada, and K. Asakura. Structural change in non-fractal particle clusters under fluid stress. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3) :396–402, 2007. (Cité page 7.)
- [17] A. Chougnnet, T. Palermo, A. Audibert, and M. Moan. Rheological behaviour of cement and silica suspensions : Particle aggregation modelling. *Cement and Concrete Research*, 38(11) :1297–1301, 2008. (Cité pages 7 et 45.)
- [18] A. A. Potanin. On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 145(1) :140–157, 1991. (Cité pages 7, 25, 44, 45, 112, 122 et 157.)
- [19] V. Oles. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *Journal of colloid and interface science*, 154(2) :351–358, 1992. (Cité pages 7, 42, 101 et 110.)
- [20] P. T. Spicer and S. E. Pratsinis. Coagulation and fragmentation : Universal steady-state particle-size distribution. *AIChE Journal*, 42(6) :1612–1620, 1996. (Cité page 110.)
- [21] Patrick T. Spicer and Sotiris E. Pratsinis. Shear-induced flocculation : The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. *Water Research*, 30(5) :1049 – 1056, 1996. (Cité pages 101 et 110.)
- [22] R.C. Sonntag and W.B. Russel. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. I. shear experiments. *Journal of Colloid And Interface Science*, 113(2) :399–413, 1986. (Cité pages 43, 44, 100, 101, 110, 111, 112, 113, 122, 123 et 209.)
- [23] R.C. Sonntag and W.B. Russel. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. III. converging flow. *Journal of Colloid And Interface Science*, 115(2) :390–395, 1987. (Cité pages 25, 28, 38, 43, 122 et 123.)
- [24] Richard C Sonntag and William B Russel. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses : II. theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(2) :378 – 389, 1987. (Cité pages 43, 44, 100, 101, 110, 112, 113, 114 et 122.)
- [25] R. de Rooij, A. A. Potanin, D. van den Ende, and J. Mellema. Steady shear viscosity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 99(11) :9213–9223, 1993. (Cité page 7.)
- [26] S. N. Rogak, R. C. Flagan, and H. V. Nguyen. The mobility and structure of aerosol agglomerates. *Aerosol Science and Technology*, 18(1) :25–47, 1993. (Cité page 7.)
- [27] C. M. Sorensen. The mobility of fractal aggregates : A review. *Aerosol Science and Technology*, 45 (7) :755–769, 2011. (Cité page 7.)
- [28] S. N. Rogak and R. C. Flagan. Stokes drag on self-similar clusters of spheres. *Journal of colloid and interface science*, 134(1) :206–218, 1990. (Cité page 7.)
- [29] P. Wiltzius. Hydrodynamic behavior of fractal aggregates. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :710–713, 1987. (Cité page 7.)
- [30] Z.-Y. Chen, P. Meakin, and J. M. Deutch. Comment on hydrodynamic behavior of fractal aggregates. *PhyPhys. Rev. L.*, 59 :2121, 1987.
- [31] P.N. Pusey and W. Van Megen. Observation of a glass transition in suspensions of spherical colloidal particles. *Physical Review Letters*, 59(18) :2083–2086, 1987.
- [32] Clifford P. Johnson, Xiaoyan Li, and Bruce E. Logan. Settling velocities of fractal aggregates. *Environmental Science & Technology*, 30(6) :1911–1918, 1996. (Cité page 7.)
-

- [33] W. van Saarloos. On the hydrodynamic radius of fractal aggregates. *Physica*, 147A :280–296, 1987. (Cité page 7.)
- [34] K. A. Kusters, J. G. Wijers, and D. Thoenes. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chem. Eng. Sci.*, 52 :107–121, 1996. (Cité page 7.)
- [35] B Derjaguin and L Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1-4) :30 – 59, 1941. (Cité pages 7 et 23.)
- [36] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Elsevier, Amsterdam*, 1948. (Cité pages 7, 20 et 23.)
- [37] R.J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*, 1, 1989. (Cité page 8.)
- [38] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, 1992. (Cité pages 8, 13, 14, 15, 20, 62 et 196.)
- [39] Maher El Barrak. *Contribution à l'étude de l'aptitude à l'écoulement des bétons autoplaçants à l'état frais*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 12 Juillet 2005. (Cité page 8.)
- [40] M. Yang, C. M. Neubauer, and H. M. Jennings. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : Review and results from paste. *Advanced Cement Based Materials*, 5(1) :1–7, 1997. (Cité pages 8, 20 et 130.)
- [41] C.F. Ferraris, K.H. Obla, and R. Hill. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 31(2) :245–255, 2001. (Cité page 9.)
- [42] Martin Cyr. Rheological characterization of superplasticized cement pastes containing mineral admixtures : Consequences on self-compacting concrete design. In *Proceedings of the Seventh CANMETACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*,, pages 241–255, Berlin, Allemagne, 2003. (Cité page 9.)
- [43] F Lange, H. Mörtel, and V. Rudert. Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties. *Cement and Concrete Research*, 27(10) :1481–1488, 1997. (Cité page 9.)
- [44] A.-M. Neville. *Propriétés des Bétons, traduction CRIB*. Sherbrooke, Canada, 2000. (Cité page 9.)
- [45] J.L Gallias, R Kara-Ali, and J.P Bigas. The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(10) :1543 – 1549, 2000. (Cité pages 9, 10 et 204.)
- [46] N. Bouzoubaâ and M. Lachemi. Self compacting concrete incorporating high volume of class f fly ash : Preliminary results. *Cement and Concrete Research*, 31(3) :413–420, 2001. (Cité page 9.)
- [47] P-K. Chang. An approach to optimizing mix design for properties of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(4) :623–629, 2004. (Cité page 9.)
- [48] A. Bessa-Badreddine. *Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2004. (Cité pages 9 et 10.)
- [49] J. Yammine. *Rhéologie des bétons fluides à haute performances : relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimie et propriétés mécaniques*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de Cachan, 2007. (Cité page 10.)
- [50] E. Sakai, S. Hoshimo, Y. Ohba, and M. Daimon. The fluidity of cement paste with various types of inorganic powders. In *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, volume 2002, page 8 pages, Amarkai AB, Sweden, 1997. (Cité page 10.)
-

- [51] R. Kara-Ali. *Influence des additions minérales sur le besoin en eau et les résistances mécaniques des mélanges cimentaires*. Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2002. (Cité pages 10 et 11.)
- [52] J. Baron and J.-P. Ollivier. *Les bétons, bases et données pour la formulation*. Edition Eyrolles, 1997. (Cité page 10.)
- [53] Didier Lootens, Henri Van Damme, and Pascal Hébraud. Giant stress fluctuations at the jamming transition. *Phys. Rev. Lett.*, 90(17) :178301, Apr 2003. doi : 10.1103/PhysRevLett.90.178301. (Cité page 11.)
- [54] D. Lootens. Ciment et suspensions concentrées modèles. *Écoulement, encombrement et floculation*, 2004. (Cité pages 11 et 15.)
- [55] L. Nachbaur, J. C. Mutin, A. Nonat, and L. Choplin. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cement and Concrete Research*, 31(2) :183–192, 2001. (Cité page 11.)
- [56] K. Umeya and T. Kanno. Effect of flocculation on the dilatant flow for aqueous suspensions of titanium dioxides. *Journal of Rheology*, 23(2) :123–140, 1979. (Cité page 11.)
- [57] Martin Cyr, Claude Legrand, and Michel Mouret. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. *Cement and Concrete Research*, 30(9) :1477 – 1483, 2000. ISSN 0008-8846. (Cité page 11.)
- [58] H.C. Hamaker. The london–van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4 (10) :1058 – 1072, 1937. (Cité pages 13 et 62.)
- [59] Jean-Pierre Jolivet. *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*. InterEditions/CNRS Editions, Paris,, 1994. (Cité pages 13, 14, 16, 20 et 56.)
- [60] E. M. Lifschitz. Theory of molecular attractive forces. *Soviet Physics JETP*, 2 :73–83, 1956. (Cité page 13.)
- [61] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, John Gregory, Xiaodong Jia, and Richard A Williams. Chapter 15 - application of simulation techniques to colloidal dispersion systems. In *Particle Deposition & Aggregation*, pages 402 – 425. Butterworth-Heinemann, 1995. (Cité page 14.)
- [62] R. Tadmor. The london-van der waals interaction energy between objects of various geometries. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(9) :193–202, 2001. (Cité page 14.)
- [63] Robert J. Flatt. *Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions*. Thèse de doctorat, no. 2040, EPFL, Lausanne, Switzerland, 1999. (Cité pages 14, 16 et 20.)
- [64] H.M. Jang and D.W. Fuerstenau. *Langmuir*, 3 :1114, 1987. (Cité page 14.)
- [65] D.W. Fuerstenau and K. Osseo-Asare. *Journal of Colloid And Interface Science*, 118 :524, 1987. (Cité pages 14 et 20.)
- [66] A. Haworth. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 32 :43, 1990.
- [67] L. Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 :125 – 169, 1997. (Cité pages 14, 15, 62, 73 et 130.)
- [68] M. Cates and M. Evans. *Soft and Fragile Matter, Nonequilibrium Dynamics Metastability and Flow*. Institute of Physics., 2001. (Cité page 15.)
- [69] G. L. Tan, M. F. Lemon, D. J. Jones, and R. H. French. Optical properties and london dispersion interaction of amorphous and crystalline SiO_2 determined by vacuum ultraviolet spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. *Phys. Rev. B*, 72(20) :205117, Nov 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.72.205117. (Cité page 15.)
-

