ULB UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

DI·fusion

Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles /
Université libre de Bruxelles Institutional Repository
Thèse de doctorat/ PhD Thesis

Citation APA:

Ameryckx, J. (1988). *Contribution à l'étude de l'hétérocoagulation entre particules colloïdales lyophobes* (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences, Bruxelles.

Disponible à / Available at permalink : https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/213346/1/39a88aab-f0de-4e59-9054-3e37f01dd4fd.txt

(English version below)

Cette thèse de doctorat a été numérisée par l'Université libre de Bruxelles. L'auteur qui s'opposerait à sa mise en ligne dans DI-fusion est invité à prendre contact avec l'Université (di-fusion@ulb.be).

Dans le cas où une version électronique native de la thèse existe, l'Université ne peut garantir que la présente version numérisée soit identique à la version électronique native, ni qu'elle soit la version officielle définitive de la thèse.

DI-fusion, le Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles, recueille la production scientifique de l'Université, mise à disposition en libre accès autant que possible. Les œuvres accessibles dans DI-fusion sont protégées par la législation belge relative aux droits d'auteur et aux droits voisins. Toute personne peut, sans avoir à demander l'autorisation de l'auteur ou de l'ayant-droit, à des fins d'usage privé ou à des fins d'illustration de l'enseignement ou de recherche scientifique, dans la mesure justifiée par le but non lucratif poursuivi, lire, télécharger ou reproduire sur papier ou sur tout autre support, les articles ou des fragments d'autres œuvres, disponibles dans DI-fusion, pour autant que :

- Le nom des auteurs, le titre et la référence bibliographique complète soient cités;
- L'identifiant unique attribué aux métadonnées dans DI-fusion (permalink) soit indiqué;
- Le contenu ne soit pas modifié.

L'œuvre ne peut être stockée dans une autre base de données dans le but d'y donner accès ; l'identifiant unique (permalink) indiqué ci-dessus doit toujours être utilisé pour donner accès à l'œuvre. Toute autre utilisation non mentionnée ci-dessus nécessite l'autorisation de l'auteur de l'œuvre ou de l'ayant droit.

---------- **English Version** ----------

This Ph.D. thesis has been digitized by Université libre de Bruxelles. The author who would disagree on its online availability in DI-fusion is invited to contact the University (di-fusion@ulb.be).

If a native electronic version of the thesis exists, the University can guarantee neither that the present digitized version is identical to the native electronic version, nor that it is the definitive official version of the thesis.

DI-fusion is the Institutional Repository of Université libre de Bruxelles; it collects the research output of the University, available on open access as much as possible. The works included in DI-fusion are protected by the Belgian legislation relating to authors' rights and neighbouring rights. Any user may, without prior permission from the authors or copyright owners, for private usage or for educational or scientific research purposes, to the extent justified by the non-profit activity, read, download or reproduce on paper or on any other media, the articles or fragments of other works, available in DI-fusion, provided:

- The authors, title and full bibliographic details are credited in any copy;
- The unique identifier (permalink) for the original metadata page in DI-fusion is indicated;
- The content is not changed in any way.

It is not permitted to store the work in another database in order to provide access to it; the unique identifier (permalink) indicated above must always be used to provide access to the work. Any other use not mentioned above requires the authors' or copyright owners' permission.

D 96

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
FACULTE DES SCIENCES
SERVICE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET MINERALE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HETEROCOAGULATION ENTRE PARTICULES COLLOIDALES LYOPHOBES

THESE DE DOCTORAT PRESENTEE
EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE

Gilbert AMERYCKX

THESE ANNEXE

Les phénomènes d'interaction entre surfaces chargées pourraient expliquer la perte d'adhérence des leucocytes au verre lors du test LAI (leukocyte adherence inhibition) utilisé notamment dans la polyarthrite rhumatoïde.

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
FACULTE DES SCIENCES
SERVICE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET MINERALE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HETEROCOAGULATION ENTRE PARTICULES COLLOIDALES LYOPHOBES

THESE DE DOCTORAT PRESENTEE
EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE
DE DOCTEUR EN SCIENCES CHIMIQUES

GILBERT AMERYCKX

MARS 1988

A Kathy et Alice,
A Sébastien et Laurent,
A la famille Caliofrejac.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Watillon pour son accueil enthousiaste et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à mon ami Freddy Dumont qui, en toutes circonstances et toujours avec humour, m'a éclairé de ses conseils judicieux et qui a également accepté de partager avec moi son unique maîtresse : la Science.

J'adresse également mes remerciements à Anne-Marie Joseph et Sergio Contreras pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée à chaque occasion.

Qu'Albert Terwagne sache combien j'ai apprécié l'ingéniosité avec laquelle il a résolu les différents problèmes techniques que j'ai pu rencontrer au laboratoire. Je ne manquerai pas de remercier Roland Jérôme pour la transcription des figures ainsi que Josette Dauchot pour la correction des quelques "coquilles" que Madame Cnockaert avait gentiment laissées à son intention lors du déchiffrement et de la dactylographie de mon manuscrit.
J'exprime aussi toute ma reconnaissance au Docteur Appelboom pour la souplesse dont il a fait preuve tandis que mon contrat dans son service prenait fin et pour les encouragements qu'il m'a alors prodigués.

Enfin, que tous ceux qui m'ont aidé dans les moments difficiles et qui se reconnaîtront facilement sachent qu'ils pourront toujours compter sur mon amitié.

R E S U M E

L'hétérocoagulation entre des petites particules colloïdales chargées positivement (oxyde ferrique, silice, polystyrène) et de plus grandes particules chargées négativement (polystyrène) a été étudiée à l'aide d'une technique de comptage (compteur Coulter). L'étude expérimentale a été menée dans des conditions de pH et de concentration en électrolyte telles que chaque hydrosol individuel est stable. Le mécanisme de formation des agglomérats résultants ainsi que leur structure ont été plus particulièrement étudiés. Les principaux résultats expérimentaux peuvent être résumés comme suit :

N_p et N_G étant respectivement le nombre des petites et des grandes particules, si $N_p/N_G \leqslant 0.250$, le système résultant est composé d'hétéroparticules stables mélangées à un excès de grandes particules individuelles. L'hétéroparticule formée est composée d'une petite particule centrale entourée par un nombre fixe de grandes particules, nombre qui dépend du rapport des rayons des particules primaires.
Pour les valeurs de N_p/N_G comprises entre 0.25 et 10, le système obtenu est composé de gros agglomérats qui sédimentent rapidement, abandonnant une solution surnageante qui ne contient plus aucune particule.
Enfin si N_p/N_G est supérieur à 10, on obtient à nouveau un hydrosol stable composé d'hétéroparticules mélangées avec un excès éventuel de petites unités cinétiques primaires. Cette hétéroparticule est formée d'une grande sphère centrale recouverte de plus petites.

A partir de l'ensemble des résultats expérimentaux, on a de plus pu conclure que, lorsque l'on mélange deux hydrosols portant des charges électriques de signe opposé et pour autant que chaque hydrosol individuel soit stable, les seuls paramètres qui gouvernent la structure de la nouvelle unité formée sont le rapport des dimensions et les populations relatives de chaque partenaire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : HETEROCOAGULATION ENTRE SOLS LYOPHOBES p. 1

I. Notion de stabilité des suspensions colloïdales p. 2
II. Théorie classique de l'hétérocoagulation p. 7
III. Structure des hétérocoagula : une nouvelle approche de l'hétérocoagulation p. 16

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES - PREPARATION ET CARACTERISATION DES SYSTEMES p. 24

I. Techniques expérimentales p. 25
1. Comptage électronique par compteur Coulter p. 25
2. Microélectrophorèse p. 29
II. Préparation et caractérisation des systèmes p. 35
1. Hydrosol d'oxyde ferrique p. 35
2. Hydrosol d'alumine p. 36
3. Hydrosol de silice p. 37
4. Hydrosol de polystyrène (latex) p. 37

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX p. 43

I. Systèmes étudiés - techniques opératoires p. 43
II. Etude expérimentale de l'hétérocoagulation entre deux hydrosols p. 48
1. Cas où le rapport des rayons a_1/a_2 est supérieur à 6.5 p. 48
2. Cas où le rapport des rayons a_1/a_2 est compris entre 4.5 et 6.5 p. 54
3. Cas où le rapport des rayons a_1/a_2 est compris entre 2.5 et 4.5 p. 56
4. Cas où le rapport des rayons a_1/a_2 est compris entre 0.9 et 1.1. p. 60

III. Etude électrophorétique des différents hydrosols p. 65
1. Mesure des mobilités électrophorétiques p. 65
2. Analyse des résultats électrophorétiques p. 66

CHAPITRE IV : DISCUSSION DES RESULTATS p. 71

I. Rappel général des résultats expérimentaux p. 72
II. Analyse de la structure et de la stabilité des hétéroparticules p. 75
1. Cas où le rapport des rayons a_1/a_2 est supérieur ou égal à 3.6 p. 75
2. Cas où le rapport des rayons a_1/a_2 est voisin de 1 p. 87
III. Etude de la formation des hétéroparticules en termes des énergies d'interaction p. 90
1. Description d'un cône d'approche favorable à l'hétérocoagulation p. 91
2. Calcul des énergies d'interaction p. 96
IV. Aspects cinétiques de l'hétérocoagulation p.108
1. Cinétique de formation des hétéroparticules stables p.108
2. Evaluation de la constante cinétique de formation de l'hétéroparticule triplet (a_1/a_2 = 16.4) p.112

CONCLUSIONS p.114

BIBLIOGRAPHIE p.117

INTRODUCTION

La plupart des travaux traitant de la coagulation d'hydrosols lyophobes concernent des systèmes composés de particules de même nature et si possible de mêmes dimensions.

Toutefois, les systèmes colloïdaux rencontrés, soit dans la nature, soit dans l'industrie, sont en général constitués de particules d'espèces différentes; si bien qu'une étude de colloïdes modèles reproduisant ces conditions est en elle-même intéressante et nécessaire tant pour la compréhension des phénomènes d'agrégation qui peuvent survenir que pour leur contrôle.

Quoiqu'un certain nombre d'études aient été effectuées sur l'hétérocoagulation entre des particules de signe opposé et sur la déposition de particules sur des surfaces planes de signe opposé, la majorité des auteurs ont traité uniquement l'aspect cinétique de ce phénomène.

L'objet de ce travail consiste en une étude expérimentale de l'hétérocoagulation se produisant lors du mélange de deux hydrosols constitués de particules de signe opposé dans le but de vérifier la validité d'une hypothèse émise au laboratoire selon laquelle les facteurs les plus importants qui déterminent la structure et la stabilité des hétéroparticules formées lors du mélange sont, respectivement, le rapport des rayons des particules en interaction et leur population relative ; le pH et la concentration en électrolyte ne devraient jouer qu'un rôle secondaire, pour autant que les deux hydrosols portant des charges de signe opposé soient individuellement stables. Pour vérifier cette hypothèse nous nous proposons d'utiliser d'une part,

- des hydrosols d'oxyde ferrique, de silice (Ludox 130 M) et d'alumine existant au laboratoire, qui ont été préalablement étudiés et dont on connaît bien le domaine de stabilité, et d'autre part ,
- des hydrosols de latex de polystyrène dont nous avons choisi d'effectuer la synthèse car elle conduit, suivant les conditions expérimentales, à la formation de particules de dimensions très variables et de signe différent .

La caractérisation physico-chimique de ces différents systèmes permettra en outre de choisir les conditions expérimentales de l'hétérocoagulation; en effet, il nous faudra éviter que des phénomènes de coagulation entre particules d'espèce identique n'interfèrent avec l'hétérocoagulation entre particules de signe opposé .

La technique expérimentale principale consistera essentiellement en un comptage électronique des particules colloïdales (compteur Coulter). L'avantage fondamental de cette méthode est qu'elle fournit des résultats absolus; son inconvénient majeur réside dans le fait qu'elle ne permet pas de détecter des particules dont le rayon est inférieur à 400 nm, ce qui est notamment le cas de toutes les particules des oxydes colloïdaux étudiés dans ce travail. On pourra donc compter uniquement les unités cinétiques primaires et les hétéroparticules ayant un rayon apparent supérieur à 400 nm,et notre stratégie d'étude de ces systèmes sera développée à partir de cette propriété.

Les mobilités électrophorétiques des hydrosols,pour autant qu'ils soient constitués de particules détectables à l'ultramicroscope, seront mesurées grâce à la technique de microélectrophorèse et à l'aide d'une cellule à compensation hydrodynamique construite au laboratoire; le calcul des potentiels électrocinétiques ζ correspondants sera effectué à l'aide de la théorie de White et O'Brien. Dès lors il nous sera possible de calculer, suivant les équations de Hogg,Healy et Fuerstenau et de Hamaker, les profils de l'énergie d'interaction en fonction de la distance interparticulaire lors de la formation et de la repeptisation des hétéroparticules; la théorie simple de Hogg, Healy et Fuerstenau fournit en effet une excellente approximation du profil de l'énergie d'interaction électrostatique entre des particules colloïdales sphériques dont les potentiels de surface sont différents.
Cette théorie donne des résultats extrêmement voisins de ceux obtenus en utilisant la théorie beaucoup plus complexe de Matijevic.
De plus, la cinétique de formation des hétérosols sera étudiée grâce à la mise en présence de deux suspensions colloïdales différentes et à la mesure de l'évolution dans le temps du nombre des seules particules susceptibles d'être comptées. Nous espérons ainsi confirmer les modèles d'hétéroparticules proposés à partir du calcul des énergies d'interaction.

CHAPITRE 1

HETEROCOAGULATION ENTRE SOLS LYOPHOBES

INTRODUCTION

Une dispersion colloïdale lyophobe n'est jamais thermodynamiquement stable; en effet l'énergie libre totale du système peut diminuer grâce à la réduction de l'aire interfaciale qui se produit lors de la coagulation des particules.

La stabilité observée dans les systèmes colloïdaux est un phénomène cinétique lié au fait que la vitesse de coagulation de tels systèmes est pratiquement nulle.

Lors de l'approche de deux particules colloïdales, deux types de forces sont à considérer : les forces électrostatiques de Coulomb dues à l'interpénétration des atmosphères ioniques entourant les particules et les forces d'attraction à longue portée de London-Van der Waals.
La résultante de ces deux types de forces détermine la stabilité des hydrosols lyophobes.

Dans un système colloïdal constitué d'un seul type de particules, l'approche mutuelle de celles-ci met en interaction des forces coulombiennes répulsives qui s'opposent à la coagulation; par contre lorsqu'une dispersion colloïdale contient plus d'un type de particules, celles-ci ont, dans la plupart des cas, des charges de surface différentes qui peuvent même, dans certaines conditions, être de signe différent; dans ce cas, apparaissent des phénomènes d'hétérocoagulation dus à l'interaction de particules de charges opposées.

Ce chapitre a pour objet de situer et de définir de manière précise l'hétérocoagulation au sein de la chimie colloïdale classique.

I. NOTION DE STABILITE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES

1) Structure et propriétés de la double couche

La double couche électrique est constituée d'un excès de charges présentes à l'interface qui trouvent par exemple leur origine dans la dissociation des sites acido-basiques superficiels, et d'une quantité équivalente d'ions de charge opposée distribués dans la phase liquide.
Le potentiel électrostatique régnant dans cette région est décrit par l'équation de Poisson :

$$\Delta\psi(x) = - \frac{4 \pi \rho_v(x)}{\varepsilon} \qquad I,1$$

où $\psi(x)$ est le potentiel électrostatique à la distance x de la surface;
il varie de ψ_o à la surface à 0 au coeur de phase.
$\rho_v(x)$ est la densité volumique de charge à la distance x
ε est la constance diélectrique du milieu.

Pour une interface plane le laplacien se réduit à $\frac{d^2}{dx^2}$ et l'équation I,1 devient :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4 \pi \rho_v}{\varepsilon} \qquad I,2$$

la répartition des ions en solution obéit à la distribution de Boltzmann et s'écrit :

$$n_i = n_{io} \exp^{-v_i e \psi/kT} \qquad I,3$$

n_i est la concentration en espèce ionique i à l'endroit où le potentiel = ψ
n_{io} est la concentration en espèce ionique i au coeur de phase
v_i est la valence de l'ion i.