- [70] R. J. Flatt. Towards a prediction of superplasticized concrete rheology. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 37(269) :289–300, 2004. (Cité page 16.)
- [71] H. B. G. Casimir and D. Polder. The influence of retardation on the london-van der waals forces. *Phys. Rev.*, 73(4) :360–372, Feb 1948. doi : 10.1103/PhysRev.73.360. (Cité page 16.)
- [72] A. Gerschel. *Liaisons Intermoléculaires*. InterEditions/CNRS Editions, Paris,, 1995. (Cité page 16.)
- [73] J. P. K. Seville, C. D. Willett, and P. C. Knight. Interparticle forces in fluidisation : A review. *Powder Tech.*, 113 :261–268, 2000. (Cité page 16.)
- [74] D.E. Yates and T. W. Healy. Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces. *Journal of Colloid And Interface Science*, 52 :222–228, 1975. (Cité page 17.)
- [75] J. A. Davis, R.O. James, and J.O. Leckie. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface : I. computation of electrical double layer propoerties in simple electrolytes. *Journal of Colloid And Interface Science*, 63 :480–499, 1978. (Cité page 17.)
- [76] R. Charmas, W. Piasecki, and W. Rudzinski. Four layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface : theoretical foundations. *Langmuir*, 11 :3199–3210, 1995. (Cité page 17.)
- [77] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*, volume I. New York, 1987. (Cité pages 17, 18 et 20.)
- [78] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Second Edition, Oxford University Press, 2002. (Cité pages 17, 18, 19 et 20.)
- [79] W. Russel, D. Saville, and W. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1991. (Cité pages 18 et 62.)
- [80] R. Hogg, T.W. Healy, and D.W. Fuerstenau. Mutual coagulation of colloidal dispersion. *Transactions of the Faraday Society*, 62 :1838–1651, 1965. (Cité page 20.)
- [81] Z. Adamczyk and P. Weronki. Applications of the dlvo theory for particle deposition problems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 83 :137–226, 1999. (Cité page 20.)
- [82] Christopher M. Neubauer, Ming Yang, and Hamlin M. Jennings. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : Effects of admixtures. *Advanced Cement Based Materials*, 8(1) :17–27, 1998. (Cité page 20.)
- [83] R. J. Flatt and P. Bowen. Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions : Domain of validity of linearized poisson-boltzmann equation for nonideal electrolytes. *Cement and Concrete Research*, 33(6) :781–791, 2003. (Cité page 20.)
- [84] R. Hogg, T.W. Healy, and D.W. Fuerstenau. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions of the Faraday Society*, 62 :1638–1651, 1966. (Cité page 20.)
- [85] M. Cerbelaud. *Hétéroagglomération de suspensions céramiques : une étude numérique*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Octobre 2008. (Cité page 20.)
- [86] G. H. Bolt. Physico-chemical analysis of the compressibility of pure clays. *Geotechnique*, 6(2) : 86–93, 1956. (Cité page 20.)
- [87] J. K. Mitchell. The fabric of natural clays and its relation to engineering properties. In *Proceedings of the Highway Research Board*, 1956.
- [88] J. K. Mitchell. *Fundamentals of Soils Behaviour*. Willey, 1991. (Cité page 20.)
- [89] Huilin Lu, Shuyan Wang, Yurong He, Jianmin Ding, Guodong Liu, and Zhenhua Hao. Numerical simulation of flow behavior of particles and clusters in riser using two granular temperatures. *Powder Technology*, 182(2) :282 – 293, 2008. (Cité page 20.)
-

-
- [90] Ranojoy D. Duffadar and Jeffrey M. Davis. Dynamic adhesion behavior of micrometer-scale particles flowing over patchy surfaces with nanoscale electrostatic heterogeneity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326(1) :18–27, 2008. (Cité page 20.)
- [91] M. Von Smoluchowski. *Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie*, 8 :182–200, 1903. (Cité page 22.)
- [92] M. Von Smoluchowski. In *Handbuch der Elektrizitat und des Magnetismus*, L. Graetz, (Ed.) Barth, Leipzig, 2 :366–428, 1921. (Cité page 22.)
- [93] E. Hückel. *Physikalische Zeitschrift*, 25 :204–210, 1924. (Cité page 22.)
- [94] D.C. Henry. *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A*, 133 :106, 1931. (Cité pages 22 et 170.)
- [95] D.C. Henry. *Transactions of the Faraday Society*, 44 :1021–1026, 1948. (Cité page 22.)
- [96] Philippe Leroy, Christophe Tournassat, and Mohamed Bizi. The influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of tio₂ nanoparticles. *Journal of Colloid And Interface Science*, 356(2) :442–453, 2011. (Cité page 22.)
- [97] A. M. Islam, B. Z. Chowdhry, and M. J. Snowden. Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62(2-3) :109–136, 1995. ISSN 0001-8686. (Cité page 23.)
- [98] B.B. Mandelbrot. *Les objets fractals : forme, hasard et dimension*. 3e édition, Flammarion, France, 1989. (Cité page 25.)
- [99] D.A. Weitz and M. Oliveria. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Physical Review Letters*, 52(16) :1433–1436, 1984. (Cité page 25.)
- [100] P. Meakin, B. Donn, and G. W. Mulholland. Collisions between point masses and fractal aggregates. *Langmuir*, 5(2) :510–518, 1989. (Cité page 25.)
- [101] J.G. Rarity. Colloids stick to fractal rules. *Nature*, 339 :340–341, 1989. (Cité page 25.)
- [102] A. A. Potanin. On the computer simulation of the deformation and breakup of colloidal aggregates in shear flow. *Journal of colloid and interface science*, 157(2) :399–410, 1992. (Cité pages 25, 39, 44, 112 et 122.)
- [103] A. A. Potanin. On the self-consistent calculations of the viscosity of colloidal dispersions. *Journal of colloid and interface science*, 156(1) :143–152, 1993. (Cité pages 42, 64 et 122.)
- [104] A. A. Potanin and W. B. Russel. Fractal model of consolidation of weakly aggregated colloidal dispersions. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 53(4 SUPPL. B) :3702–3709, 1996.
- [105] P. D. Patel and W. B. Russel. A mean field theory for the rheology of phase separated or flocculated dispersions. *Colloids and Surfaces*, 31(C) :355–383, 1988.
- [106] W. . Shih, W. Y. Shih, S. . Kim, J. Liu, and I. A. Aksay. Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels. *Physical Review A*, 42(8) :4772–4779, 1990.
- [107] R. Wessel and R. C. Ball. Fractal aggregates and gels in shear flow. *Physical Review A*, 46(6) :R3008–R3011, 1992. (Cité pages 25, 44, 111, 112 et 122.)
- [108] A. V. Filippov, M. Zurita, and D. E. Rosner. Fractal-like aggregates : Relation between morphology and physical properties. *Journal of colloid and interface science*, 229(1) :261–273, 2000. (Cité page 25.)
- [109] C.M. Sorensen. Light scattering by fractal aggregates : A review. *Aerosol Science and Technology*, 35(2) :648–687, 2001. (Cité page 25.)
-