La densité volumique de charge ρ_v est donnée par la somme algébrique des charges par unité de volume

$$\rho_v = \sum_i v_i \, e \, n_i \qquad \text{I,4}$$

Pour un électrolyte symétrique ($v_1 = v_2 = v$) on peut montrer que la densité volumique de charge au plan où règne le potentiel ψ s'écrit

$$\rho_v = - 2n_o \, v \, e \sinh \frac{v \, e \, \psi}{kT} \qquad \text{I,5}$$

en posant $\kappa^2 = 8 \pi e^2 v^2 n_o / \varepsilon \, k \, T$ l'équation I,2 devient

$$\frac{d^2 \frac{ve\psi}{kT}}{d \, (\kappa x)^2} = \sinh \frac{ve\psi}{kT} \qquad \text{I,6}$$

où $1/\kappa$ qui a les dimensions d'une longueur est l'épaisseur de l'atmosphère ionique et est encore appelé distance caractéristique de Debye; en effet, les conditions d'électroneutralité impliquent que la charge de surface soit compensée par une charge identique et de signe opposé située au sein de la solution :

$$\sigma = - \int_o^\infty \rho_v \, dx \qquad \text{I,7}$$

En combinant I,2 et I,6, on obtient pour des petits potentiels ($|\psi_o| < 25\text{mV}$)

$\sigma = \frac{\varepsilon \kappa}{4\pi} \psi_o$ où $1/\kappa$ est effectivement l'épaisseur du condensateur plan caractérisant la partie diffuse de l'atmosphère ionique.

Il est possible d'apporter une correction importante dans la description de la couche double en tenant compte de la dimension non nulle des ions au voisinage de la surface et de définir ainsi une couche d'ions adsorbés d'épaisseur δ où le potentiel décroît linéairement de la valeur ψ_o jusqu'à une valeur ψ_δ . La double couche se comporte ainsi comme un système électrique formé de deux condensateurs placés en série, un condensateur moléculaire de capacité c_m (Stern)

et un consensateur diffus de capacité c_d (Gouy-Chapman) . Comme c_m varie relativement peu avec la concentration en électrolyte mais que c_d dépend fortement de celle-ci, la répartition du potentiel dans la double couche dépendra également de la quantité d'électrolyte présent dans le système. Ainsi si on admet que ψ_o le potentiel de surface ne dépend pas ou peu de la force ionique, ψ_δ qui gouverne la partie diffuse de la double couche, diminue avec l'augmentation de κ ; cette propriété joue un rôle important sur la stabilité des colloïdes et sur leur comportement électrocinétique.

2) Interaction entre particules colloïdales

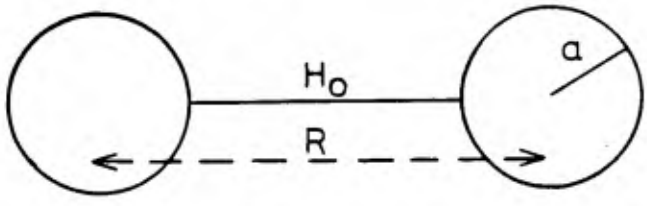
La stabilité des colloïdes hydrophobes est déterminée par l'énergie d'interaction interparticulaire , celle-ci est décrite par la somme de l'énergie électrostatique (positive ou négative) et de l'énergie d'attraction de London-Van der Waals.

- L'énergie de répulsion électrostatique entre deux particules identiques est donnée par l'équation de Derjaguin (1)

$$V_R = \frac{\varepsilon\, a\, \psi_o^2}{2} \ln\ (1 + e^{-\kappa H_o}) \qquad I,8$$

où a est le rayon de la particule

$R = H_o + 2a$



- L'énergie d'attraction entre deux systèmes macroscopiques peut être obtenue en sommant l'énergie de dispersion (London) sur toutes les paires d'atomes; en particulier Hamaker (2) a montré que l'énergie d'attraction entre deux sphères de rayon a dont les centres sont séparés d'une distance R peut s'écrire

$$V_A = -\frac{A}{6}\left[\frac{2}{(R/a)^2-4} + \frac{2}{(R/a)^2} + \ln\frac{(R/a)^2-4}{(R/a)^2}\right] \qquad I,9$$

et pour des petites distances interparticulaires

$$V_A = -\frac{Aa}{12\,H_o} \qquad I,10$$

A est la constante de Hamaker du système
H_o est la distance interparticulaire.

- L'énergie totale d'interaction est donc égale à la somme des termes électrostatiques et de London-Van der Waals ; la figure I,1 représente une courbe d'interaction typique entre deux particules colloïdales identiques : lorsque la distance interparticulaire est faible, l'énergie d'attraction l'emporte toujours, créant ainsi au voisinage de la particule un profond puits de potentiel appelé minimum primaire; aux grandes distances interparticulaires, la partie attractive de l'énergie l'emporte également, il y correspond un puits de potentiel appelé minimum secondaire qui est en général de l'ordre de l'énergie moyenne d'agitation thermique.

Aux distances interparticulaires intermédiaires, la partie répulsive l'emporte donnant ainsi naissance à une barrière de potentiel entre les particules. Sa hauteur, fonction notamment de la concentration en électrolyte, détermine la stabilité de la suspension colloïdale; en effet quand cette hauteur est de l'ordre de la grandeur de l'énergie moyenne d'agitation thermique (ou plus faible) les particules peuvent la franchir lors des collisions browniennes et former des agglomérats irréversibles, ce qui se traduit par une diminution au cours du temps du nombre total d'unités cinétiques au sein de la solution; un tel phénomène est appelé "COAGULATION" du colloïde qui, dans ces conditions, est dit INSTABLE. Par contre, lorsque la barrière est beaucoup plus grande que kT, celle-ci est pratiquement infranchissable lors des collisions browniennes, il en résulte que le nombre total d'unités cinétiques reste constant au cours du temps; le système est alors STABLE.

La figure I,2 représente schématiquement la variation de la hauteur de cette barrière V_{max} en fonction de la concentration en électrolyte. La courbe

Figure I,1

Représentation schématique de l'énergie d'interaction entre deux particules colloïdales

1. énergie d'attraction de London-Van der Waals
2. énergie de répulsion électrostatique
3. énergie d'interaction.

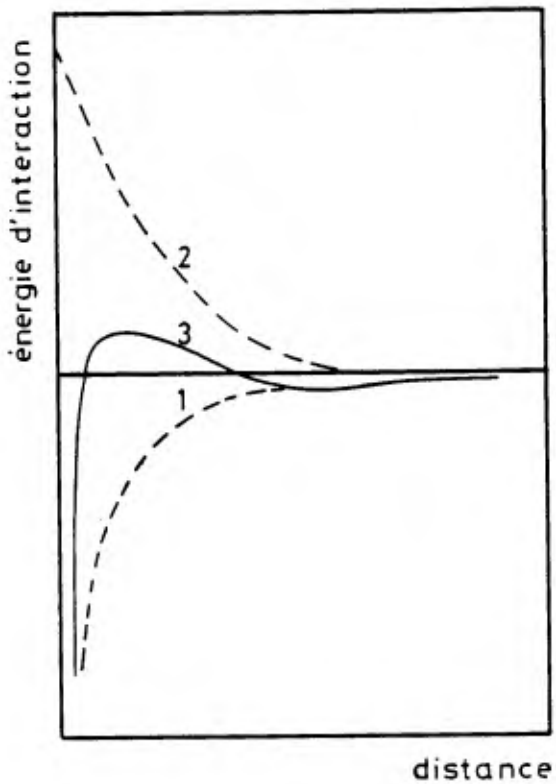
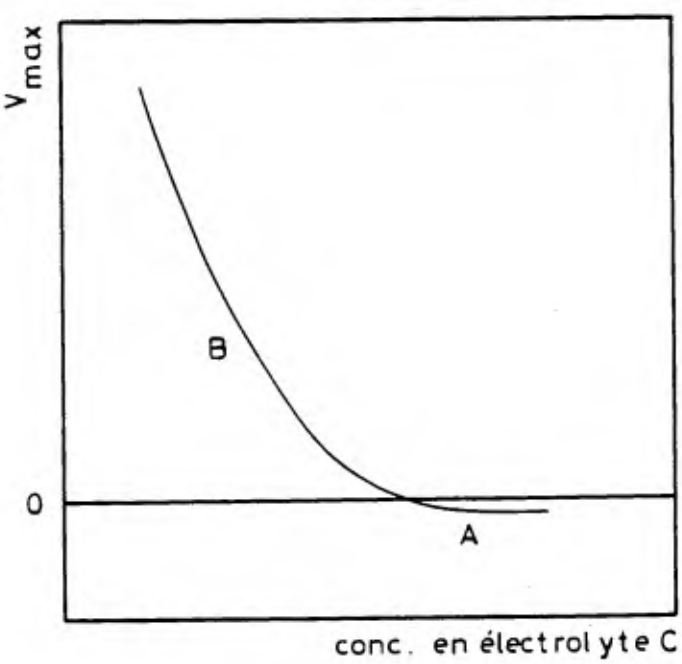


Figure I,2

Evolution schématique de la hauteur de la barrière de pontentiel en fonction de la concentration en électrolyte.



est caractérisée par l'existence de deux régions. Dans la zone A, la hauteur de la barrière est nulle et indépendante de C, chaque collision sera efficace et la coagulation se produira à la plus grande vitesse possible déterminée par la vitesse de diffusion des particules. C'est le domaine de la coagulation rapide.

L'évolution au cours du temps du nombre total d'unités cinétiques $\Sigma \nu_k$ est donnée par l'équation de Smoluchowski (3)

$$\sum_{k=1}^{\infty} \nu_k = \frac{\nu_o}{1 + 8\pi D a \nu_o t} \qquad \text{I,11}$$

où ν_o est le nombre initial de particules

D est le coefficient de diffusion de la particule et a son rayon.

En posant $T = 1/8\pi$ Da ν_o, la grandeur ainsi définie apparaît comme étant, selon les équations classiques de la cinétique chimique, le temps de demi-coagulation du système.

Dans la zone B où V_{max} varie fortement avec la concentration en électrolyte (C), la vitesse de coagulation deviendra d'autant plus faible que C diminuera; c'est le domaine de la coagulation lente. Fuchs (4) et Honig (5) ont montré que l'évolution du nombre total d'unités cinétiques au cours du temps obéissait également à l'équation de Smoluchowski où on a remplacé T par WT; W étant appelé "facteur de stabilité" de l'hydrosol est défini par l'équation I,12

$$W = 2 \int_2^{\infty} \frac{e^{V_{int}/kT}}{D(S)} \frac{dS}{S^2} \qquad \text{I,12}$$

où S est la distance interparticulaire réduite = $\frac{R}{a}$, R la distance séparant les centres des particules et a leur rayon

D(S), correction hydrodynamique, est donné par une expression valable dans tout le domaine des distances usuelles

$$D_S = D_o \left(\frac{6S^2 - 11S}{6S^2 - 20S + 16} \right) \qquad \text{I,12}$$

D_o étant le coefficient de diffusion de la particule.

La figure I,3 représente schématiquement l'évolution du logarithme du facteur de stabilité en fonction du logarithme de la concentration en électrolyte. Dans le domaine de la coagulation lente (faibles concentrations) les courbes log W/log C sont pratiquement linéaires; tandis que, dans le cas de la coagulation rapide (fortes concentrations), le log W devient indépendant du log C. La concentration limite de coagulation, qui est la concentration la plus faible au-dessus de laquelle la vitesse de coagulation ne varie plus avec C, est usuellement définie en extrapolant à log W = o la partie linéaire des courbes log W / log C.

II. THEORIE CLASSIQUE DE L'HETEROCOAGULATION

L'extension de la théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) (5,6) traitant de l'interaction entre doubles couches identiques à l'interaction entre doubles couches dissimilaires a été dérivée en premier lieu par Derjaguin (7); il a résolu l'équation de Poisson-Boltzman pour un système de deux plans différemment chargés en admettant que les potentiels de surface respectifs restent constants au cours de l'approche. Un traitement semblable a été effectué par Devereux et De Bruyn (8) qui ont aussi tabulé les valeurs numériques exactes de l'énergie d'interaction entre deux plans dissemblables.
Cependant ces résultats nécessitent l'emploi d'intégrations graphiques et numériques laborieuses et ne sont pas aisément applicables à des systèmes expérimentaux; il était donc utile d'imaginer un modèle simplifié pour l'analyse pratique des phénomènes d'hétérocoagulation.

Dans cette optique, Hogg, Healy et Fuerstenau (9) ont dérivé une formule simple pour l'interaction de doubles couches dissemblables où ils considèrent l'approche de deux particules à potentiel de surface constant en utilisant l'approximation linéaire de Debye-Hückel dans la technique d'intégration de Derjaguin (1).

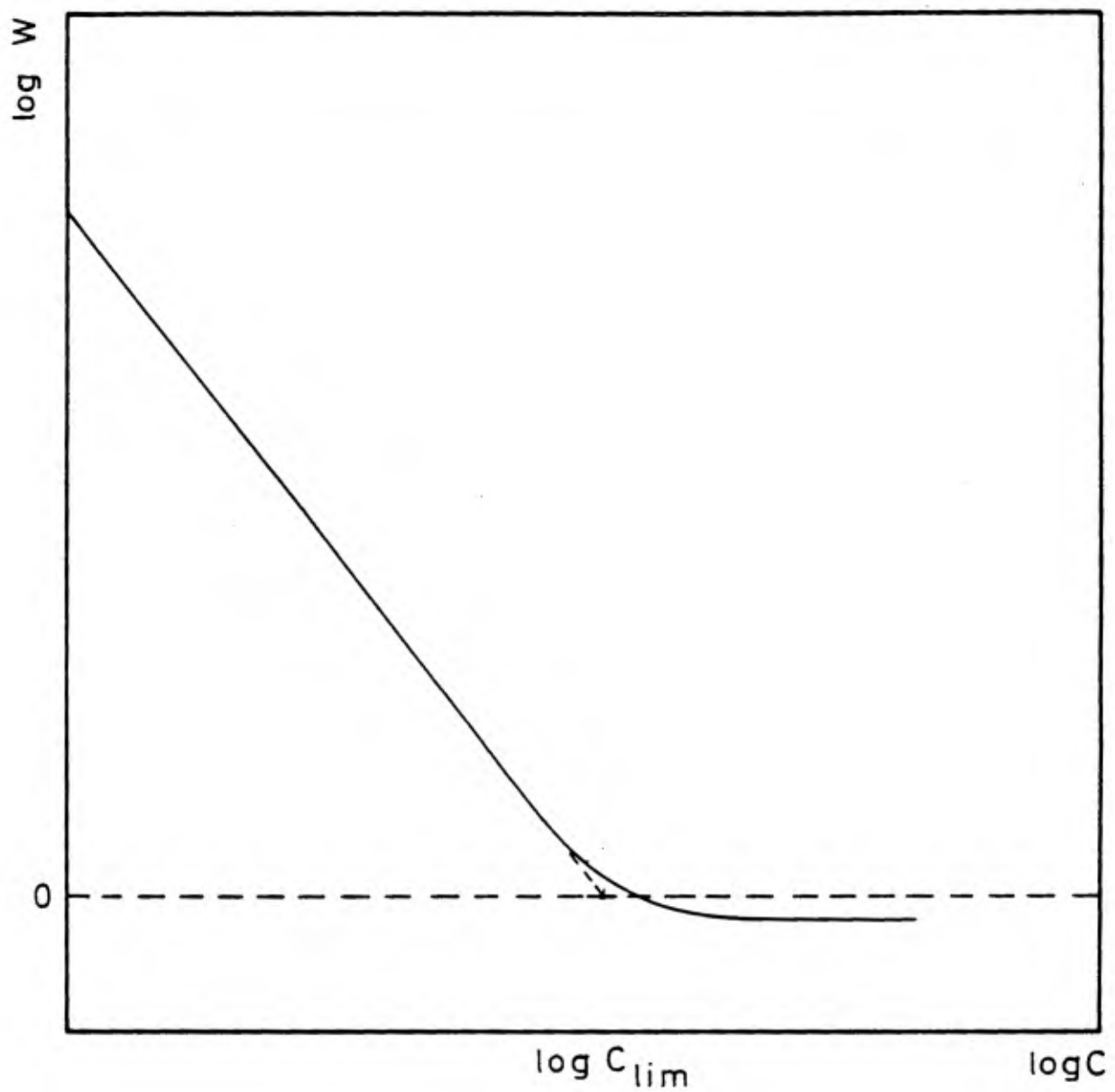


Figure I,3

Représentation schématique d'une courbe
log W/log C.

1) Energie d'interaction électrostatique

L'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules de rayons a_1 et a_2 et de potentiels ψ_1 et ψ_2 donnée par l'équation de Hogg, Healy et Fuerstenau s'écrit

$$V_E = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\psi_1+\psi_2)^2}{4\,(a_1+a_2)} \left[\frac{2\,\psi_1\psi_2}{(\psi_1+\psi_2)^2} \ln\left(\frac{1+e^{-\kappa H_o}}{1-e^{-\kappa H_o}}\right) + \ln\,(1 - e^{-2\kappa H_o}) \right] \quad I,13$$

Les propriétés de l'équation I,13 seront analysées plus aisément si on la réécrit :

$$V_E = \frac{\varepsilon}{4} \frac{a_1 a_2}{a_1+a_2} \left[(\psi_1+\psi_2)^2 \ln(1+e^{-\kappa H_o}) + (\psi_1-\psi_2)^2 \ln\,(1-e^{-\kappa H_o}) \right] \quad I,14$$

a) Dans le cas d'interaction entre deux particules identiques de rayons $a_1 = a_2 = a$ et de potentiels $\psi_1 = \psi_2 = \psi$ l'équation I,14 devient

$$V_E = \frac{\varepsilon\, a\, \psi^2}{2} \ln\,(1 + e^{-\kappa H_o}) \qquad I,15$$

et on retrouve bien l'équation de Derjaguin décrivant l'interaction entre deux particules identiques où l'énergie d'interaction est toujours répulsive.

b) Dans le cas d'interaction entre deux particules différentes $a_1 \neq a_2$, $\psi_1 > \psi_2$ mais de même signe, on voit qu'aux très petites distances interparticulaires : $\kappa H_o \to o$, $\ln\,(1 + e^{-\kappa H_o}) \to \ln 2$ tandis que $\ln\,(1 - e^{-\kappa H_o}) \to -\infty$ et l'énergie électrostatique devient attractive. La courbe totale de l'énergie d'interaction électrostatique est caractérisée par un maximum se situant à des distances interparticulaires (10)

$$\kappa H_o = \ln \frac{\psi_1^2 + \psi_2^2}{2\psi_1\,\psi_2} = \ln \left(\frac{1 + (\psi_2/\psi_1)^2}{2\psi_2/\psi_1}\right) \qquad I,16$$

ce maximum se rapproche donc d'autant plus de la paroi que ψ_1 et ψ_2 sont peu différents l'un de l'autre.

c) Si les deux particules sont différentes et de signe opposé $a_1 \neq a_2$ et $\psi_1 > o > \psi_2$ dans ce cas l'énergie électrostatique devient

$$V_E = \frac{\epsilon}{4} \frac{a_1 a_2}{a_1+a_2} [(\psi_1 - |\psi_2|)^2 \ln (1 + e^{-\kappa H_o}) + (\psi_1 + |\psi_2|)^2 \ln (1-e^{-\kappa H_o})] \quad I,17$$

Dès lors quand κH_o varie de o à l'∞ , $1 + e^{-\kappa H_o}$ varie de 2 à 1 et $1 - e^{-\kappa H_o}$ varie de o à 1, le second terme de l'accolade est toujours négatif et plus grand que le premier, l'énergie est donc toujours attractive.

La linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann et l'utilisation de la méthode de Derjaguin implique que l'expression de l'énergie d'interaction électrostatique ainsi dérivée n'est valable que pour le cas où les potentiels sont petits (ψ < 50 mV) et pour le cas où l'épaisseur de la double couche est petite par rapport au diamètre de la particule ($\kappa a > 5$). Hogg,Healy et Fuerstenau ont toutefois montré (9) que dans le cas des potentiels élevés (de l'ordre de 100 mV) leur théorie fournit des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus par les calculs exacts pour des plans de Devereux et De Bruyn (8).

L'équation de Hogg,Healy,Fuerstenau implique également une approche à potentiel constant, c'est-à-dire que le potentiel de surface de chaque particule est indépendant de la distance interparticulaire H_o. Bien que des extensions de l'équation I,13 à des situations où la densité de charge superficielle est constante (11) ou à des situations hybrides (12) aient été proposées et que des études comparatives aient été réalisées (13), Gregory (14) a montré que le traitement à potentiel constant était, dans l'hypothèse des approximations de Hogg,Healy et Fuerstenau , le plus approprié.

Le problème de l'interaction entre doubles couches électriques différentes a fait, d'autre part, l'objet d'un grand nombre d'études; outre les travaux de Derjaguin (7) et Devereux-De Bruyn (8) déjà mentionnés, d'autres auteurs ont proposé des solutions approchées (14-18). Matijevic (18,19) principalement, a analysé l'interaction à petite distance entre deux sphères inégales de potentiel de surface quelconque en terme de l'équation de Poisson-Boltzmann dans sa forme bidimensionnelle. Cette formulation tient notamment compte du problème de symétrie que peut poser l'approche de deux sphères de diamètre différent mais nécessite par ailleurs l'emploi de méthodes numériques complexes.

Deux écoles se démarquent de l'ensemble des études réalisées, l'une partisane de la solution linéaire de Hogg, Healy et Fuerstenau, l'autre préférant la résolution de Matijevic. Cette polémique a donné naissance à des travaux visant à améliorer les théories respectives soit par l'apport de techniques numériques (20) soit par l'augmentation de l'ordre des approximations effectuées (21).

Les nombreuses comparaisons critiques des différentes solutions proposées (20-27) montrent en tout cas que la théorie de Hogg, Healy et Fuerstenau

1. représente une excellente approximation du profil de l'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules sphériques dans le cas de potentiels de surface modérés (< 50 mV) et de $\kappa a > 5$.

2. surestime l'énergie électrostatique pour des valeurs de $\kappa H_o < 0.7$ lorsque les conditions reprises en 1 ne sont pas respectées et que les potentiels de surface sont de même signe mais différents en valeur absolue; cette surévaluation est d'autant plus marquée que l'écart entre les potentiels est grand

3. fournit des résultats extrêmement voisins de ceux obtenus en utilisant la théorie de Bleier et Matijevic lorsque les potentiels des particules sont de signe opposé et que, dès lors, le profil de l'énergie d'interaction électrostatique est attractif pour toutes les distances interparticulaires.

4. donne dans tous les cas une bonne information qualitative sur les phénomènes d'hétérocoagulation pouvant se produire lors de l'interaction entre deux particules colloïdales.

Les seules différences importantes entre les théories de Matijevic et de Hogg, Healy et Fuerstenau se produisent aux $\kappa H_o < 0.5$; à une distance interparticulaire $< 0.5/\kappa$, la combinaison des forces gouvernant l'interaction est telle que l'information sur la stabilité du système est acquise (système totalement stable ou totalement instable) et dès lors les tentatives d'améliorer la théorie semblent dépourvues d'utilité réelle pour l'expérimentateur.

L'ensemble de ces données nous a amené à utiliser l'équation de Hogg, Healy et Fuerstenau pour évaluer le terme électrostatique de l'énergie d'interaction totale existant entre deux particules colloïdales soumises à un processus d'hétérocoagulation.

2) Energie d'attraction de London - Van der Waals

Dans le cas de deux sphères, 1 et 2, de rayons a_1, a_2, immergées dans un fluide 3, l'expression de l'énergie d'attraction est donnée par l'équation de Hamaker (2)

$$V_A = - \frac{A_{123}}{12} H(x,y) f(p) \qquad I,18$$

où $A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$ I,19

$A_{nn} = \pi^2 q_n^2 \beta_n$ est la constante de Hamaker de l'espèce n dans le vide

q_n est le nombre d'atomes (molécules) n par cm^3

β_n est la constante de London de l'espèce n

H(x,y) est la fonction géométrique de Hamaker et est donnée par :

$$H(x,y) = \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + y + x} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + y + x} \qquad I,20$$

avec $x = H_o/2a_1$ et $y = a_2/a_1$.

H_o est la distance séparant la surface des deux particules en interaction; f(p) est la fonction de retard qui tient compte du fait que la propagation de l'interaction n'est pas instantanée et ne peut être négligée lorsque la distance entre deux atomes cesse d'être petite devant la longueur d'onde associée à la fréquence de London. Cette fonction n'a pas d'expression générale; Schenkel et Kitchener (28) en ont donné une forme approchée :

$$f(p) = \frac{1}{1 + 1.77\,p} \text{ pour } p < 2 \qquad I,21$$

et $$f(p) = \frac{2.45}{5\,p} - \frac{2.17}{15p^2} + \frac{0.59}{35p^3} \text{ pour } p \geqslant 2 \qquad I,22$$

et où $p = 2\pi H_o/\lambda$, λ étant la longueur d'onde de London.
Remarquons que λ étant de l'ordre de 10^{-5} cm, les corrections de retard ne deviennent appréciables que pour des distances interparticulaires de l'ordre de 100 Angstroems (Å)

3) Energie d'interaction

Il n'est pas inutile de rappeler que l'énergie potentielle totale V_T entre les deux particules colloïdales en interaction est égale à la somme de l'énergie d'interaction électrostatique entre doubles couches et de l'énergie d'interaction entre particules due aux forces de London-Van Der Waals. En conséquence :

$$V_T = V_E + V_A \qquad I,23$$

où V_E et V_A sont maintenant respectivement définis par les équations I,13 et I,18 .

Lorsque les potentiels de surface des deux particules en interaction sont élevés et de même signe, V_E est positif et V_T passe par un maximum; physiquement cela signifie que les particules doivent franchir une barrière de potentiel pour hétérocoaguler. Par contre si les potentiels de surface sont très petits ou de signe opposé, il n'y a pas de barrière empêchant l'hétérocoagulation.

4) Stabilité globale d'un mélange d'hydrosols-données bibliographiques

Hogg,Healy et Fuerstenau (9) furent les premiers à caractériser la stabilité globale d'un mélange d'hydrosols A et B par un facteur de stabilité globale W_T défini en généralisant les théories de Fuchs(3) et Smoluchowski (4); pour des particules A et B dont le rapport des rayons $a_A/a_B < 10$:

$$W_T = [\frac{\nu_{oA}^2}{W_{AA}} + \frac{\nu_{oB}^2}{W_{BB}} + \frac{2\nu_{oA}\nu_{oB}}{W_{AB}}]^{-1} \qquad I,24$$

ν_{oA} et ν_{oB} sont les nombres initiaux de particules A et B

W_{AA} et W_{BB} sont les facteurs de stabilité dus aux phénomènes d'homocoagulation

W_{AB} est le facteur de stabilité dû à l'hétérocoagulation entre particules A et B

$$W_{AB} = 2 \int_2^\infty \exp\left(\frac{V_{int}^{AB}}{kT}\right) \frac{dS}{S^2} \qquad I,25$$

où $S = R/\bar{a}$ avec $\bar{a} = (a_A + a_B)/2$

et R est la distance entre les centres des particules.

Le facteur de stabilité globale ainsi exprimé est un paramètre cinétique qui témoigne du rapport existant entre la coagulation rapide et la coagulation lente; expérimentalement on peut donc y accéder notamment par l'utilisation de mesures optiques (10,29). De nombreux auteurs (10,23,29-31) ont comparé les résultats expérimentaux obtenus aux prévisions théoriques décrites par les équations de Hogg,Healy et Fuerstenau; on peut en conclure que celles-ci décrivent bien l'instabilité traduisant l'hétérocoagulation qui existe entre deux colloïdes de charges opposées, le facteur de stabilité atteignant dans cette zone des valeurs voisines de 1. L'utilisation d'autres théories comme celles de Matijevic (18) ou Marmur (32,33) n'améliore pas notablement l'accord quantitatif ni qualitatif à la théorie de Hogg,Healy et Fuerstenau dans le domaine qui nous intéresse, à savoir la zone de pH située entre les deux points de charge nulle des particules en interaction où se produit l'hétérocoagulation.

D'autres approches du problème de la stabilité des hétérosols ont été réalisées respectivement par Matijevic et Vincent-Tadros qui ont étudié les phénomènes d'adsorption de petites particules sur des particules beaucoup plus grosses (34-47).

L'équipe de Matijevic (34-40) a traité l'aspect thermodynamique et cinétique des phénomènes d'adsorption-désorption de cet hétérosystème tandis que l'équipe de Vincent et Tadros s'est intéressée à la structure des hétéroparticules formées en fonction de certains paramètres expérimentaux (concen-

tration en électrolyte, masse molaire de polymères adsorbés sur les particules, etc...) (41-47). Ces derniers travaux sont particulièrement intéressants parce qu'ils suggèrent l'existence possible d'un lien entre la structure proprement dite des hétéroparticules et la stabilité de l'hétérosol qui en est constitué. Vincent et coll. ont en effet décrit les phénomènes d'adsorption de petites particules de polystyrène positives (d = 0.195 µm) sur des grosses particules de polystyrène chargées négativement (d = 3.2 µm) en fonction de la concentration en électrolyte et de la masse molaire d'alcool polyvinylique (PVA) adsorbé sur les particules (41).

Deux types d'isothermes d'adsorption ont été observées :

- à faible concentration en électrolyte, une isotherme dit "à haute affinité", irréversible;
- à haute concentration en électrolyte, une isotherme dit "à basse affinité", réversible;

la transition entre les deux isothermes se faisant à une concentration en électrolyte critique décroissant avec l'augmentation de la masse molaire en PVA.

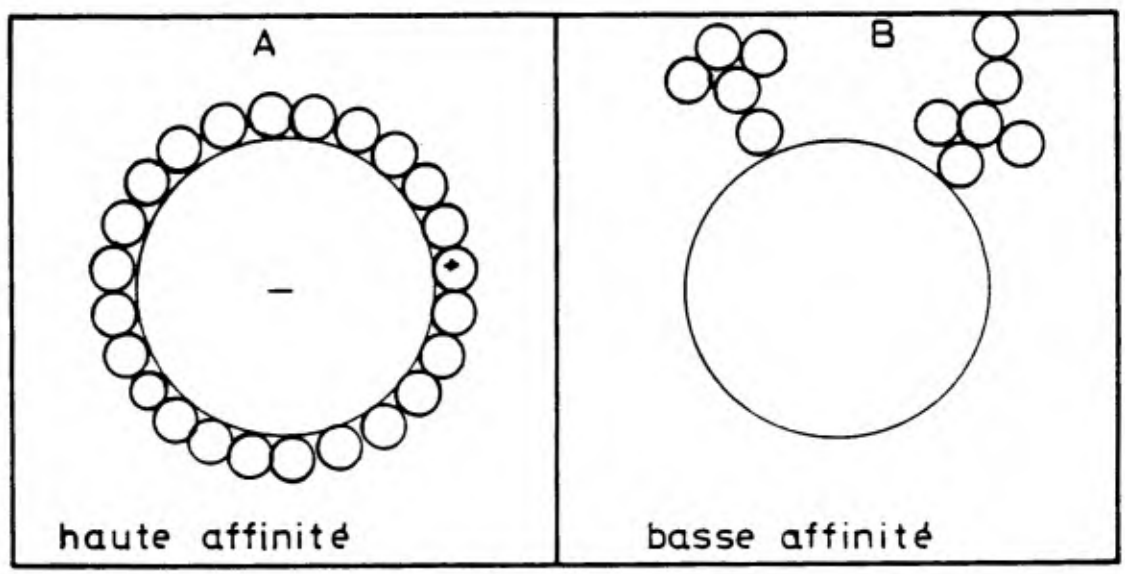
Les structures des hétéroparticules correspondant à ces deux types d'isothermes ont été observées par microscopie électronique à balayage et sont schématisées à la fig. I,4.

Deux types d'interactions interviennent dans l'élaboration de ces hétéroparticules : - les interactions normales à l'interface, responsables de l'adsorption
- les interactions latérales entre particules adsorbées.

A faible concentration en électrolyte, ces dernières sont importantes et maintiennent les particules adsorbées à des distances assez élevées.
Lorsque la concentration en électrolyte augmente, on observe notamment une diminution des répulsions latérales et le nombre de particules adsorbées en monocouche peut donc croître. Pour une concentration en électrolyte critique on imagine que les interactions latérales deviennent attractives ce qui expliquerait à la fois le changement de type d'isotherme d'adsorption et de structure de l'hétéroparticule (A→B).

Figure I,4

Structures des hétéroparticules correspondant aux isothermes à haute et basse affinité (Vincent et coll.).



Les isothermes d'adsorption à basse affinité ne sont observées que dans le cas de particules recouvertes de PVA, en effet si ce polymère est remplacé par un surfactant non ionique ou si rien n'est préalablement adsorbé sur les particules, le recouvrement des grosses particules négatives par les petites particules positives est décrit par des isothermes à haute affinité pour toutes concentrations en électrolyte et donne naissance uniquement à des particules de type A (44). De plus, dans de telles conditions, il y a inversion du signe de la mobilité électrophorétique à toutes concentrations en électrolyte pour un certain taux de recouvrement des grosses particules par les petites particules (44).

L'effet de la température sur l'allure des isothermes d'adsorption en présence de PVA de même que l'étude cinétique du phénomène ont également été réalisés (43).

Enfin, la même équipe a également étudié l'hétérocoagulation contrôlée des grosses particules de polystyrène négatives (d $\sim$ 2 µm) par des petites particules de polystyrène positives (d $\sim$ 0.1 µm).