- [110] S. Veerapaneni and M.R. Wiesner. Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability. *Journal of colloid and interface science*, 177(1) :45–57, 1996. (Cité page 26.)
- [111] A. Thill. *Agrégation des particules : structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié : l'estuaire du Rhône*. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2006. (Cité page 26.)
- [112] Mathieu Maugendre. *Étude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester*. Thèse de doctorat, INSA de Rouen, 21 Décembre 2009. (Cité page 26.)
- [113] G.C. Bushell, Y.D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, and R. Amal. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95(1) :1–50, 2002. (Cité pages 26 et 107.)
- [114] Claudia Secrieru. *Applications de l'analyse fractale dans le cas de ruptures dynamique*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Arts et Métiers de Paris, 2009. (Cité page 26.)
- [115] T. Freltoft, J.K. Kjems, and S.K. Sinha. Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Physical Review B*, 33(1) :269–275, 1986. (Cité page 26.)
- [116] C. M. Sorensen, J. Cai, and N. Lu. Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames. *Appl. Opt.*, 31(30) :6547–6557, 1992.
- [117] O. Link, D. R. Snelling, K.A. Thomson, and G. J. Smallwood. Development of absolute intensity multi-angle light scattering for the determination of polydisperse soot aggregate properties. In *Proceedings of the Combustion Institute*, volume 33, pages 847–854, 2011. (Cité page 26.)
- [118] C. Van Gulijk, J.C.M. Marijnissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, and A. Schmidt-Ott. Measuring diesel soot with a scanning mobility particlesizer and an electrical low-pressure impact : performance assessment with a model for fractal-like agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 35(5) :633–655, 2004. (Cité page 26.)
- [119] M. Wozniak, F.R.A. Onofri, S. Barbosa, J. Yon, and J. Mroczka. Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from tem images. *Journal of Aerosol Science*, 47(0) :12–26, 2012. (Cité pages 26 et 83.)
- [120] D. Lottin, R. Lasfargues, D. Ferry, D. Delhay, F.X. Ouf, and J. Yon. Caractérisation 2d et 3d de nanoparticules de suie aéronautique par tomographie électronique en transmission et traitement d'images. CFA, 2012. (Cité page 26.)
- [121] R. Jullien and R. Botet. *Aggregation and Fractal Aggregates*, 1987. (Cité page 26.)
- [122] S. Friedlander. *Smoke, dust, and haze*. Second Edition, Oxford University Press, New York, 2000.
- [123] M.L. Eggersdorfer, D. Kadau, H.J. Herrmann, and S.E. Pratsinis. Fragmentation and restructuring of soft-agglomerates under shear. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2) :261–268, 2010. (Cité pages 26, 39, 42, 45, 56, 58, 62, 81, 84, 100, 101, 110, 111, 112, 113, 116, 120, 122 et 123.)
- [124] T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. 2e édition, World Scientific, Singapore, 1992. (Cité pages 26 et 29.)
- [125] Julien Doyon. Simulation numérique d'agrégats fractals en milieu de microgravité. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Canada, 2011. (Cité pages 26 et 27.)
- [126] C. M. Sorensen and G. C. Roberts. The prefactor of fractal aggregates. *Journal of colloid and interface science*, 186(2) :447–452, 1997. (Cité page 27.)
- [127] A. M. Brasil, T. L. Farias, M. G. Carvalho, and U. O. Koylu. Numerical characterization of the morphology of aggregated particles. *Journal of Aerosol Science*, 32(4) :489–508, 2001.
-

- [128] F. Liu, D. R. Snelling, and G. J. Smallwood. Effects of the fractal prefactor on the optical properties of fractal soot aggregates. In *ASME Conference Proceedings*, number n°43901, pages 363–371, 2009.
- [129] M. Shapiro, P. Vainshtein, D. Dutcher, M. Emery, M. Stolzenburg, D. Kittelson, and P. McMurry. Characterization of agglomerates by simultaneous measurement of mobility, vacuum aerodynamic diameter and mass. *Journal of Aerosol Science*, 44 :24–45, 2012. (Cité page 27.)
- [130] Chloé Caumont-Prim. *Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière*. Thèse de doctorat, INSA Rouen, Janvier 2013. (Cité page 27.)
- [131] Lech Gmachowski. Hydrodynamics of aggregated media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 178(1) :80 – 86, 1996. ISSN 0021-9797. (Cité pages 27 et 107.)
- [132] Lech Gmachowski. Estimation of the dynamic size of fractal aggregates. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 170(2-3) :209–216, 2000. (Cité page 27.)
- [133] R. J. Samson, G. W. Mulholland, and J. W. Gentry. Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir*, 3(2) :272–281, 1987. (Cité page 29.)
- [134] A. Schmidt-Ott. New approaches to in situ characterization of ultrafine agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 19(5) :553–557,559–563, 1988. (Cité page 29.)
- [135] Paul Meakin. *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge University Press, 1998. (Cité page 29.)
- [136] D. A. Weitz and J. S. Huang. Self-similar structures and the kinetics of aggregation of gold colloids. *Kinetics of Aggregation and Gelation*, 1984.
- [137] M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball, R. Klein, and P. Meakin. Universality in colloid aggregation. *Nature*, 339(6223) :360–362, 1989. (Cité page 29.)
- [138] A.-L. Barabasi and H.E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University PreCa, New York, 1995. (Cité page 29.)
- [139] D. Avnir. *The fractal Approach to Heterogeneous Chemistry : Surfaces, Colloids, Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1989. (Cité page 29.)
- [140] Paul Meakin. *Phys Rev A*, 27 :604, 1973. (Cité page 29.)
- [141] P. M. Mors, Robert Botet, and Rémi Jullien. Cluster-cluster aggregation with dipolar interactions. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 20 :L975–L989, 1987. (Cité page 30.)
- [142] C. Rioux, L. Potvin, and R. J. Slobodrian. Particle-particle aggregation with $1/r^2$ forces in reduce gravity environments. *Phys. Rev. E*, 52 :2099–2101, 1995.
- [143] D.A. Weitz, M.Y. Lin, and C.J. Sandroff. Colloidal aggregation revisited new insights based on fractal structure and surface-enhanced raman scattering. *Surface Science*, 158(1-3) :147–164, 1985.
- [144] P. Meakin and F. Family. Structure and dynamics of reaction-limited aggregation. *Physical Review A*, 36(11) :5498–5501, 1987. (Cité page 30.)
- [145] P. Meakin. Effects of cluster trajectories on cluster-cluster aggregation : A comparison of linear and brownian trajectories in two- and three-dimensional simulations. *Physical Review A*, 29(2) : 997–999, 1984. (Cité page 30.)
- [146] P. Meakin. Off-lattoff simulations of cluster-cluster aggregation in dimension 2-6. *Phys. Rev. Lett. A*, 107(6) :269–272, 1985.
-

- [147] Paul Meakin. A historical introduction to computer models for fractal aggregates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15 :97–117, 1999. (Cité pages 30 et 81.)
- [148] R. Botet. Les fractals en physique. *Techniques de l'ingénieur, traité Sciences fondamentales, AF 4 500*, pages 1–18, 10 Avril 2001. (Cité page 30.)
- [149] R Botet and R Jullien. Size distribution of clusters in irreversible kinetic aggregation. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 17(12) :2517, 1984. (Cité pages 31 et 81.)
- [150] R. Jullien, M. Kolb, and R. Botet. Aggregation by kinetic clustering of clusters in dimensions d greater than 2. *Journal de physique. Lettres*, 45(5) :211–216, 1984. (Cité pages 31 et 81.)
- [151] R. Jullien and R. Botet. Aggregation and fractal aggregates. In *World Scientific*, Singapore, 1987. (Cité page 31.)
- [152] M. Ludwig Eggersdorfer. *Nanoparticle Agglomerates and Aggregates in Aerosols by Coagulation and Sintering*. Thèse de doctorat, ETH ZURICH, 2012. (Cité page 31.)
- [153] M. Tence, J. P. Chevalier, and R. Jullien. On the measurement of the fractal dimension of aggregated particles by electron microscopy : experimental method, corrections and comparison with numerical models. *Journal de physique Paris*, 47(11) :1989–1998, 1986. (Cité pages 31, 47 et 145.)
- [154] D. N. Sutherland. Comments on vold's simulation of floc formation. *Journal of colloid and interface science*, 22(3) :300–302, 1966. (Cité page 31.)
- [155] D. W. Schaefer. Polymers, fractals, and ceramic materials. *Science*, 243(4894) :1023–1027, 1989. (Cité page 32.)
- [156] T. A. Witten and M. E. Gates. Tenuous structures from disorderly growth processes. *Science*, 232 (4758) :1607–1612, 1986. (Cité page 32.)
- [157] S. Tang, J.M. Preece, C.M. McFarlane, and Z. Zhang. Fractal morphology and breakage of dlca and rlca aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221(1) :114–123, 2000. (Cité page 32.)
- [158] Manuel Rottereau. *Agrégation, percolation et séparation de phase d'une assemblée de sphères dures browniennes adhésives. Approche par Simulation hors réseau*. Thèse de doctorat, Université du Maine, Janvier 2005. (Cité page 33.)
- [159] R Jullien and M Kolb. Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 17(12) :L639, 21 August 1984. (Cité page 33.)
- [160] M. Kolb and R. Jullien. Chemically limited versus diffusion limited aggregation. *Journal Phys. Lett.*, 45 :L977–L981, 1984. (Cité page 33.)
- [161] P. A. Cundall and O. D. L. Strack. Discrete numerical model for granular assemblies. *Geotechnique*, 29(1) :47–65, 1979. (Cité pages 33, 35, 36, 57 et 58.)
- [162] R. Y. Yang, R. P. Zou, and A. B. Yu. Computer simulation of the packing of fine particles. *Phys. Rev. E*, 62(3) :3900–3908, Sep 2000. (Cité pages 34, 62, 73, 74, 75, 151 et 213.)
- [163] Shu-San Hsiau and Shie-Chen Yang. Numerical simulation of self-diffusion and mixing in a vibrated granular bed with the cohesive effect of liquid bridges. *Chemical Engineering Science*, 58(2) :339 – 351, 2003.
- [164] Stefan Radl, Eva Kalvoda, Benjamin J. Glasser, and Johannes G. Khinast. Mixing characteristics of wet granular matter in a bladed mixer. *Powder Technology*, 200(3) :171 – 189, 2010.
- [165] Lala Zhao, Chusheng Liu, Yang Zhang, and Junxia Yan. Computer simulation of particle segregation process using 3d discrete element method. In *Proc. International Conference on Computational Intelligence and Software Engineering CiSE 2009*, pages 1–3, 2009.
-

- [166] Jérôme Fortin. *Simulation numérique de la dynamique des systèmes multicorps appliquée aux milieux granulaires*. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, Janvier 2000.
- [167] Frédéric Da Cruz. *Ecoulements de grains secs : frottement et blocage*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- [168] A. Kimbonguila, M. Guessasma, P. Coorevits, J. Fortin, and E. Bellenger. Discrete modelling of the fragmentation of granular media under compressive forces : Application to grinding process. In *The Sixth International Conference on Engineering Computational Technology, 2-5 September, Athens, Greece, 2008*.
- [169] A. Kimbonguila, M. Guessasma, J. Fortin, P. Coorevits, and E. Bellenger. Numerical modeling of granular material fragmentation by using discrete element method. In *AGS'08 Hammamet, 5-8 May, Hammamet, Tunisie., 2008*.
- [170] A. Kimbonguila, M. Guessasma, J. Fortin, P. Coorevits, and E. Bellenger. Modélisation numérique du broyage d'un matériau granulaire par compression. In *GdR MeGe, Couplage Multi-Physiques et Multi-échelles en Mécanique Géo-environnementale, 9-11 Juin, La Rochelle, France, 2008*. (Cité page 34.)
- [171] Didier Müller. *Techniques informatiques efficaces pour la simulation de milieux granulaires par des méthodes d'éléments distincts*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Juillet 1996. (Cité pages 34 et 35.)
- [172] H. J. Herrmann and S. Luding. Modeling granular media on the computer. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 10(4) :189–231, 1998.
- [173] Thorsten Pöschel and T. Schwager. *Computational Granular Dynamics : Models and Algorithms*. Springer, 2005. (Cité pages 34, 35, 55 et 58.)
- [174] Hiroshi Mio, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, and Jusuke Hidaka. Optimum cell size for contact detection in the algorithm of the discrete element method. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 38(12) :969–975, 2005. (Cité page 35.)
- [175] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1) :98, Jul 1967. doi : 10.1103/PhysRev.159.98.
- [176] Hiroshi Mio, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa, and Jusuke Hidaka. Cell optimization for fast contact detection in the discrete element method algorithm. *Advanced Powder Technology*, 18(4) :441–453, 2007.
- [177] Jérôme Fortin and Patrice Coorevits. Selecting contact particles in dynamics granular mechanics systems. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 168(1-2) :207 – 213, 2004.
- [178] F. Lominé. *Ecoulements de particules dans un milieu poreux*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2007. (Cité page 35.)
- [179] M. Jean and J.-J. Moreau. Unilaterality and dry friction in the dynamics of rigid body collections. *Contact mechanics, éd. par A. Curnier.*, pages 31–48., 1992. (Cité page 36.)
- [180] J.-J. Moreau. Some numerical methods in multibody dynamics : application to granular materials. *Eur. J. Mech., A/Solidss*, 13 :93–114, 1994.
- [181] M. Jean. The non-smooth contact dynamics method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 177(3-4) :235 – 257, 1999. (Cité page 36.)
- [182] G. De Saxcé and L. Bousshine. Limit analysis theorems for implicit standard materials : Application to the unilateral contact with dry friction and the non-associated flow rules in soils and rocks. *International Journal of Mechanical Sciences*, 40(4) :387–398, 1998. (Cité page 36.)
-

- [183] J. Fortin and G. De Saxcé. Numerical modelisation of granular media by the bipotential approach [modelisation numerique des milieux granulaires par l'approche du bipotentiel]. *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIb : Mecanique, Physique, Chimie, Astronomie*, 327(8) :721–724, 1999. (Cité page 36.)
- [184] J.J. Moreau. Modélisation et simulation de matériaux granulaires. In *35e Congrès National d'Analyse Numérique*, Montpellier, France, Juin 2003. (Cité page 36.)
- [185] Bernard Cambou and Michel Jean. *Micromécanique des matériaux granulaires*. Traité MIT- Mécanique et Ingénierie des matériaux, 2001. (Cité pages 36 et 37.)
- [186] P. A. Cundall and O. D. L. Strack. A computer model for simulating progressive large scale movement of blocky rock systems. In *Proceedings of the Symposium of the International Society of Rock Mechanics*, 1971. (Cité page 36.)
- [187] M. Renouf. *Optimisation numérique et calcul parallèle pour l'étude des milieux divisés bi-et tridimensionnels*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2004. (Cité page 37.)
- [188] M. Vanni and A. Gastaldi. Hydrodynamic forces and critical stresses in low-density aggregates under shear flow. *Langmuir*, 27(21) :12822–12833, 2011. (Cité pages 37, 39, 40 et 43.)
- [189] D. F. Bagster and D. Tomi. The stresses within a sphere in simple flow fields. *Chemical Engineering Science*, 29(8) :1773–1783, 1974. (Cité page 38.)
- [190] P. M. Adler. Study of disaggregation effects in sedimentation. *AIChEJ*, 25(3) :487–493, 1979. (Cité page 38.)
- [191] P. M. Adler and P. M. Mills. Motion and rupture of a porous sphere in a linear flow field. *Journal of Rheology*, 23(1) :25–37, 1979. (Cité page 38.)
- [192] S. W. Horwatt, D. L. Feke, and I. Manas-Zloczower. The influence of structural heterogeneities on the cohesivity and breakup of agglomerates in simple shear flow. *Powder Technology*, 72(2) : 113–119, 1992. (Cité pages 38 et 113.)
- [193] Steven W. Horwatt, Manas-Zloczower, and D.L. Feke. Dispersion behavior of heterogeneous agglomerates at supercritical stresses. *Chemical Engineering Science*, 47(8) :1849–1855, 1992. (Cité page 38.)
- [194] N. D. Vassileva, D. Van Den Ende, F. Mugele, and J. Mellema. Fragmentation and erosion of two-dimensional aggregates in shear flow. *Langmuir*, 23(5) :2352–2361, 2007. (Cité page 39.)
- [195] A. Zacccone, M. Soos, M. Lattuada, H. Wu, M.U. Bäbler, and M. Morbidelli. Breakup of dense colloidal aggregates under hydrodynamic stresses. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 79(6), 2009. (Cité pages 39, 111 et 122.)
- [196] Andrea Gastaldi and Marco Vanni. The distribution of stresses in rigid fractal-like aggregates in a uniform flow field. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(1) :18 – 30, 2011. (Cité pages 39 et 82.)
- [197] V. Becker and H. Briesen. Tangential-force model for interactions between bonded colloidal particles. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 78(6), 2008. (Cité pages 39 et 46.)
- [198] V. Becker and H. Briesen. *Phys. Rev.*, 71 :061404, 2009. (Cité pages 39 et 64.)
- [199] D. Chen and M. Doi. Simulation of aggregating colloids in shear flow. ii. *The Journal of chemical physics*, 91(4) :2656–2663, 1989.
- [200] M. Doi and D. Chen. Simulation of aggregating colloids in shear flow. *The Journal of chemical physics*, 90(10) :5271–5279, 1989. (Cité page 64.)
-