Des mesures rhéologiques (46-47) et de volume de sédimentation(44), confirmées grâce à l'utilisation de technique de "Freeze Fracture" (45) ont montré qu'un maximum d'hétérocoagulation apparaît pour un rapport optimum entre le nombre de particules positives et négatives, impliquant un modèle d'hétérocoagulation dans lequel les petites particules positives pontent les grosses particules négatives.

En conclusion, on constate que la théorie classique de l'hétérocoagulation ne nous fournit pas d'information sur la structure des hétéroparticules et de plus, qu'elle n'explique pas la stabilité des hétérosols formés.

III. STRUCTURE DES HETEROCOAGULA : UNE NOUVELLE APPROCHE DE L'HETEROCOAGULATION.

L'examen bibliographique général, résumé au chapitre précédent, nous a montré que la plupart des auteurs associent à la notion d'hétérocoagulation un phénomène d'instabilité plutôt que de stabilité.

Ainsi, le facteur W_T (I,24), défini par Hogg,Healy et Fuerstenau prend, dans le cas d'hétérocoagulation entre hydrosols de signe opposé, des valeurs proches de l'unité qui traduisent l'absence de barrière de potentiel entre les particules en interaction mais ne donne pas de réponse en ce qui concerne la stabilité éventuelle de l'hétérosol formé. De plus, lorsqu'un des deux composants est largement majoritaire, la cinétique de coagulation décrit le système comme si il était composé de deux phases; l'une, coagulée, constituée d'agrégats et l'autre, dispersée, constituée du composant en excès. Cette description est sommaire et ne fournit pas d'information sur la structure de l'hétéroparticule.

Enfin,même si Vincent et Tadros et, dans une moindre mesure, Matijevic ont mis en évidence l'existence d'hétéroparticules bien définies dans le cas d'interaction entre des particules de dimensions fort différentes, ils n'ont toutefois pas étudié la corrélation entre la structure de l'hétéroparticule et la stabilité de l'hétérosol correspondant. De même il reste à mettre en évidence l'importance du rapport des rayons et du nombre respectif des particules en interaction dans la composition de l'hétéroparticule formée.

Dans la suite de ce chapitre, ces différents points seront examinés avec attention.

1) Redéfinition de l'hétérocoagulation

Imaginons le mélange d'un hydrosol 1, constitué de particules sphériques de rayon a_1 et d'un hydrosol 2, constitué de particules sphériques

de rayon a_2, les deux hydrosols pouvant être ou non de même nature.
Les interactions dont on doit tenir compte sont essentiellement du type 1-1, 2-2 et 1-2.
La figure I,5 représente les différentes situations d'énergie d'interaction que l'on peut rencontrer.

Cas I : Les trois courbes d'interaction 1-1, 2-2, 1-2 sont caractérisées par la présence d'une barrière de potentiel élevée; le système est stable.Une telle situation se rencontre lorsque l'on mélange deux colloïdes portant chacun une charge électrique de même signe et pour autant que la concentration en électrolyte soit peu élevée.

Cas II et III : Les situations sont symétriques, un des hydrosols est stable, l'autre ne l'est pas. L'interaction 1-2 est caractérisée par l'existence d'une barrière de potentiel d'autant plus importante que le potentiel de la particule est élevé ; cette barrière peut empêcher que les collisions browniennes entre les particules 1 et 2 conduisent à leur agglomération. Dans ce cas, on assiste à la coagulation d'un système alors que l'autre n'évolue pas, le coagulum formé est composé uniquement des particules du système instable et on peut aisément séparer les deux hydrosols par coagulation sélective.
Cette situation se produit quand la charge des particules 1 et 2 est de même signe et que la concentration en électrolyte est à la fois plus faible que la C_{lim} d'une espèce et plus élevée que la C_{lim} de l'autre espèce.

Cas IV : Les énergies d'interaction 1-1, 2-2 et 1-2 sont toujours attractives; cette situation se rencontre quand la concentration en électrolyte est élevée et plus grande que les C_{lim} des hydrosols 1 et 2. Dans ce cas, le coagulum est composé d'un ensemble non structuré de particules 1 et 2.

Cas V : Les hydrosols 1 et 2 pris séparément sont stables alors que l'énergie d'interaction entre 1 et 2 est toujours attractive. Cette situation est observée lorsque les particules 1 et 2 portent des charges électriques de signe opposé et que la concentration en électrolyte est inférieure aux C_{lim} des espèces en présence.

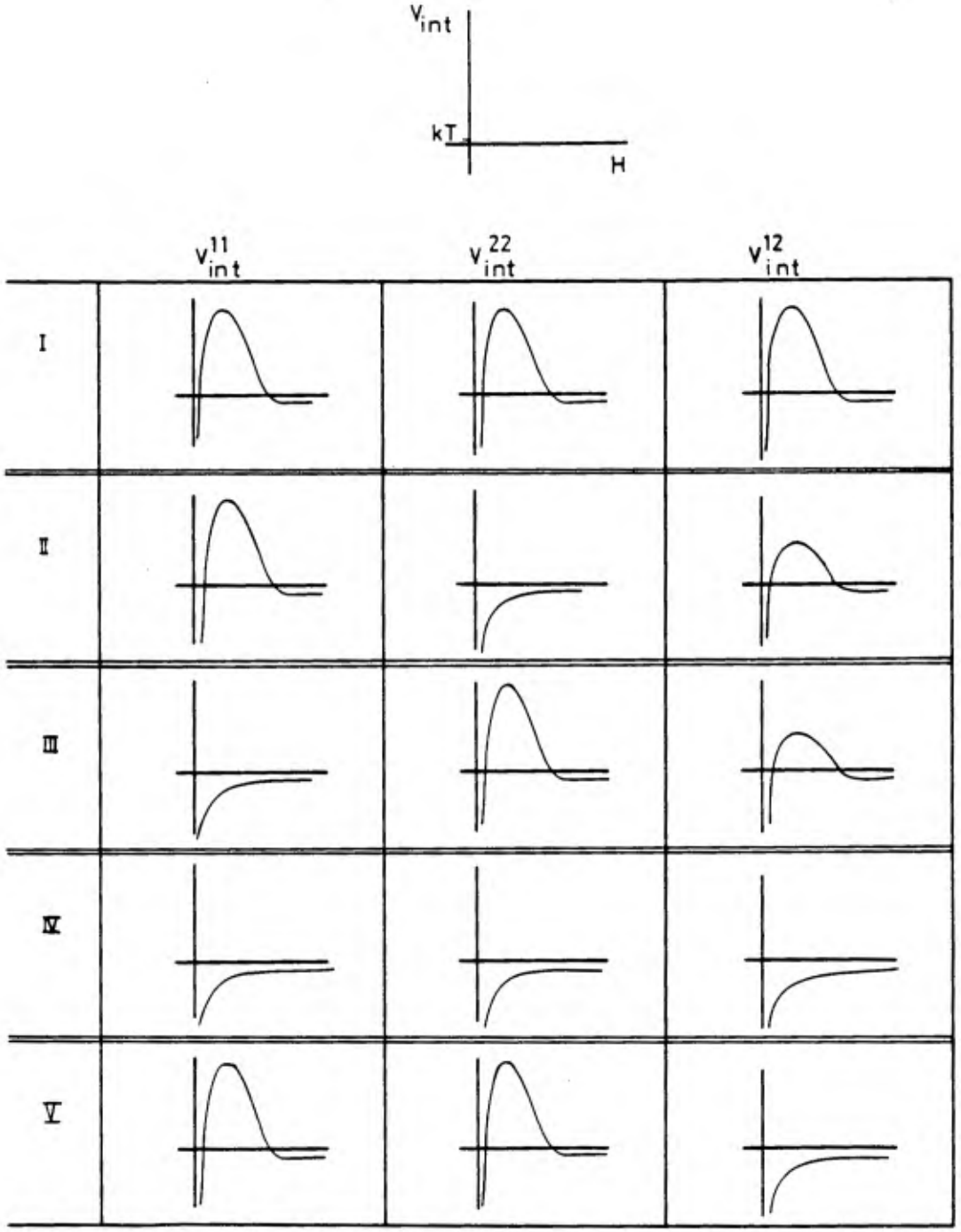


Figure I,5

Représentation schématique de l'énergie d'interaction entre deux particules colloïdales, V_{int}^{11} et V_{int}^{22} se rapportant aux interactions entre particules de même type; V^{12} aux interactions entre particules de types différents.

Dans ce cas, la coagulation se produisant lors des collisions 1-2 entre des particules de signe opposé et différant entre elles éventuellement par d'autres paramètres (taille, nature) sera appelée HETEROCOAGULATION.
L'hétérocoagulum ainsi formé sera composé de particules 1 et 2, mais vu la manière dont celui-ci se forme, on peut s'attendre à ce que les populations et les tailles respectives des particules 1 et 2 aient une influence importante sur sa structure et sa stabilité.

2) Structure et stabilité des hétéroparticules.

Nous avons vu précédemment que la majorité des travaux effectués dans le domaine de l'hétérocoagulation ne donnent pas d'informations précises sur la formation d'hétérosols stables lors du mélange de deux hydrosols dont les particules constitutives sont de signe opposé.

Il est dès lors utile d'introduire un nouveau concept qui permettrait d'expliquer la stabilité des hétérosols à partir de l'étude de la structure tridimensionnelle des hétéroparticules qui les composent.

Imaginons à cet effet un hydrosol stable 1 chargé négativement auquel nous ajoutons progressivement un hydrosol stable 2 chargé positivement et dont le rayon $a_2 << a_1$; nous nous trouvons dans le cas V décrit à la fig. I,5 et les collisions browniennes 1-2 conduisent à l'HETEROCOAGULATION des deux espèces en présence.

Les particules 2 positives, d'abord en faible quantité, vont se couvrir de particules 1 négatives, le phénomène s'arrêtant, pour des raisons stériques évidentes, lorsque chaque particule 2 aura "adsorbé" deux particules 1 (Fig.1,6). Une telle hétéroparticule où une petite particule 2 est encadrée de deux grosses particules 1 est stable si la concentration en électrolyte est telle que la courbe d'énergie d'interaction entre deux hétéroparticules 1-2-1 présente un maximum suffisamment élevé.

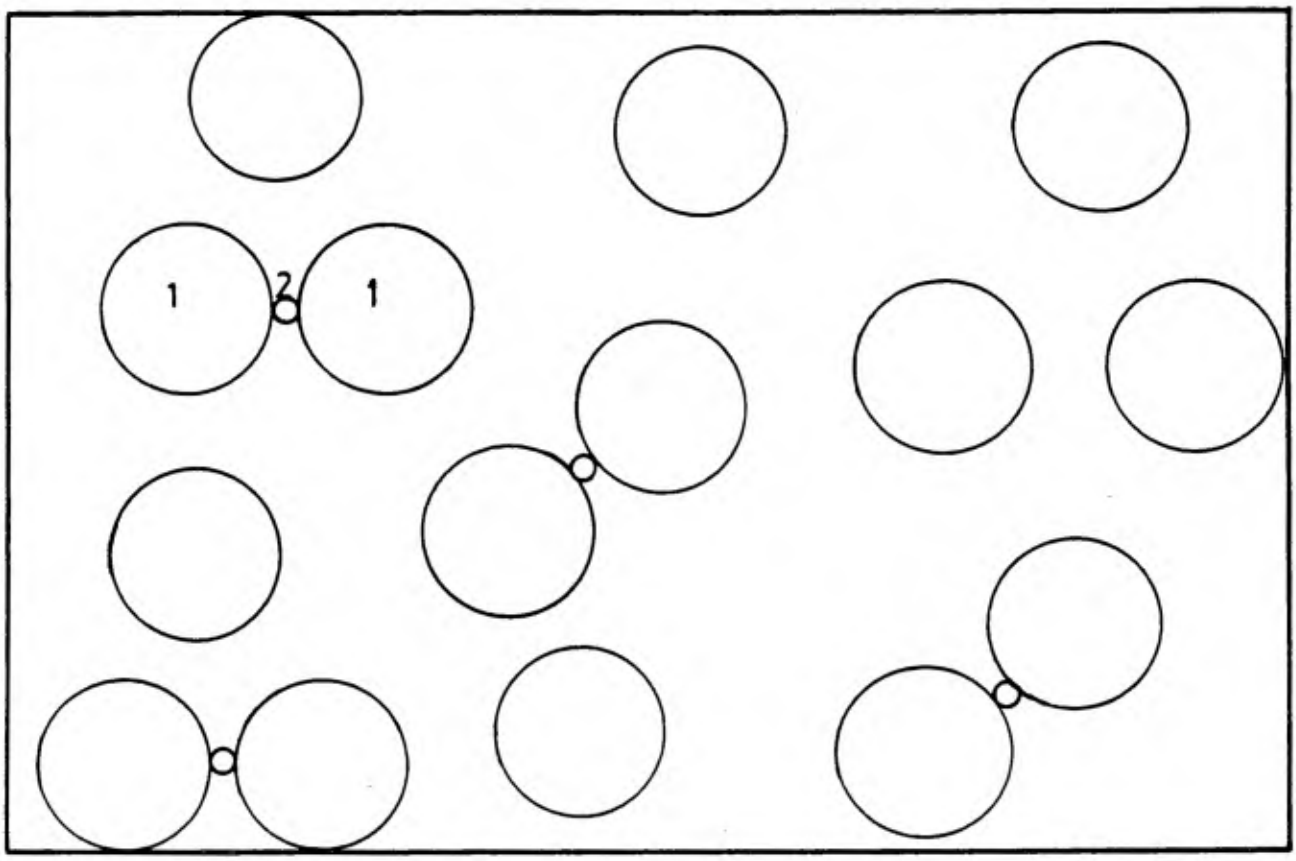


Figure I,6

Représentation schématique des particules constitutives d'un mélange de 2 hydrosols 1 et 2 de signe opposé

$n_1 >> n_2$ $\qquad\qquad$ $a_1 >> a_2$

Dès lors, en anticipant quelque peu sur la technique expérimentale utilisée, si un observateur extérieur est capable de dénombrer les particules 1 ou de dimension supérieure, il constatera une diminution de leur population proportionnelle au nombre de particules 2 ajoutées.

Dans ce cas, un graphique de ν_{cbs} , le nombre de particules observées (particules 1 et hétéroparticules 1-2-1) en fonction de ν_{o2}, le nombre de petites particules 2 ajoutées, devrait être une droite de pente égale à -1.

L'hétérosol globalement négatif ainsi formé sera STABLE dans les conditions expérimentales précitées aussi longtemps qu'il restera dans la solution colloïdale deux particules 1 à la disposition d'une petite particule 2 ajoutée, ou encore que ν_{o2} ramené au nombre initial de particules 1, ν_{o1}, soit $\leqslant$ à 0.5 ($\nu_{o2}/\nu_{o1} \leqslant 0.5$). Cette situation est évidemment idéalisée et l'on peut s'attendre à observer des écarts expérimentaux notamment au voisinage du rapport $\nu_{o2}/\nu_{o1} = 0.5$.

L'addition supplémentaire de particules 2 conduira à des situations beaucoup plus compliquées; en effet, des collisions vont apparaître entre les hétéroparticules 1-2-1 (globalement négatives) et les particules 2 (positives) en excès, celles-ci servant d'éléments de pontage entre les hétéroparticules pour former des agglomérats d'autant plus volumineux que l'excès de 2 sera important.

Un tel hydrosol dont le nombre d'unités cinétiques observées diminue constamment et dont les hétéroparticules, de plus en plus grosses, sédimentent rapidement est évidemment INSTABLE mais, dans ce cas, son instabilité n'est pas due à une trop grande concentration en électrolyte mais à un excès des particules 2 (Fig.I,7).

Expérimentalement ces situations peuvent être réalisées par la mise en présence d'hydrosols A et B de concentrations particulaires variables. Dès lors, il apparaît que si, à un nombre de particules 1 constant, nous ajoutons chaque fois un nombre de particule 2 plus élevé, une situation nouvelle où la particule 1 sera recouverte de particules 2 va progressivement apparaître (Fig.I,8).

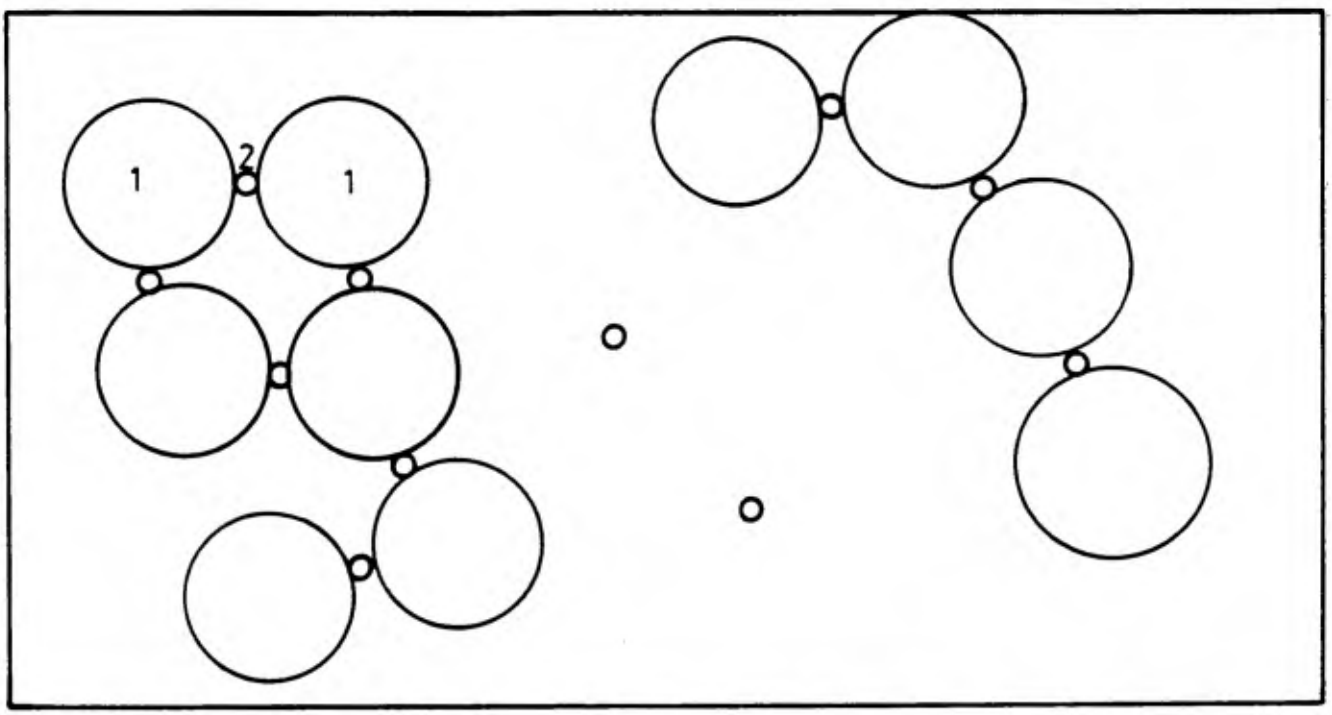


Figure I,7

Représentation schématique des particules constitutives d'un mélange de 2 hydrosols 1 et 2 de signe opposé

$n_1 \simeq n_2$ $\qquad\qquad$ $a_1 >> a_2$

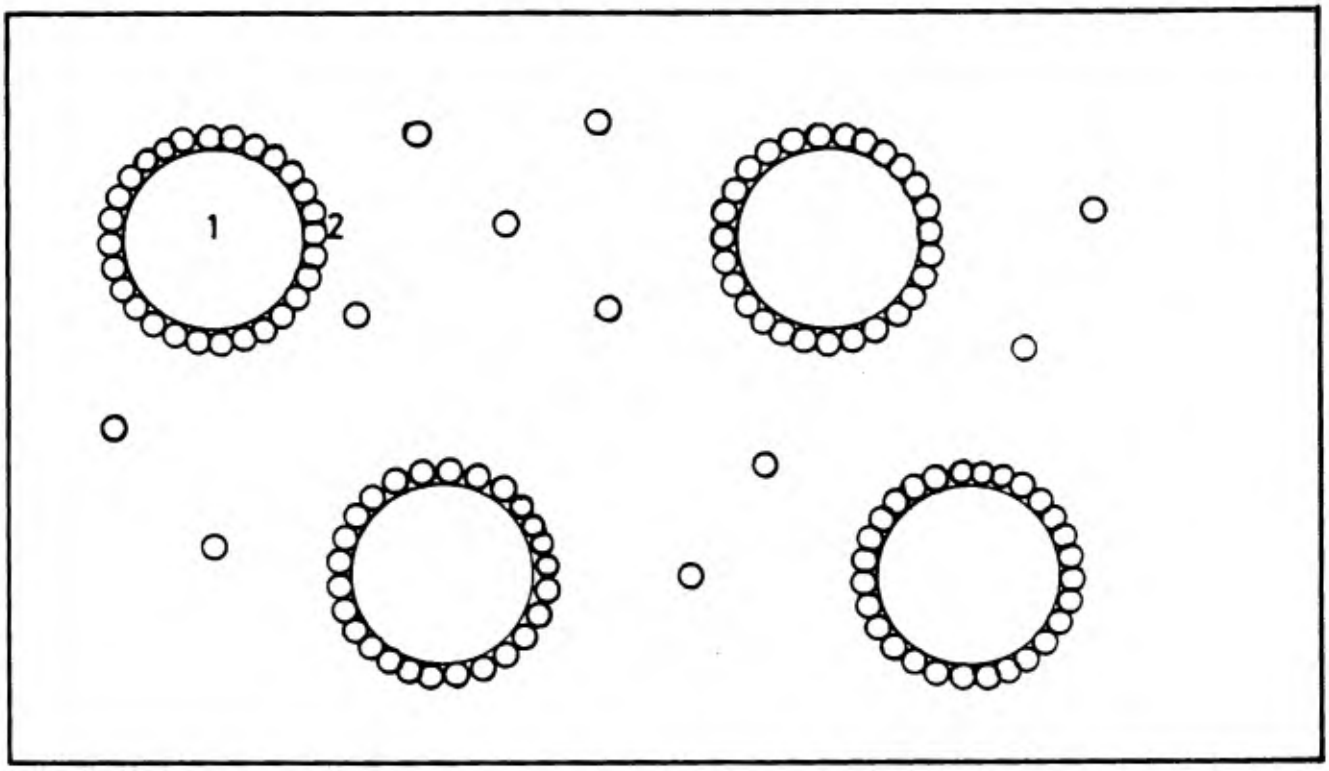


Figure I,8

Représentation schématique des particules constitutives d'un mélange de 2 hydrosols 1 et 2 de signe opposé

$n_2 >> n_1$ $\qquad\qquad$ $a_1 >> a_2$

Par rapport à la situation précédente (Fig. I,7), l'observateur ne pouvant discerner que les particules de rayon $\geqslant a_1$ verra donc augmenter graduellement le nombre d'unités cinétiques et ce, proportionnellement au nombre de particules 2 ajoutées jusqu'à retrouver le nombre initial de particules 1.

Le système résultant sera donc composé du nombre initial de particules 1 recouvertes de petites particules 2 et d'un ensemble de petites particules 2 libres dont le nombre sera égal au nombre initial de particules 2 diminué du nombre de celles-ci hétérocoagulées sur 1 (Fig. I,8).

Il apparaît à l'examen des trois situations précédentes (Fig.I,6 ; Fig.I,7 ; Fig. I,8) que, dans le cas d'un mélange de deux hydrosols 1 et 2 stables, de charge opposée, et dont les rayons répondent à la relation $a_1 >> a_2$, le graphique de l'évolution du nombre de particules observées (ν_{obs}) en fonction du nombre de petites particules 2 ajoutées (ν_{o2}) ramené au nombre initial de particules 1 (ν_{o1}) aura l'allure décrite à la Fig.I,9 dans le cas particulier où l'observateur ne peut dénombrer que les particules ayant un rayon $\geqslant a_1$.

On observe trois régions distinctes dans cette courbe :

Région I : il y a formation de l'hétérosol STABLE décrit à la Fig.I,5, la pente de la droite ainsi que le rapport ν_{o2}/ν_{o1} de transition entre les zones I et II donne des informations sur la structure de l'hétéroparticule; à ce titre, c'est une région particulièrement intéressante.

Région II : L'hétérosol est INSTABLE et formé d'agglomérats complexes pour les raisons décrites précédemment.

Région III : Un nouveau type d'hétéroparticules STABLES décrit à la Fig.I,7 apparaît progressivement suivant l'allure d'une isotherme d'adsorption déformée dans sa partie initiale par l'existence concommitante d'hétéroparticules complexes instables et d'autres,

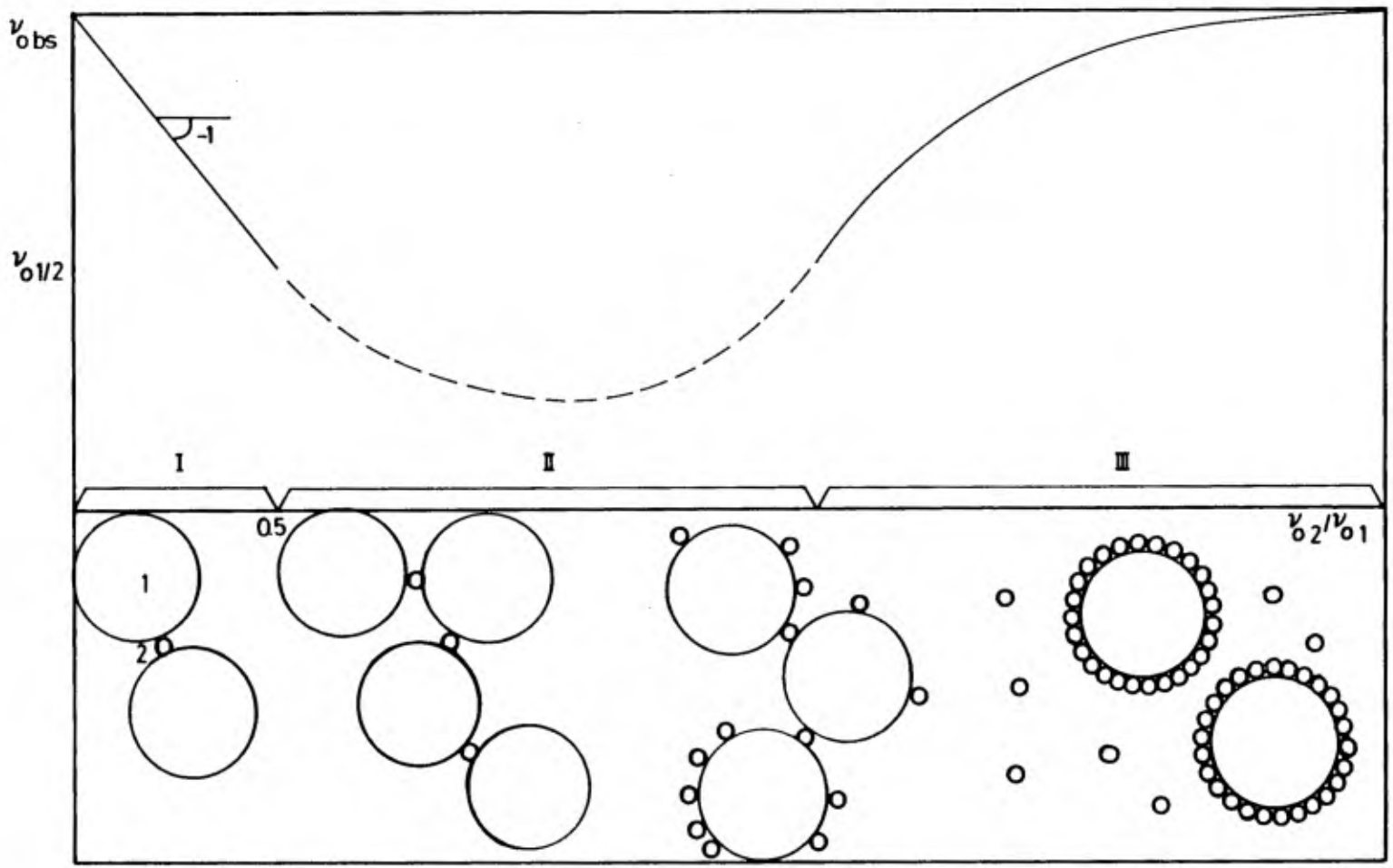


Figure I,9 : Evolution du mélange de deux hydrosols 1 et 2 de charge opposée ($a_1 >> a_2$)- représentation schématique des hétéroparticules correspondant aux différentes régions de la courbe. Les particules observées (ν_{obs}) ont un rayon $\geqslant a_1$

stables, où une particule 1 est recouverte de petites particules 2.

3) Prévisions à priori de la composition des hétéroparticules

Nous avons suggéré précédemment l'importance, dans la structure des hétéroparticules, du rapport des rayons des particules mises en présence; celui-ci détermine, par exemple, les nombres respectifs des particules 1 et 2 formant les hétéroparticules STABLES des régions I et III de la Fig.1,9.

Toutes considérations électrochimiques mises à part, il est possible de calculer le nombre maximum de sphères de rayon a_1 que l'on peut disposer sur la surface d'une sphère de rayon a_2; ce problème bien que d'un énoncé simple ne possède pas de solution analytique formelle, aussi avons-nous utilisé un programme développé au laboratoire par A.Van Moer et qui calcule le recouvrement d'une sphère de rayon normalisé par une sphère de rayon variable.

Les conditions de tangence et de non interpénétration des sphères sont telles que les sphères extérieures doivent toujours être en contact d'une part avec la sphère centrale et d'autre part avec au moins deux sphères extérieures. Les résultats ainsi obtenus sont repris au tableau I,1 et à la figure I,10.

Tableau I,1

Exemple de rapports de rayons particulaires où s'effectuent les transitions du nombre de sphères couvrantes

a_2 = rayon de la sphère centrale

a_1 = rayon de la sphère extérieure

N = nombre de sphères extérieures

a_1/a_2	a_2/a_1	N	a_1/a_2	a_2/a_1	N	a_1/a_2	a_2/a_1	N
>6.46	<0.155	2	0.275	3.64	70	0.129	7.75	250
6.46	0.155	3	0.251	3.98	80	0.116	8.61	300
4.45	0.225	4	0.235	4.26	90	0.107	9.33	350
2.41	0.414	6	0.225	4.44	95	0.0994	10.06	400
1.69	0.591	7	0.219	4.56	100	0.0934	10.7	450
1.55	0.645	8	0.207	4.83	110	0.0879	11.37	500
1.37	0.730	9	0.196	5.11	120	0.0836	11.96	550
1.20	0.833	10	0.188	5.31	130	0.0800	12.50	600
1.11	0.901	12	0.180	5.56	140	0.0764	13.09	650
0.907	1.10	13	0.172	5.81	150	0.0733	13.64	700
0.647	1.54	20	0.166	6.03	160	0.0709	14.10	750
0.478	2.09	30	0.161	6.21	170	0.0683	14.64	800
0.393	2.54	40	0.156	6.43	180	0.0664	15.06	850
0.337	2.97	50	0.150	6.45	190	0.0642	15.57	900
0.300	3.33	60	0.147	6.82	200	0.0606	16.5	1002

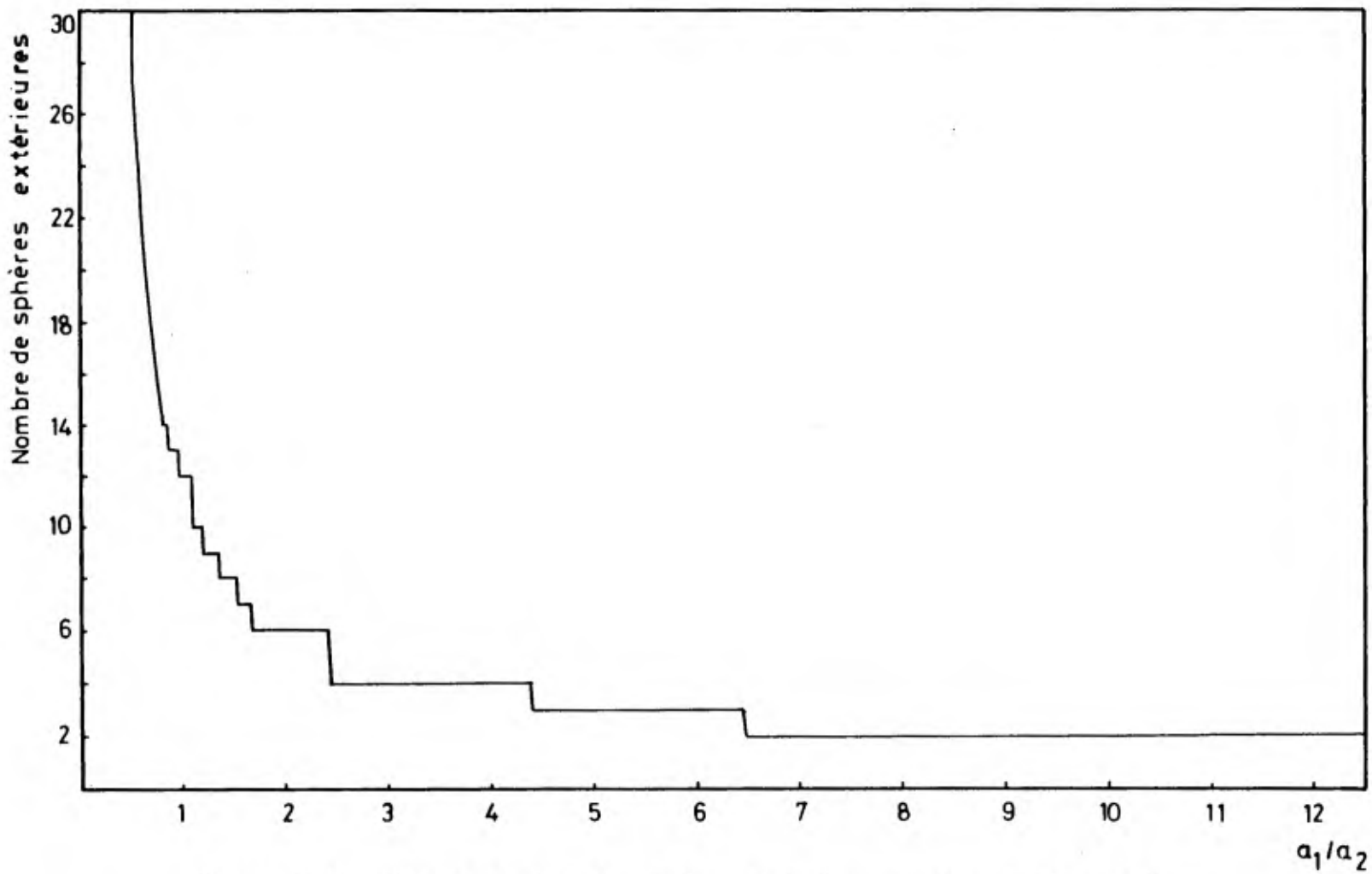


Figure I,10 : Résultats théoriques du calcul de recouvrement d'une sphère de rayon a_2 par une sphère de rayon a_1.