- [201] A. A. Potanin. On the model of colloid aggregates and aggregating colloids. *The Journal of chemical physics*, 96(12) :9191–9200, 1992. (Cité page 39.)
- [202] K. Higashitani, K. Iimura, and H. Sanda. Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids. *Chemical Engineering Science*, 56(9) :2927–2938, 2001. (Cité pages 39, 41, 44, 58, 62, 110, 113 et 123.)
- [203] M. Fanelli, D. L. Feke, and I. Manas-Zloczower. Prediction of the dispersion of particle clusters in the nano-scale - part i : Steady shearing responses. *Chemical Engineering Science*, 61(2) : 473–488, 2006. (Cité pages 39, 63 et 100.)
- [204] G. Bossis, A. Meunier, and J. F. Brady. Hydrodynamic stress on fractal aggregates of spheres. *The Journal of chemical physics*, 94(7) :5064–5070, 1991. (Cité page 39.)
- [205] Y. M. Harshe, M. Lattuada, and M. Soos. Experimental and modeling study of breakage and restructuring of open and dense colloidal aggregates. *Langmuir*, 27(10) :5739–5752, 2011. (Cité pages 39, 110, 111, 112 et 122.)
- [206] L. Sanchez Fellay and M. Vanni. The effect of flow configuration on hydrodynamic stresses and dispersion of low density rigid aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 388(1) :47–55, 2012. (Cité pages 39 et 40.)
- [207] A. Kimbonguila and S. Rémond. Modélisation discrète de l'agglomération des fines en suspension. In *Actes des 12^{ème} Journées scientifiques du (RF)²B : Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton*, volume 1, pages 93–102, Luxembourg, 7-8 juillet 2011. (Cité pages 39 et 61.)
- [208] A. Kimbonguila and S. Rémond. Modélisation DEM de l'agglomération des fines minérales en suspension : influence du gradient de vitesse, de la minéralogie et du pH sur la taille des agglomérats. In *Actes des XXX^{ème} Rencontres AUGC-IBPSA*, volume 1, Chambéry, Savoie, 6-8 juin 2012. (Cité pages 39 et 61.)
- [209] C. Dominik and A. G. G. M. Tielens. The physics of dust coagulation and the structure of dust aggregates in space. *Astrophysical Journal Letters*, 480(2 PART I) :647–673, 1997. (Cité page 39.)
- [210] Ko Higashitani and Kenji Iimura. Two-dimensional simulation of the breakup process of aggregates in shear and elongational flows. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204(2) :320–327, 1998. (Cité pages 40, 41, 43, 44, 47, 63, 103, 113 et 123.)
- [211] V. Becker, E. Schlauch, M. Behr, and H. Briesen. Restructuring of colloidal aggregates in shear flows and limitations of the free-draining approximation. *Journal of colloid and interface science*, 339(2) :362–372, 2009. (Cité pages 41, 45 et 46.)
- [212] Hozumi H. Tambo, N. Physical characteristics of flocs. ii. strength of floc. *Water Research*, 13(5) : 421–427, 1979. (Cité page 42.)
- [213] K. A. Kusters. *The Influence of Turbulence on Aggregation of Small Particles in Agitated Vessels*, 1991. (Cité page 42.)
- [214] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, John Gregory, Xiaodong Jia, and Richard A Williams. Modelling of aggregation processes. In *Particle Deposition & Aggregation*, pages 157 – 202. Butterworth-Heinemann, 1995. (Cité pages 42, 45 et 62.)
- [215] Ko Higashitani, Nobufumi Inada, and Toyohiko Ochi. Floc breakup along centerline of contractile flow to orifice. *Colloids and Surfaces*, 56(C) :13–23, 1991. (Cité page 44.)
- [216] A.K.C. Yeung and R. Pelton. Micromechanics : A new approach to studying the strength and breakup of flocs. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2) :579–585, 1996. (Cité page 44.)
- [217] Y. M. Harshe and M. Lattuada. Breakage rate of colloidal aggregates in shear flow through stokesian dynamics. *Langmuir*, 28(1) :283–292, 2012. (Cité pages 44 et 123.)
-

- [218] John S. Shrimpton and Matthew Danby. Effect of poly-dispersity on the stability of agglomerates subjected to simple fluid strain fields. *Powder Technology*, 228(0) :241 – 249, 2012. (Cité pages 44, 47 et 123.)
- [219] P. Snabre and P. Mills. Ii. rheology of weakly flocculated suspensions of viscoelastic particles. *Journal de Physique III*, 6(12) :1835–1855, 1996. (Cité pages 44, 45 et 112.)
- [220] P. Snabre, L. Haider, and M. Boynard. Ultrasound and light scattering from a suspension of reversible fractal clusters in shear flow. *European Physical Journal E*, 1(1) :41–53, 2000.
- [221] Francisco E Torres, William. B. Russel, and William. R. Schowalter. Floc structure and growth kinetics for rapid shear coagulation of polystyrene colloids. *Journal of colloid and interface science*, 142(2) :554–574, 1991. (Cité pages 44, 112, 116 et 122.)
- [222] L.B. Brakalov. A connection between the orthokinetic coagulation capture efficiency of aggregates and their maximum size. *Chemical Engineering Science*, 42(10) :2373 – 2383, 1987. doi : 10.1016/0009-2509(87)80111-2. (Cité pages 45 et 122.)
- [223] P. Snabre and P. Mills. I. rheology of weakly flocculated suspensions of rigid particles. *Journal de Physique III*, 6(12) :1811–1834, 1996. (Cité page 45.)
- [224] P. Snabre and P. Mills. Rheology of concentrated suspensions of viscoelastic particles. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 152 :79–88, 1999.
- [225] P. Mills and P. Snabre. Rheology and structure of concentrated suspensions of hard spheres. shear induced particle migration. *J Phys. II France* 5, pages 1597–1608, 1995. (Cité page 45.)
- [226] H.E. Stanley. Application of fractal concepts to polymer statistics and to anomalous transport in randomly porous media. *Journal of Statistical Physics*, 36(5-6) :843–860, 1984. (Cité page 45.)
- [227] Nikolay V. Dokholyan, Sergey V. Buldyrev, Shlomo Havlin, Peter R. King, Youngki Lee, and H. Eugene Stanley. Distribution of shortestpaths in percolation. *Physica A*, 266 :55–61, 1999. (Cité page 45.)
- [228] S Havlin. *Kinetics of Aggregation and Gelation*. Elsevier, Amsterdam/New York, 1984. (Cité page 45.)
- [229] Volker Becker and Heiko Briesen. A master curve for the onset of shear induced restructuring of fractal colloidal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1) :32 – 36, 2010. (Cité page 46.)
- [230] Zhengbiao Peng, Elham Doroodchi, and Geoffrey Evans. Dem simulation of aggregation of suspended nanoparticles. *Powder Technology*, 204(1) :91 – 102, 2010. ISSN 0032-5910. (Cité page 46.)
- [231] A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W.C.K. Poon, S.U. Egelhaaf, and P. Schurtenberger. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*, 432(7016) : 492–495, 2004. (Cité page 46.)
- [232] A.I. Campbell, V.J. Anderson, J.S. Van Duijneveldt, and P. Bartlett. Dynamical arrest in attractive colloids : The effect of long-range repulsion. *Physical Review Letters*, 94(20), 2005. (Cité page 46.)
- [233] G. Bushell and R. Amal. Fractal aggregates of polydisperse particles. *Journal of colloid and interface science*, 205(2) :459–469, 1998. (Cité pages 47 et 145.)
- [234] M. L. Eggersdorfer and S. E. Pratsinis. The structure of agglomerates consisting of polydisperse particles. *Aerosol Science and Technology*, 46(3) :347–353, 2012. (Cité page 47.)
- [235] C. Tontrup. *Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière. Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG) & École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 10 Septembre 1999. (Cité page 49.)
-