Ces données nous permettent d'imaginer un modèle de structure d'hétéroparticules (idéales) qui se formerait lors du mélange de deux hydrosols constitués de particules 1 et 2 de signe opposé et de rayons respectifs a_1 et a_2 pour autant que les concentrations particulaires des hydrosols en présence soient bien définies.

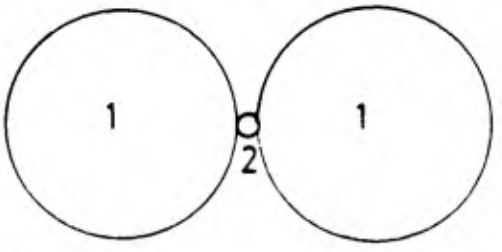
Quelques exemples d'hétéroparticules sont suggérés suivant le rapport des rayons des particules en présence à la Fig.I,11. Toutefois ces prévisions géométriques ne tiennent pas compte des paramètres électrochimiques, notamment des répulsions qui existent entre des particules de même signe; on doit donc s'attendre à observer des écarts expérimentaux à ce calcul.

Au cours de ce travail nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de la formation des hétéroparticules du type 1, ou 3 (Fig. I,11), alors que Vincent-Tadros (41-47) et Matijevic (34-40) se sont plutôt attachés à décrire, en terme d'isotherme d'adsorption, le recouvrement de grosses particules par des plus petites, phénomène qui donne naissance à des hétéroparticules du type 4 (Fig.I,11).

Figure I,11

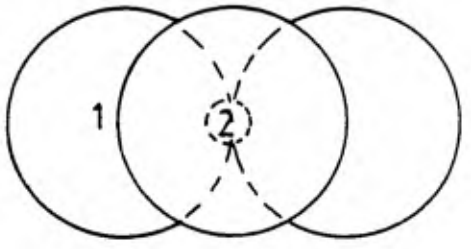
Exemples d'hétéroparticules théoriquement envisageables suivant le rapport des rayons particulaires a_1/a_2.

1



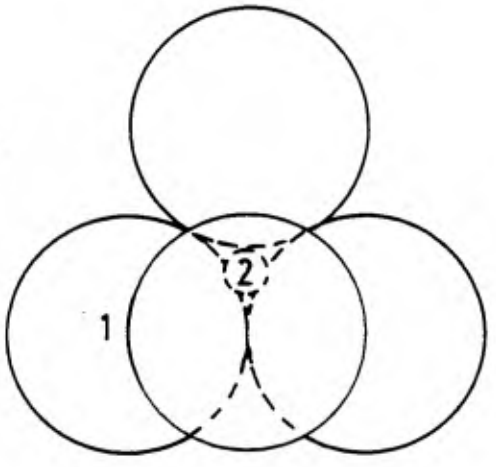
$a_1/a_2 > 6.46$
(9.7)

2



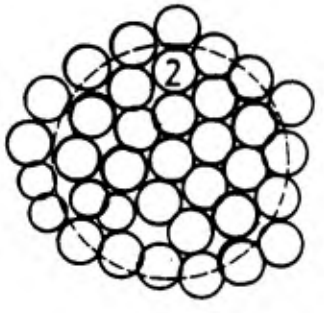
$6.46 < a_1/a_2 < 4.45$
(4.8)

3



$4.45 < a_1/a_2 < 2.41$
(2.42)

4



$a_1/a_2 = 0.183$

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES - PREPARATION ET CARACTERISATION DES SYSTEMES

L'étude des phénomènes d'hétérocoagulation nécessite la mise en présence de suspensions colloïdales différentes.

Dans ce but, nous nous sommes intéressés à des hydrosols de Fe_2O_3, de SiO_2 et d'Al_2O_3 existant au laboratoire, et à la synthèse de latex de polystyrène qui, suivant les conditions expérimentales, conduit à la formation de particules de tailles très variables et de signes différents.

La caractérisation physico-chimique des différents systèmes colloïdaux permettra en outre de choisir les conditions expérimentales de l'hétérocoagulation.

La technique expérimentale principale procédera essentiellement par comptage électronique des particules colloïdales dans un volume connu (compteur Coulter). L'avantage de cette méthode d'investigation résulte dans la facilité d'interprétation des résultats obtenus; la grandeur expérimentale permet en effet d'accéder à un paramètre physique fondamental du système colloïdal.: le nombre de particules par unité de volume. Celui-ci pourra donc être étudié alors que d'autres paramètres comme le pH, la concentration en électrolyte et la proportion des différents hydrosols en présence seront modifiés.

La caractérisation électrochimique de la plupart des hydrosols sera effectuée grâce à des mesures de microélectrophorèse qui permettront de déterminer les potentiels électrocinétiques ζ notamment dans les conditions d'hétérocoagulation.

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) Comptage électronique par compteur Coulter

La technique Coulter permet, en principe, de déterminer le nombre et la taille des particules en suspension dans un électrolyte.

Le principe de fonctionnement peut être décrit en se référant à la Fig.II,1. Une dépression contrôlée (+) entraîne un flux à travers l'orifice en saphir (C) percé dans le tube en verre qui déséquilibre le siphon de mercure (B). Le système est ensuite isolé de la source de dépression par la fermeture du robinet A et le flux au travers du saphir continue grâce au retour du mercure à son niveau d'équilibre. La progression de la colonne de mercure actionne le compteur grâce à des contacts de départ et d'arrêt disposés de manière à ce qu'un volume connu de suspension passe au travers du canal calibré de chaque côté duquel est immergée une électrode.

Les variations de résistance dues au passage des particules génèrent des impulsions de courant qui sont converties en impulsions de tension; celles-ci, proportionnelles au volume particulaire, sont amplifiées et envoyées dans un circuit à seuil ajustable (0-300) avant d'être comptées. Un oscilloscope permet de visualiser ces impulsions et le niveau de seuil sélectionné.

A partir de ces données on peut théoriquement déterminer la distribution dimensionnelle de la phase en suspension.

Le modèle de compteur Coulter dont nous disposons au laboratoire (modèle A) est de conception ancienne,équipé d'un capillaire dont le diamètre d'ouverture est de 30 µm, il permet de compter les particules dont le diamètre apparent va de 800 nm à 10 µm et convient donc uniquement à l'étude quantitative des suspensions dont les particules ont un rayon supérieur à 400 nm.

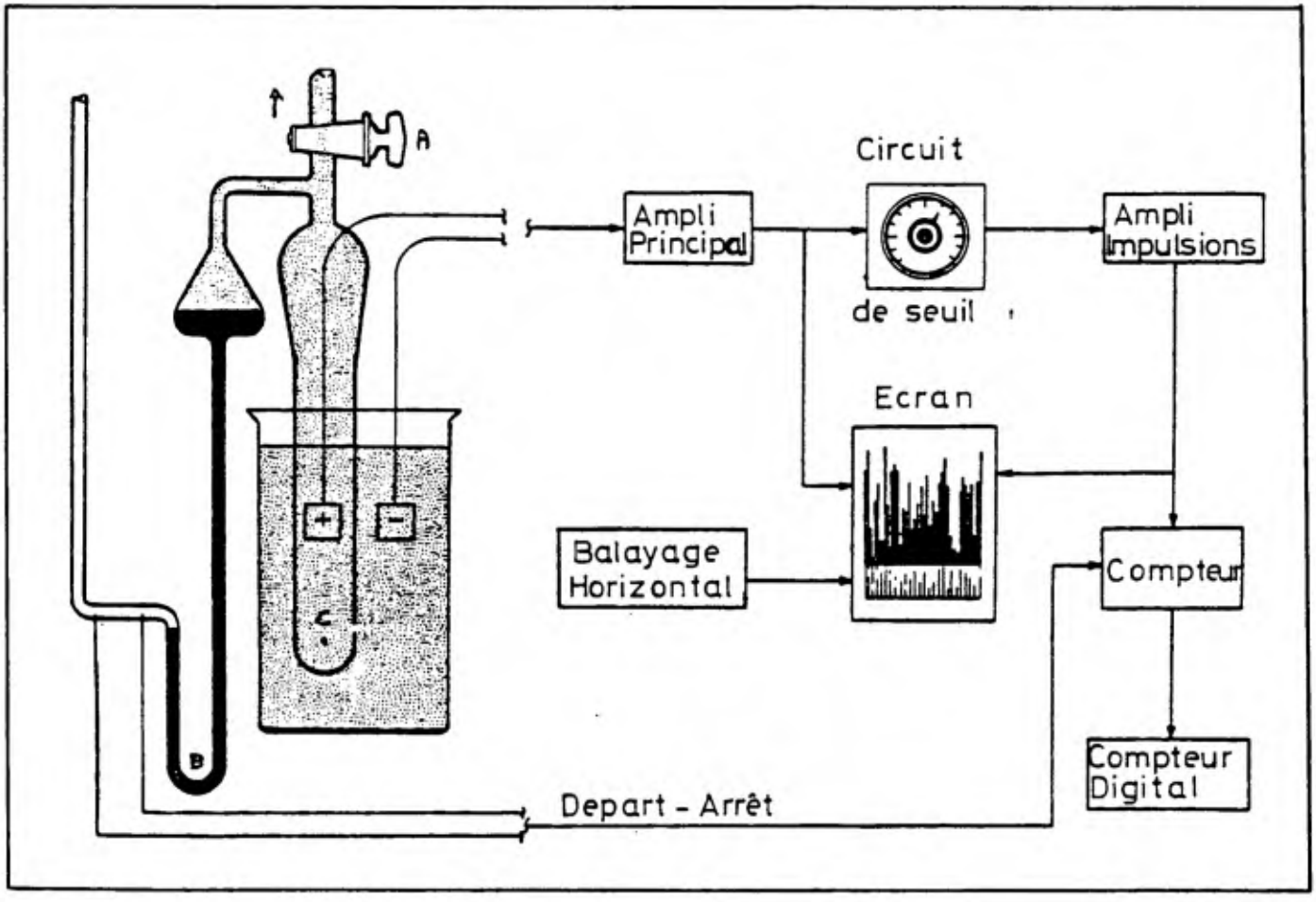


Figure II,1

Schéma descriptif du compteur Coulter.

a) Conditions expérimentales

Le fonctionnement du compteur Coulter nécessite quelques précautions expérimentales :

i : pour éviter notamment le comptage de particules parasites
- . l'eau employée dans toutes les solutions est préalablement bidistillée
- . le matériel de laboratoire nécessaire aux mesures et aux manipulations préliminaires est lavé à l'acide sulfochromique et rincé plusieurs fois à l'eau bidistillée
- . la partie verrerie du compteur Coulter est enfermée dans une boîte en plexiglas équipée d'un dépoussiéreur électrostatique; il y règne une légère surpression d'air. Cette boîte est de plus équipée d'une cage de Faraday permettant l'élimination de perturbations électriques.

ii : pour éviter l'obstruction du capillaire ou le tapissage de sa paroi interne par des particules colloïdales, le tube à orifice est régulièrement trempé dans de l'acide sulfochromique et rincé à l'eau bidistillée avec surpression d'azote.

Ces précautions ont permis d'assurer la bonne reproductibilité des mesures qui ont toujours été effectuées dans les conditions expérimentales suivantes :

- diamètre d'orifice du capillaire = 30 µm
- volume de suspension aspiré par mesure = 0.05 ml
- concentration en électrolyte des solutions étudiées = 100 mM NaCl

cette concentration donne à la solution une conductivité suffisante pour permettre d'effectuer la mesure au compteur Coulter.

b) Traitement des résultats

L'information donnée par le compteur Coulter représente un nombre de particules comptées dans un volume défini en fonction du niveau du seuil sélectionné.

Si la solution à analyser contient des particules de même volume (ex : sols homéodisperses) (Fig.II,2), idéalement, dans une première zone A, le nombre de particules comptées ne variera pas avec le seuil; c'est le plateau de la courbe dont on déduit la concentration particulaire de la solution analysée. Ensuite, l'augmentation progressive du niveau du seuil provoquera une diminution rapide de N^C, le point d'inflexion de la courbe donne une valeur de seuil B qui est proportionnelle au volume des particules. Enfin, le nombre de particules comptées évoluera vers une valeur constante C, qui donne une information quant à la quantité de gros agglomérats présents dans le système, superposée au bruit de fond de l'appareil.

Dans la suite de ce travail nous étudierons surtout le plateau des courbes qui nous permettra de suivre l'évolution des concentrations particulaires des suspensions au cours de l'hétérocoagulation. Toutefois pour éviter une interprétation incorrecte des résultats obtenus, nous devrons tenir compte de deux corrections importantes.

i - Correction de coïncidence

Elle est introduite pour tenir compte de la possibilité que deux ou plusieurs particules se trouvent simultanément dans l'orifice cylindrique, ce qui pourrait entraîner une seule impulsion pour plusieurs particules.

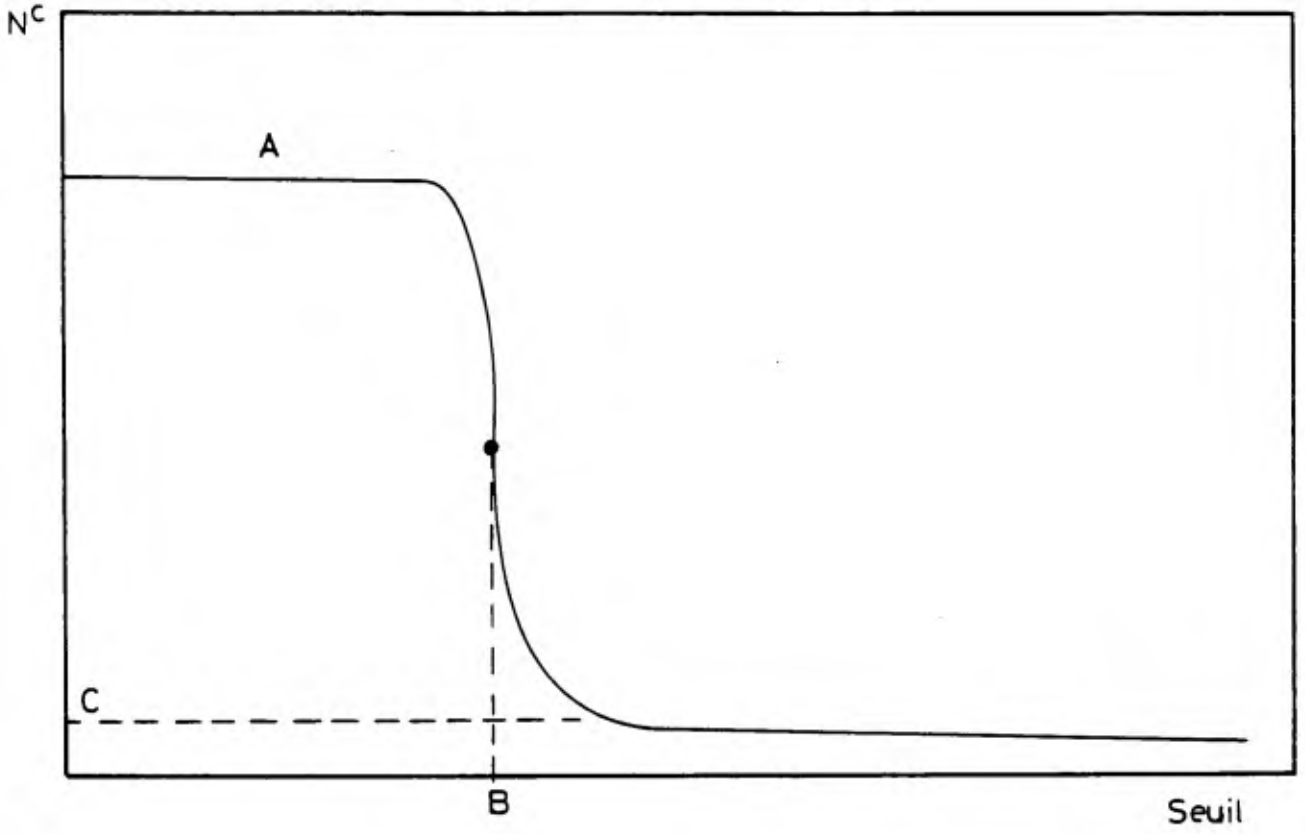
En toute rigueur cette correction de coïncidence est à effectuer sur la concentration particulaire mesurée au compteur Coulter; toutefois l'utilisation constante au cours de ce travail du même capillaire (diamètre = 30 µm) et du même volume de mesure (0.05 ml) nous permet d'exprimer la correction de coïncidence simplement sur le nombre de particules comptées.

Cette correction est donnée dans ces conditions par Princen et Kwolek (48)

$$n_{obs} = N_{réel} - AN^2_{réel} \quad \text{avec } A = 1.5\ 10^{-6} \qquad \text{II,1}$$

Figure II,2

Allure de la courbe de l'évolution du nombre de particules comptées en fonction du seuil (obtenue au compteur Coulter pour un hydrosol homéodisperse.)



avec n_{obs} égal au nombre de particules observées
$N_{réel}$ égal au nombre réel de particules.

L'expression adoptée pour le nombre réel de particules vaut

$$N_{réel} = \left[\frac{1 - \sqrt{1 - 4A\, n_{obs}}}{2A} \right] \qquad \text{II,2}$$

les résultats expérimentaux donnés dans ce travail sont tous corrigés dans ce sens. Le graphique de n_{obs} en fonction de $N_{réel}$ représenté à la Fig.II,3 montre l'importance progressive de la correction de coïncidence.

ii - Correction_due_à_l'électrolyte_support_

Comme nous l'avons déjà mentionné, la concentration en électrolyte des solutions étudiées est de 100 mM en NaCl.

La présence de poussières dans le NaCl ou dans l'eau bidistillée peut introduire une erreur dans les mesures, il convient donc de l'évaluer. Dans cette optique nous avons analysé au compteur Coulter, dans les conditions expérimentales habituelles, une solution d'eau bidistillée contenant du NaCl à une concentration de 100 mM.

Les valeurs moyennes des nombres de particules comptées sont présentées au tableau II,1.

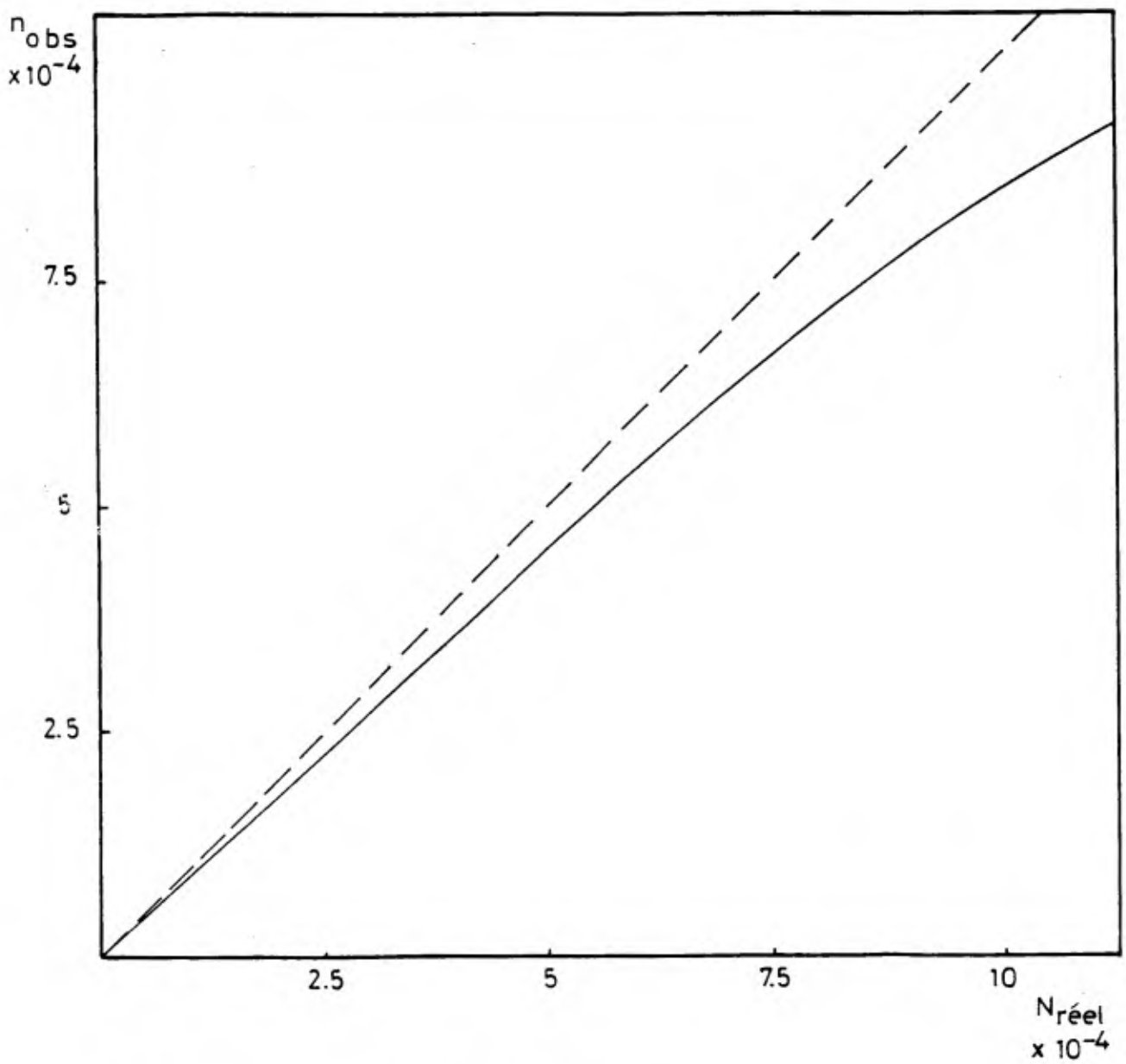
Tableau II,1

Seuil	$\bar{N}^c$
15	179
20	160
25	139
30	93
40	69
50	60
100	58
150	39
200	29

Dans la suite de ce travail, les valeurs de comptage obtenues pour les différentes suspensions colloïdales seront, dans la majorité des cas, supérieures à 20.000. L'erreur de comptage due à l'électrolyte support est donc inférieure à 1 % et sera négligée.

Figure II,3

Influence de la correction de coïncidence sur le nombre de particules observées, dans nos conditions expérimentales.



- - - sans correction de coïncidence

——— avec correction de coïncidence.

La concentration élevée en électrolyte (100 mM) nécessaire à la mesure provoque la coagulation rapide des solutions colloïdales étudiées, toutefois comme le temps de demi-coagulation vaut

$$T = \frac{3\eta}{4\ kT\ \nu_o} \qquad \text{II,3}$$

ce qui, dans l'eau à une température de 298°K revient à $T \sim 210^{11}/\nu_o$; dès lors si le nombre de particules par unité de volume $\nu_o \simeq 10^6$, alors $T = 210^5$ secondes. Dès lors, si la mesure est effectuée immédiatement après l'addition de la solution de NaCl, le phénomène de coagulation ne perturbe pas les résultats obtenus.

2) Microélectrophorèse

Des phénomènes électrocinétiques se produisent lors du déplacement relatif d'un liquide par rapport à un solide car ils sont séparés par une interface comportant notamment une double couche électrique. Le plan de glissement hydrodynamique est caractérisé par un potentiel électrocinétique ζ déduit des mesures expérimentales de la mobilité électrophorétique des particules; celle-ci sera obtenue dans ce travail grâce à une technique de microélectrophorèse à fond noir. Il existe une forte analogie phénoménologique entre ψ_δ et ζ ; tous deux diminuent fortement avec l'addition d'électrolyte indifférent alors que ψ_o n'y réagit pas; de même, l'augmentation de la valence des ions provoque une diminution de plus en plus rapide des potentiels ψ_δ et ζ . De plus, il est admis que le potentiel électrocinétique ζ régit bien le profil des atmosphères ioniques lors de l'interaction entre deux doubles couches. L'assimilation dans les faits de ζ à ψ_δ sera considérée dans la suite de ce travail comme une approximation satisfaisante.

a) Théorie de l'électrophorèse

Si une particule colloïdale sphérique, possédant une charge électrique Q et entourée de sa double couche électrique, est placée dans un champ électrique E, elle se mettra en mouvement sous l'action d'une force que l'on

peut décomposer en quatre forces distinctes (Fig.II,4) :

- une force accélératrice F_1 proportionnelle au champ électrique

$$F_1 = Q.E \qquad \text{II,4}$$

- une force de freinage visqueux F_2 donnée par la loi de Stokes

$$F_2 = - 6 \pi \eta a \ v \qquad \text{II,5}$$

où η est la viscosité du liquide entourant la particule,
a est le rayon de la particule et v est la vitesse électrophorétique.

- deux forces F_3 et F_4 dues à l'existence d'une atmosphère ionique entourant la particule.

Le champ continu exerce sur les ions de l'atmosphère et en particulier sur les contre-ions une force qui est transférée aux molécules de solvant dont le mouvement résultant entraîne l'apparition de la force F_3. Comme la charge de l'atmosphère ionique est de signe contraire à celle de la particule, la force F_3 provoque une diminution de la vitesse des particules. Cet effet est appelé le freinage électrophorétique. Enfin la force F_4 résulte de la déformation de l'atmosphère ionique sous l'action du champ électrique. A l'état stationnaire, qui apparaît brièvement après l'application du champ électrique, le centre de l'atmosphère ionique se trouve à l'arrière du centre de la particule ce qui provoque une force électrique F_4 qui s'exerce sur les particules et qui en diminue la vitesse électrophorétique, c'est l'effet de relaxation.

A L'équilibre la résultante de ces forces est nulle

$$F_1 + F_2 + F_3 + F_4 = 0 \qquad \text{II,6}$$

La mobilité électrophorétique U est définie comme étant la vitesse électrophorétique par unité de champ électrique

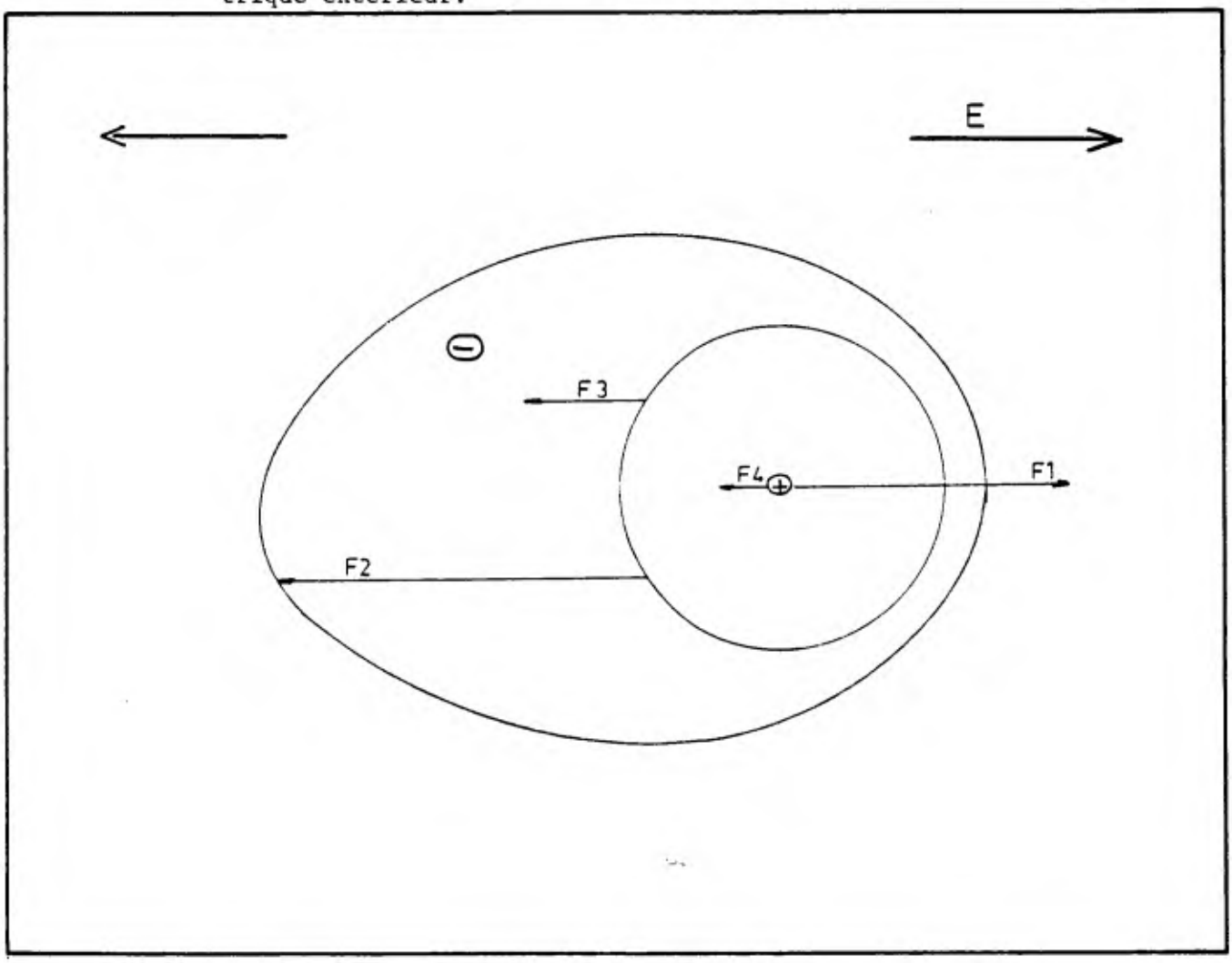
$$U = \frac{v}{E} \qquad \text{II,7}$$

Dans le cas d'une particule colloïdale dont le rayon est beaucoup plus grand que l'épaisseur de la double couche ($\kappa a >> 1$) Smoluchowski (49) montre que

$$U = \frac{\varepsilon \zeta}{4 \pi \eta} \qquad \text{II,8}$$

Figure II,4

Représentation schématique des forces agissant sur une particule colloïdale chargée, sous l'action d'un champ électrique extérieur.



←——— = direction des contre-ions loin de la particule.

où ε et η représentent respectivement la constante diélectrique et la viscosité du milieu. Si le rayon de la particule est petit devant l'épaisseur de la double couche ($\kappa a << 1$), Hückel (50) obtient

$$U = \frac{\varepsilon \zeta}{6 \pi \eta} \qquad \text{II,9}$$

Toutefois pour des valeurs intermédiaires de κa ($0.2 < \kappa a < 50$) l'effet de relaxation conduit à des écarts d'autant plus importants que le potentiel électrocinétique ζ est élevé ; la plupart des systèmes colloïdaux rencontrés en pratique ont des valeurs de κa ou de ζ qui se trouvent en dehors des régions où les équations analytiques approximatives sont applicables.

C'est pourquoi, White et O'Brien (51) ont réexaminé les équations gouvernant les phénomènes électrophorétiques et ont proposé de nouvelles expressions pour les forces agissant sur les particules. Nous disposons au laboratoire du programme, élaboré par ces auteurs, qui effectue la résolution numérique de ces équations et qui permet de calculer les potentiels électrocinétiques ζ à partir des mobilités électrophorétiques des particules pour n'importe quel type d'électrolyte et sans restriction de κa.