- [236] S. Rémond and J. L. Gallias. Modelling of granular mixtures placing. comparison between a 3d full-digital model and a 3d semi-digital model. *Powder Technology*, 145(1) :51 – 61, 2004. (Cité pages 52 et 55.)
- [237] W.H. Press and S. A. Teukolsky. Portable random number generators. *Computers in Physics*, 6 (5) :522–524, 1992. (Cité pages 52 et 68.)
- [238] S. Rémond. DEM simulation of small particles clogging in the packing of large beads. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 389(21) :4485 – 4496, 2010. (Cité pages 52, 53 et 55.)
- [239] A. Di Renzo and F. P. Di Maio. Comparison of contact-force models for the simulation of collisions in dem-based granular flow codes. *Chemical Engineering Science*, 59(3) :525 – 541, 2004. (Cité page 57.)
- [240] F.Y. Fraige and P.A. Langston. Integration schemes and damping algorithms in distinct element models. *Advanced Powder Technology*, 15(2) :227 – 245, 2004.
- [241] Jens A. Melheim. Cluster integration method in lagrangian particle dynamics. *Computer Physics Communications*, 171(3) :155–161, 2005.
- [242] Harald Kruggel-Emden, Erdem Simsek, Siegmund Wirtz, and Viktor Scherer. A comparative numerical study of particle mixing on different grate designs through the discrete element method. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 129(4) :593–600, 2007. (Cité page 57.)
- [243] Jean-Patrick Plassiard. *Modélisation par la méthode des éléments discrets d'impacts de blocs rocheux sur structures de protection type merlons*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. (Cité page 58.)
- [244] Kazuo Tsuji, Tomohiko Taminato, Hitoshi Ishida, Yoshimasa Okamoto, Yoshiyuki Tsuura, Seika Kato, Takeshi Kurose, Yasunobu Okada, Hiroo Imura, and Yutaka Seino. Selective impairment of the cytoplasmic ca^{2+} response to glucose in pancreatic [beta] cells of streptozocin-induced non-insulin-dependent diabetic rats. *Metabolism*, 42(11) :1424 – 1428, 1993. doi : DOI:10.1016/0026-0495(93)90193-R. (Cité page 58.)
- [245] Kevin Francis Malone and Bao Hua Xu. Determination of contact parameters for discrete element method simulations of granular systems. *Particuology*, 6(6) :521 – 528, 2008. (Cité page 58.)
- [246] H. Kruggel-Emden, S. Wirtz, and V. Scherer. Applicable contact force models for the discrete element method : The single particle perspective. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 131(2) : 024001, 2009. (Cité page 58.)
- [247] Paul W. Cleary. DEM simulation of industrial particle flows : case studies of dragline excavators, mixing in tumblers and centrifugal mills. *Powder Technology*, 109(1-3) :83 – 104, 2000. ISSN 0032-5910. (Cité page 58.)
- [248] H. Hertz. Über die berührung fester elastischer körper. *J. reine angewandte Mathematik*, 92 : 156–171, 1882. (Cité page 60.)
- [249] Nikolai V. Brilliantov, Frank Spahn, Jan-Martin Hertzsch, and Thorsten Poschel. The collision of particles in granular systems. *Physica A : Statistical and Theoretical Physics*, 231(4) :417 – 424, 1996. (Cité page 60.)
- [250] Nikolai V. Brilliantov, Frank Spahn, Jan-Martin Hertzsch, and Thorsten Poschel. Model for collisions in granular gases. *Phys Rev E*, 53 :5382, 1996.
- [251] Rosa Ramirez, Nikolai V. Poeschel, T.and Brilliantov, and T. Schwager. Coefficient of restitution of colliding viscoelastic spheres. *Phys. Rev. E*, 60 :4465, 1999. (Cité page 60.)
- [252] K. L. Johnson. Contact mechanics. *Cambridge University Press, Cambridge*, 1985. (Cité page 60.)
-

- [253] C. A. Coulomb. Théorie des machines simples. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, 10 : 161–332, 1781. (Cité page 60.)
- [254] Pierre-Emmanuel Peyneau. *Étude du comportement et du compactage de pâtes granulaires par simulation numérique discrète*. Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2 novembre 2009. (Cité page 60.)
- [255] R.D Mindlin and H. Deresiewicz. *J. Appl. Mech.*, 20 :327–344, 1953. (Cité pages 61, 74 et 75.)
- [256] P. A. Langston, U. Tuzun, and D. M. Heyes. Discrete element simulation of granular flow in 2D and 3D hoppers : Dependence of discharge rate and wall stress on particle interactions. *Chemical Engineering Science*, 50(6) :967 – 987, 1995. (Cité page 61.)
- [257] E. Tijssens, H. Ramon, and J. De Baerdemaeker. Discrete element modelling for process simulation in agriculture. *Journal of Sound and Vibration*, 266(3) :493 – 514, 2003. (Cité page 61.)
- [258] F. A. Gilabert, J.-N. Roux, and A. Castellanos. Computer simulation of model cohesive powders : Influence of assembling procedure and contact laws on low consolidation states. *Phys. Rev. E*, 75 :011303, 2007. (Cité page 61.)
- [259] F. A. Gilabert, J.-N. Roux, and A. Castellanos. Computer simulation of model cohesive powders : plastic consolidation, structural changes and elasticity under isotropic loads. *Phys. Rev. E*, 78 : 031305, 2008. (Cité page 61.)
- [260] Farhang Radjaï and Frédéric Dubois. *Modélisation numérique discrète des matériaux granulaires*. MIM - Mécanique et Ingénierie des Matériaux, Septembre 2010. (Cité page 61.)
- [261] F. P. Beer and E. R. Johnson. *Mechanics for engineers-statics and dynamics*. MacGraw-Hill, New York, 1976. (Cité page 61.)
- [262] N.V. Brilliantov and T. Pöschel. Rolling friction of a viscous sphere on a hard plane. *Europhysics Letters*, 42(5) :511–516, 1998.
- [263] K. Iwashita and M. Oda. Rolling resistance at contacts in simulation of shear band development by dem. *Journal of Engineering Mechanics*, 124(3) :285–292, 1998.
- [264] Y. C. Zhou, B. D. Wright, R. Y. Yang, B. H. Xu, and A. B. Yu. Rolling friction in the dynamic simulation of sandpile formation. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 269(2-4) :536 – 553, 1999. (Cité page 61.)
- [265] K. M. Khan and G. Bushell. Comment on "rolling friction in the dynamic simulation of sandpile formation". *Physica A*, 352 :522–524, 2005.
- [266] S. Luding. Cohesive, frictional powders : Contact models for tension. *Granular Matter*, 10(4) : 235–246, 2008.
- [267] J. Ai, J.-F. Chen, J.M. Rotter, and J.Y. Ooi. Assessment of rolling resistance models in discrete element simulations. *Powder Technol*, 206 :269–282, 2011.
- [268] C.M. Wensrich and A. Katterfeld. Rolling friction as a technique for modelling particle shape in DEM. *Powder Technology*, 217 :409–417, 2012. (Cité page 61.)
- [269] P. C. Hiemenz. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 1986. (Cité page 62.)
- [270] Ko Higashitani. Suspension rheology – fundamentals and application to industrial processes. *Chemical Engineering Science*, 56(9) :2899 – 2899, 2001. (Cité page 62.)
- [271] Kenji Limura, Satoshi Watanabe, Michitaka Suzuki, Mitsuaki Hirota, and Ko Higashitani. Simulation of entrainment of agglomerates from plate surfaces by shear flows. *Chemical Engineering Science*, 64(7) :1455 – 1461, 2009. (Cité page 62.)
- [272] G. G. Stokes. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 9 :8–27, 1851. (Cité page 63.)
-

- [273] T. G. M. van de Ven. *Colloidal Hydrodynamics*. Academic Press Limited, London, UK, 1989. (Cité page 63.)
- [274] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, 1991. (Cité page 63.)
- [275] Donghui Chen and Masao Doi. Microstructure and viscosity of aggregating colloids under strong shearing force. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2) :286 – 292, 1999. (Cité page 64.)
- [276] Andrew A. Potanin. On models of granular material flow under dynamic conditions. *Powder Technology*, 69(2) :107 – 117, 1992. (Cité page 64.)
- [277] A. Rényi. On a one-dimensional problem concerning random space filling. *Magyar Tud. Akad. Mat. Kutato Int. Közl*, 3(1-2) :109–127, 1958. (Cité page 67.)
- [278] B. Widom. Random Sequential Addition of hard spheres to a volume. *The Journal of Chemical Physics*, 44(10) :3888–3894, 1966.
- [279] Patrick Richard. *Etude de la géométrie de milieux granulaires modèles tridimensionnels par simulation numérique*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Juin 2000. (Cité page 67.)
- [280] R. Y. Yang, R. P. Zou, and A. B. Yu. Voronoi tessellation of the packing of fine uniform spheres. *Phys. Rev. E*, 65(4) :041302, Apr 2002. doi : 10.1103/PhysRevE.65.041302. (Cité pages 74 et 75.)
- [281] C. L. Feng and A. D. Yu. Effect of liquid addition on the packing of mono-sized coarse spheres. *Powder Technology*, 99(1) :22 – 28, 1998. (Cité pages 74, 75 et 151.)
- [282] J. V. Milewski. Handbook of fillers and reinforcements for plastics. *J. V. Milewski and H. S. Katz (Van Nostrand Reinhold, New York, pages 14–33, 1987. (Cité pages 74, 75 et 151.)*
- [283] Grégoire Pianet. *Simulations 3D non-stationnaires dédiées à l'investigation de processus de sédimentation à forte dynamique*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2005. (Cité page 80.)
- [284] Guixiang Yang and Pratim Biswas. Computer simulation of the aggregation and sintering restructuring of fractal-like clusters containing limited numbers of primary particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(1) :142 – 150, 1999. (Cité page 81.)
- [285] Pascal Deladurantaye. Agrégation fractale en gravité réduite simulée. Mémoire de maîtrise, Faculté des études supérieures de l'Université Laval, Mars 1997. (Cité page 83.)
- [286] Stéphane Buczkowski, Soula Kyriacos, Fahima Nekka, and LOuis Cartilier. The modified box-counting method : Analysis of some characteristic parameters. *Pattern Recognition*, 31(4) :411 – 418, 1998.
- [287] Jian Li, Qian Du, and Caixin Sun. An improved box-counting method for image fractal dimension estimation. *Pattern Recognition*, 42(11) :2460 – 2469, 2009.
- [288] H.P. Tang, J.Z. Wang, J.L. Zhu, Q.B. Ao, J.Y. Wang, B.J. Yang, and Y.N. Li. Fractal dimension of pore-structure of porous metal materials made by stainless steel powder. *Powder Technology*, 217(0) :383 – 387, 2012. (Cité page 83.)
- [289] Qiguo Zhang, Wei Li, Mingyuan Gu, and Yanping Jin. Dispersion and rheological properties of concentrated silicon aqueous suspension. *Powder Technology*, 161(2) :130 – 134, 2006. (Cité page 83.)
- [290] Yasuhisa Adachi and Moriya Kamiko. Sedimentation of a polystyrene latex floc. *Powder Technology*, 78(2) :129 – 135, 1994. (Cité page 84.)
- [291] Miriam Michiyo Takayasu and Fernando Galembeck. Determination of the equivalent radii and fractal dimension of polystyrene latex aggregates from sedimentation coefficients. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(1) :84 – 88, 1998. doi : 10.1006/jcis.1998.5428. (Cité page 84.)
-

- [292] S. Blaser. Flocs in shear and strain flows. *Journal of colloid and interface science*, 225(2) :273–284, 2000. (Cité page 100.)
- [293] Y. Kantor and T. A. Witten. Mechanical stability of tenuous objects. *Journal de physique.Lettres*, 45(13) :675–679, 1984. (Cité page 101.)
- [294] L. Wang, D.L. Marchisio, R.D. Vigil, and R.O. Fox. CFD simulation of aggregation and breakage processes in laminar taylor-couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(2) :380–396, 2005.
- [295] Frédéric Gruy. Modelling of aggregate restructuring in a weakly turbulent flow. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 395(0) :54 – 62, 2012. (Cité page 101.)
- [296] C. Aubert and D.S. Cannell. *Phys. Rev. Lett*, 56 :738, 1986. (Cité page 101.)
- [297] P. T. Spicer, W. Keller, and S. E. Pratsinis. The effect of impeller type on floc size and structure during shear-induced flocculation. *Journal of colloid and interface science*, 184(1) :112–122, 1996. (Cité page 101.)
- [298] M. Zeidan, B.H. Xu, X. Jia, and R.A. Williams. Simulation of aggregate deformation and breakup in simple shear flows using a combined continuum and discrete model. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(12) :1645 – 1654, 2007. (Cité pages 101 et 116.)
- [299] Farid Vaezi G., R. Sean Sanders, and Jacob H. Masliyah. Flocculation kinetics and aggregate structure of kaolinite mixtures in laminar tube flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355(1) :96 – 105, 2011. (Cité pages 101 et 107.)
- [300] S. D. T. Axford. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 :1007, 1996. (Cité page 101.)
- [301] A. A. Potanin, R. De Rooij, D. Van Den Ende, and J. Mellema. Microrheological modeling of weakly aggregated dispersions. *The Journal of chemical physics*, 102(14) :5845–5853, 1995. (Cité page 102.)
- [302] A. Bideau, D. and Hansen. *Disorder and Granular Media*. North-HollaNo, Amsterdam, 1993. (Cité page 102.)
- [303] D. J. Cumberland and R. J. Crawford. The packing of particles. *Elsevier*, 1987. (Cité page 102.)
- [304] J. Gregory. The density of particle aggregates. *Water Science and Technology*, 36(4) :1–13, 1997. (Cité page 107.)
- [305] D. . Li and J. Ganczarczyk. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes. *ESandT Contents*, 23(11) :1385–1389, 1989.
- [306] D Woodfield and G Bickert. An improved permeability model for fractal aggregates settling in creeping flow. *Water Research*, 35(16) :3801 – 3806, 2001. (Cité page 107.)
- [307] P. Jarvis, B. Jefferson, J. Gregory, and S.A. Parsons. A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14) :3121 – 3137, 2005. ISSN 0043-1354. (Cité page 107.)
- [308] Jens C. Zahnnow, Joeran Maerz, and Ulrike Feudel. Particle-based modeling of aggregation and fragmentation processes : Fractal-like aggregates. *Physica D*, 240 :882–893, 2011. (Cité page 107.)
- [309] P. T. Spicer, S. E. Pratsinis, J. Raper, R. Amal, G. Bushell, and G. Meesters. Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technology*, 97(1) :26–34, 1998. (Cité page 110.)
- [310] Y.M. Harshe, M. Lattuada, and M. Morbidelli. Breakage of colloidal aggregates in shear flow. 2009. (Cité page 110.)
- [311] A.S. Moussa, M. Soos, J. Sefcik, and M. Morbidelli. Effect of solid volume fraction on aggregation and breakage in colloidal suspensions in batch and continuous stirred tanks. *Langmuir*, 23(4) : 1664–1673, 2007. (Cité page 110.)
-

- [312] A. Zaccone, J.J. Crassous, B. Béri, and M. Ballauff. Quantifying the reversible association of thermosensitive nanoparticles. *Physical Review Letters*, 107(16), 2011. (Cité page 111.)
- [313] S.P. Rwei, I. Manas-Zloczower, and D.L. Feke. Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows. *Polymer Engineering and Science*, 30(12) :701–706, 1990. (Cité page 113.)
- [314] R. J. Hunter and J. Frayne. *J. Colloid Interface Sci.*, 76 :107, 1980. (Cité page 122.)
- [315] R. J. Flatt. Dispersion forces in cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, 34(3) : 399–408, 2004. (Cité page 130.)
- [316] Jennifer A. Lewis. Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (10) :2341–2359, 2000.
- [317] Gilson Lomboy, Sriram Sundarajan, Kejin Wang, and Shankar Subramaniam. A test method for determining adhesion forces and hamaker constants of cementitious materials using atomic force microscopy. *Cement and Concrete Research*, 41 :1157–1166, 2011. (Cité page 130.)
- [318] H. Yang, H. Zhang, P. Moldenaers, and J. Mewis. Rheo-optical investigation of immiscible polymer blends. *Polymer*, 39(23) :5731–5737, 1998. (Cité page 132.)
- [319] M. L. Eggersdorfer, A. J. Gröhn, C. M. Sorensen, P. H. McMurry, and S. E. Pratsinis. Mass-mobility characterization of flame-made zro 2 aerosols : Primary particle diameter and extent of aggregation. *Journal of colloid and interface science*, 387(1) :12–23, 2012. (Cité page 145.)
- [320] Indaco Biazzo, Francesco Caltagirone, Giorgio Parisi, and Francesco Zamponi. Theory of amorphous packings of binary mixtures of hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :195701, May 2009. (Cité pages 149 et 156.)
- [321] Robert S. Farr and Robert D. Groot. Close packing density of polydisperse hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 131(24) :244104, 2009.
- [322] Kristin Lochmann, Luc Oger, and Dietrich Stoyan. Statistical analysis of random sphere packings with variable radius distribution. *Solid State Sciences*, 8(12) :1397 – 1413, 2006.
- [323] C. Servais, R. Jones, and I. Roberts. The influence of particle size distribution on the processing of food. *Journal of Food Engineering*, 51(3) :201–208, 2002. (Cité pages 156 et 160.)
- [324] Jean-François Jerier, Vincent Richefeu, Didier Imbault, and Frédéric-Victor Donzé. Packing spherical discrete elements for large scale simulations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 199(25-28) :1668 – 1676, 2010. (Cité page 149.)
- [325] Karl A. Kusters, Johan G. Wijers, and Dirk Thoenes. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chem. Eng. Sci.*, 52(1) :107–121, 1997. (Cité pages 150 et 151.)
- [326] K. Higashitani, A. Ogawa, and G. Hosokawa. Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid. *J. Chem. Eng. Japan*, 5 :299–304, 1982. (Cité page 150.)
- [327] P. M. Adler. Heterocoagulation in shear flow. *Journal of colloid and interface science*, 83(1) : 106–115, 1981. (Cité page 150.)
- [328] T. G. M. van de Ven and S. G. Mason. The microrheology of colloidal dispersions vii. orthokinetic doublet formation of spheres. *Colloid and Polymer Science Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, 255(5) :468–479, 1977.
- [329] P. Ayazi Shamlou, S. Stavrinos, N. Titchener-Hooker, and M. Hoare. Growth-independent breakage frequency of protein precipitates in turbulently agitated bioreactors. *Chemical Engineering Science*, 49(16) :2647–2656, 1994.
-

- [330] Emilie Colombel. *Contribution et agglomération de particules d'hydrate de freon dans une émulsion eau dans huile : étude expérimentale et modélisation*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2008. (Cité page 151.)
- [331] K. J. Dong, R. Y. Yang, R. P. Zou, and A. B. Yu. Role of interparticle forces in the formation of random loose packing. *Physical Review Letters*, 96(14), 2006. (Cité page 151.)
- [332] Robert Brewster, Gary S. Grest, James W. Landry, and Alex J. Levine. Plug flow and the breakdown of bagnold scaling in cohesive granular flows. *Phys. Rev. E*, 72(6) :061301, Dec 2005. doi : 10.1103/PhysRevE.72.061301. (Cité page 156.)
- [333] Pierre G. Rognon, Jean-Noël Roux, Mohamed Naaïm, and François Chevoir. Dense flows of cohesive granular materials. *Journal of Fluid Mechanics*, 596 :41–47, 2008. (Cité page 156.)
- [334] Pierre Rognon, Frédéric da Cruz, Sacha Emam, Jean-Noël Roux, and François Chevoir. Rhéologie des matériaux granulaires cohésifs : Simulation numérique du cisaillement plan. In *Colloque Science et Technologie des Poudres, CD Rom*, 2004.
- [335] Pierre Rognon. *Rhéologie des matériaux granulaires cohésifs. Application aux avalanches de neige denses*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Décembre 2006. (Cité page 156.)
- [336] D. Pinson, R. P. Zou, Yu A. B., P. Zulli, and M. J. McCarthy. Coordination number of binary mixtures of spheres. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 :457–462, 1998. (Cité page 156.)
- [337] Jingmin Zheng, William B. Carlson, and James S. Reed. The packing density of binary powder mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 15(5) :479 – 483, 1995. (Cité page 156.)
- [338] Diego B. Genovese. Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites. *Advances in Colloid and Interface Science*, 171-172(0) :1 – 16, 2012. (Cité page 160.)
- [339] Von M. Smoluchowski. *Z. Phys. Chem.*, 92 :129, 1918. (Cité page 170.)
- [340] P. Snabre, M. Announ, J.M. Badie, and B. Granier. Heat transfer around a spherical particle levitated in argon plasma jet. *EPJ Applied Physics*, 3(3) :287–293, 1998. (Cité page 171.)
- [341] O. Mengual, G. Meunier, I. CayrÃ©, K. Puech, and P. Snabre. Turbiscan ma 2000 : Multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, 50(2) :445–456, 1999. (Cité page 171.)
- [342] P. Bru, L. Brunel, H. Buron, I. CayrÃ©, X. Ducarre, A. Fraux, O. Mengual, G. Meunier, A. de Sainte Marie, and P. Snabre. Particle size and rapid stability analyses of concentrated dispersions : Use of multiple light scattering technique. 4 :45–60, June 2004. doi : 10.1021/bk-2004-0881.ch003.
- [343] N. Azema. Sedimentation behaviour study by three optical methods - granulometric and electrophoresis measurements, dispersion optical analyser. 165(3) :133–139, 2006.
- [344] A. Lafaurie, N. Azema, L. Ferry, and J.-M. Lopez-Cuesta. Stability parameters for mineral suspensions : Improving the dispersion of fillers in thermoplastics. 192(1) :92–98, 2009. (Cité page 171.)
- [345] Petr Vanýsek and David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (Cité page 177.)
- [346] H. Galster. ph measurement. *VCH*, 1991. (Cité pages 178, 181 et 182.)
- [347] R. A. Griffin and J. J. Juinak. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Sci.*, 116 :26–30, 1973. (Cité pages 178, 181 et 182.)
- [348] R. Iler. *The chemistry of silica*. Wiley-Interscience, 1979. (Cité pages 180 et 196.)
-

- [349] S. Boufi, S. Baklouti, C. Pagnoux, and J.-F. Baumard. Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with SiO_2 and Al_2O_3 powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(9-10) : 1493–1500, 2002.
- [350] M. Kosmulski. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253(1) :77–87, 2002.
- [351] M. Kosmulski. pH-dependent surface charging and points of zero charge ii. update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1) :214–224, 2004.
- [352] M. Kosmulski. pH-dependent surface charging and points of zero charge. iii. update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2) :730–741, 2006.
- [353] M. Kosmulski. pH-dependent surface charging and points of zero charge. iv. update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2) :439–448, 2009.
- [354] M. Kosmulski. The pH-dependent surface charging and points of zero charge. v. update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(1) :1–15, 2011. cited By (since 1996) 13. (Cité page 180.)
- [355] Guanli Xu, Jingjie Zhang, and Guangzhi Song. Effect of complexation on the zeta potential of silica powder. *Powder Technology*, 134(3) :218 – 222, 2003. doi : 10.1016/S0032-5910(03)00172-4. (Cité page 180.)
- [356] George V. Franks. Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes : Isoelectric point shift and additional attraction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(1) :44 – 51, 2002. doi : DOI:10.1006/jcis.2002.8250. (Cité page 180.)
- [357] Y. Mechref and Z. El-Rassi. Capillary electrophoresis of herbicides. evaluation of alkylglucoside chiral surfactants in the enantiomeric separation of phenoxy acid herbicides. *Journal of Chromatography A.*, 757 :263–273, 1997. (Cité page 185.)
- [358] Y. Mechref, Ostrander G.K., and Z. El-Rassi. Capillary electrophoresis of carboxylated carbohydrates. adjusting the separation selectivity of derivatized carboxylates carbohydrates by controlling the electrolyte ionic strength at subambient temperature and in the absence of electroosmotic flow. *Journal of Chromatography A.*, 792 :75–82, 1997. (Cité page 185.)
- [359] Julien Bongono. *Caractérisation des suspensions par des méthodes optiques. Modélisation par des réseaux de neurones*. Thèse de doctorat, Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne., 2010. (Cité pages 186 et 196.)
- [360] Katia Teixeira Da Silva De La Salles. *Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 7 Septembre 2004. (Cité page 193.)
- [361] N. Bongono, J. and Azéma and P. Johannet, A. and Gaudon. Structural properties of alumina concentrated aqueous suspensions during sedimentation. *Recents Progrès en Génie des Procédés, Edition SFGP, Paris, France*, (98), 2009. (Cité page 196.)