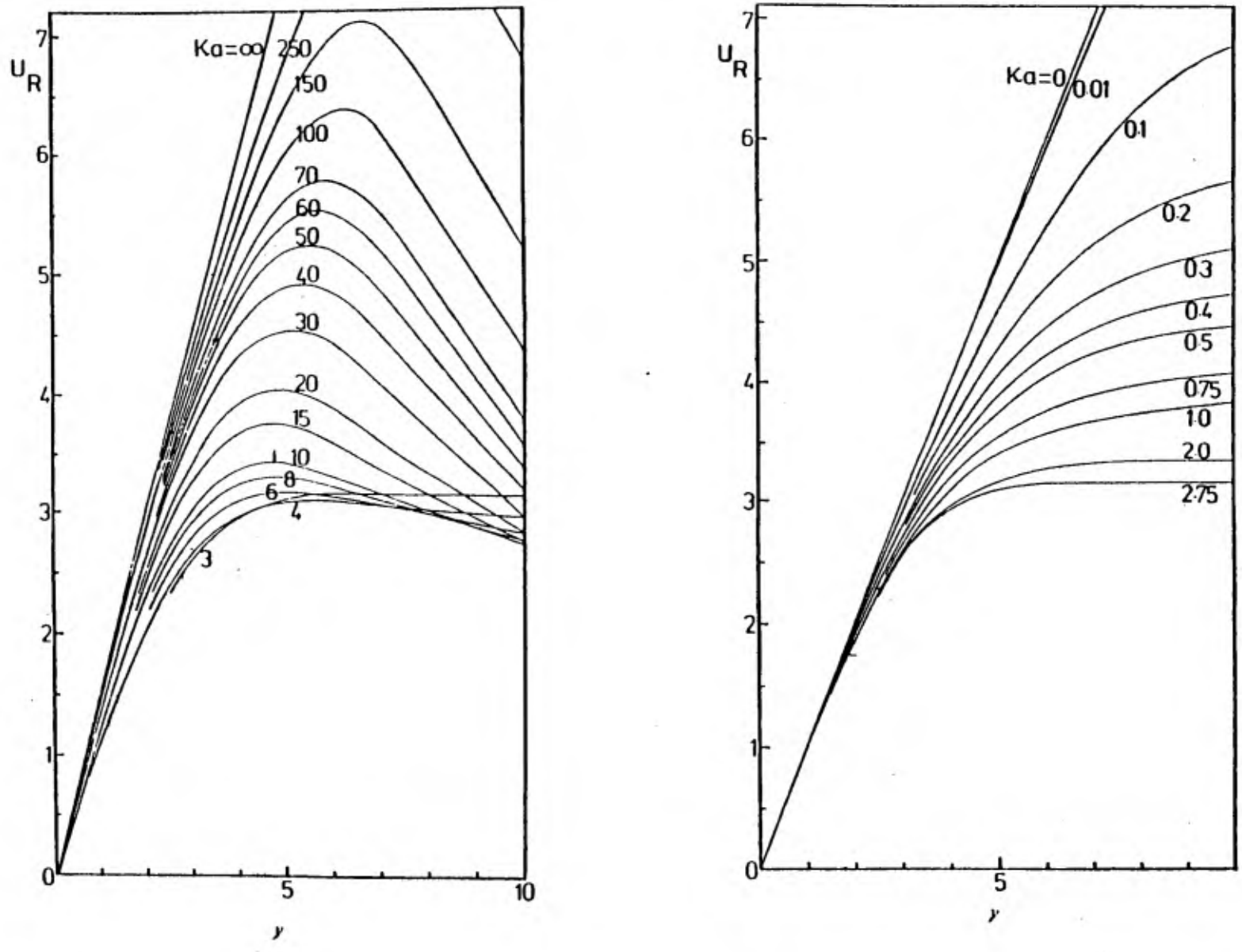
A titre d'exemple, les résultats pour différents κa, en termes de variables réduites pour une particule colloïdale sphérique dans une solution de KCl, sont repris à la Fig.II,5.

Les variables réduites U_R et y_o étant définies comme

$$U_R = \frac{6 \pi \eta \ e}{\varepsilon \ k \ T} \ U \qquad \text{II,10}$$

où U = la mobilité électrophorétique à 25°C (298°K)
η = la viscosité du milieu
k = la constante de Boltzman
e = la charge électronique élémentaire
T = la température du milieu = 298°K
ε = la constante diélectrique du milieu

Figure II,5 : Evolution de la mobilité réduite (U_R) d'une particule colloïdale sphérique en fonction du potentiel réduit $(y)^R$ pour différents κa dans une solution de KCl (White - O'Brien).



et $y_o = \frac{\varepsilon \zeta}{k T}$ II,11

donc $y_o = \zeta$ /25.69 à 25°C

Les résultats ainsi obtenus rejoignent, aux κa extrêmes, les relations de Smoluchowki et de Hückel qui deviennent

$$U_R = 3/2\ y_o \quad \text{pour } \kappa a >> 1 \qquad \text{II,12}$$

et $$U_R = y_o \quad \text{pour } \kappa a << 1 \qquad \text{II,13}$$

Pour toutes les valeurs de $\kappa a \leqslant 2.75$ on observe que la mobilité est une fonction croissante du potentiel électrocinétique. A une valeur de κa voisine de 2.75, la mobilité réduite U_R plafonne à 3.17 pour y_o supérieur ou proche de 5.
Aux $\kappa a > 3$ la courbe de la mobilité en fonction du potentiel présente un maximum dont la valeur augmente avec le κa et dont la position correspond à un potentiel électrocinétique voisin de 125 mV ($y \sim 5$) qui croît légèrement avec le κa.

L'existence de ce maximum dans la mobilité provient probablement du fait que les forces de retard électrophorétiques, dues à l'existence d'une atmosphère ionique entourant les particules, augmentent plus vite avec ζ que ne le fait la force accélératrice. Toutefois, il faut remarquer que ce domaine est jusqu'à présent inaccessible à l'expérience.

b) Description du dispositif de microélectrophorèse - détermination expérimentale de la mobilité électrophorétique.

L'électrophorèse représente le mouvement des particules en suspension sous l'influence d'un champ électrique. La mesure de la mobilité électrophorétique permet, comme nous l'avons vu, le calcul du potentiel électrocinétique ζ des systèmes colloïdaux. La méthode de microélectrophorèse employée dans ce travail offre l'avantage d'utiliser des quantités très faibles de solution

colloïdale : l'hydrosol est placé dans un tube cylindrique relié à deux compartiments où sont placées les électrodes imposant le champ électrique; celui-ci est calculé dans le tube de section connue en mesurant le courant dans le capillaire et la conductivité du sol à étudier. Sous l'effet du champ, les particules colloïdales chargées vont se mettre en mouvement, cependant qu'au voisinage de la paroi du tube qui elle-même est chargée, le champ électrique induira un déplacement du liquide par rapport à celle-ci. Ce déplacement électroosmotique du liquide va engendrer une différence de pression qui causera un retour hydrodynamique du liquide par le centre de la cellule. Par conséquent, la vitesse mesurée d'une particule colloïdale sera la somme algébrique de la vitesse électrophorétique propre et de la vitesse relative du liquide. La valeur de cette vitesse dépendra de l'emplacement dans la section de la cellule où la mesure est effectuée.

A l'état stationnaire, le transport total de liquide est nul par compensation du déplacement électroosmotique et du retour hydrodynamique, celui-ci est plus important au centre de la cellule que près des parois tandis que l'écoulement électroosmotique est constant à tous les niveaux d'observation du capillaire. En mesurant la vitesse des particules au niveau stationnaire, où la vitesse du liquide est nulle, on obtient la vitesse électrophorétique.

Dans le cas d'une cellule classique à deux compartiments, on peut montrer que le niveau stationnaire se trouve à une distance $r_o/\sqrt{2}$ du centre du capillaire (r_o étant le rayon du capillaire) ce qui présente le double désavantage d'un repérage délicat du niveau stationnaire et d'une mesure effectuée dans une région de la parabole où les vitesses observées varient fortement avec le niveau. Pour éviter ces inconvénients, une cellule à compensation hydrodynamique (52) a été construite au laboratoire (Fig.II,6).

Cette cellule est constituée de deux compartiments A et C ouverts et d'un compartiment B fermé reliés entre eux par des capillaires de longueur L et de rayon r_o.

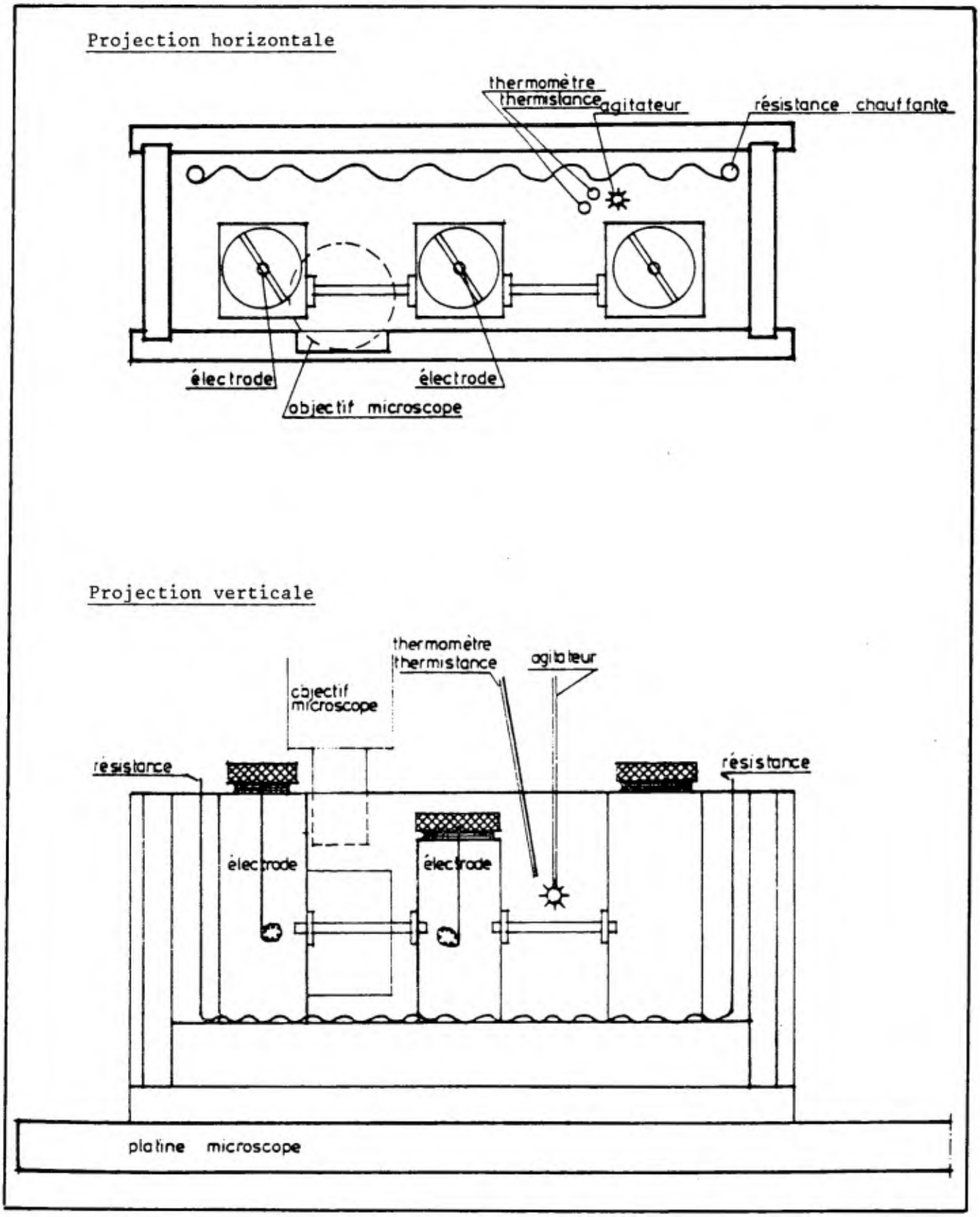


Figure II,6

Cellule électrophorétique à compensation hydrodynamique.

Dans ce cas particulier le retour hydrodynamique de B vers A est identique à celui de B vers C et l'on peut montrer que le niveau stationnaire se trouve au centre du capillaire. Ce type de cellule conduit à une meilleure reproductibilité des résultats et à une plus grande facilité d'emploi par rapport à une cellule électrophorétique classique.

La cellule (Fig.II,6), contenue dans un bain d'eau thermostatisé à 25°C est posée sur la platine d'un microscope muni d'une vis micrométrique qui permet le déplacement régulier en hauteur de la cellule électrophorétique tandis que le repérage du niveau de mesure est effectué à l'aide d'un microcomparateur dont la butée prend appui sur la platine du microscope.

Un faisceau lumineux (Laser HeNe "coherent radiation" de 4 mW) est limité par une fente micrométrique horizontale réglable; un système optique approprié diminue l'image de celle-ci et permet l'éclairage d'une zone de solution de 10 µm d'épaisseur; la diffusion latérale de la lumière des particules fait apparaître celles-ci comme des points lumineux se déplaçant sur fond noir. L'observation se fait perpendiculairement à l'axe du faisceau et du plan focal avec un microscope à immersion (objectif ZEISS 10x) dont l'oculaire (ZEISS 10x) contient un réticule où les graduations successives correspondent à une distance dans la cellule de 140 µm. Les électrodes sont situées de part et d'autre de la zone de mesure et sont réalisées en fil de palladium. L'ensemble du dispositif est placé sur un banc optique afin d'éliminer les vibrations parasites.

L'alimentation est assurée par un générateur de tension stabilisée continue (0-500V), la mesure de courant est effectuée avec une précision de l'ordre du µA grâce à un multimètre digital (KEITHLEY), tandis que la conductivité des solutions est déterminée à l'aide d'un conductivimètre Philips (PW 9505) qui permet la mesure de résistances au pourcent.

Les mesures de temps ($\pm$ 1/100 sec) sont prises à l'aide d'un chronomètre digital construit au laboratoire et déclenché à l'aide d'une clé Morse.

L'expression du champ agissant sur les particules est donnée par la relation

$$E = \frac{I}{\lambda \times S} \quad (V/cm) \qquad II,14$$

λ est la conductivité en Ω^{-1} cm^{-2}

I est le courant en Ampères

S est la section du capillaire en cm^2

Dès lors, connaissant le champ électrique E et la vitesse électrophorétique v, on peut déduire la mobilité de la particule

$$U = \frac{v}{E}$$ exprimée habituellement en µm.cm/V.sec.

En pratique, la mobilité électrophorétique est calculée à partir de la moyenne de plusieurs mesures de vitesses électrophorétiques et différentes séries de mesures sont effectuées pour des valeurs variables du champ électrique ce qui permet de vérifier la linéarité entre le champ et la vitesse électrophorétique.

Le programme élaboré par White et O'Brien fournit, en fonction des paramètres introduits (rayon de la particule, concentration en électrolyte, valence et mobilité des ions etc...) les valeurs de potentiels électrocinétiques à partir des mobilités électrophorétiques.

II. PREPARATION ET CARACTERISATION DES SYSTEMES

1) Hydrosol d'oxyde ferrique

L'hydrosol de Fe_2O_3 dont nous disposions a été synthétisé par hydrolyse à chaud d'une solution de nitrate ferrique suivie d'une maturation-déshydratation à 100°C des particules formées (53). L'excès d'électrolyte provenant de l'hydrolyse a été éliminé par lavages successifs du précipité

par centrifugation; de même, afin d'améliorer l'homéodispersité de l'hydrosol, une série de centrifugations sélectives a été effectuée.

La dimension des particules a été déterminée par microscopie électronique, les particules peuvent être assimilées à des sphères, dont le rayon moyen est de 25 nm; la déviation standard σ a été calculée égale à 0.12.

Des mesures électrophorétiques dont les résultats sont donnés dans la dernière partie de ce travail ont permis de confirmer que le point de charge nulle se situe à pH 8.5 en-dessous duquel l'hydrosol est positif et au-dessus duquel il est négatif. La concentration limite de coagulation à pH 5 est de l'ordre de 80 mM d'électrolyte usuel monovalent (ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-), elle est de l'ordre de 40 mM en K^+, Na^+ à pH 11.

Les particules de Fe_2O_3 étant visibles à l'ultramicroscope mais trop petites pour être détectées par le compteur Coulter, la technique de comptage optique mise au point par Watillon et Van Grunderbeek (54) et modifiée par Dauchot (55) a été utilisée pour déduire la concentration particulaire de l'hydrosol de Fe_2O_3.

Le principe de la méthode consiste à faire défiler une par une dans le champ d'observation de l'expérimentateur toutes les particules contenues dans un volume connu de l'hydrosol, la concentration particulaire de la solution stock d'oxyde-ferrique en sera donc déduite.

2) Hydrosol d'alumine

L'hydrosol d'Al_2O_3 a été préparé par hydrolyse à l'ébullition d'une solution de nitrate d'aluminium, suivie d'une maturation déshydratation de l'hydroxyde formé (56). Le système obtenu a été purifié par une série de cycles successifs de centrifugations à vitesse variable.

Le rayon moyen des particules est de 52 nm ; σ = 0.2. Moyennant la connaissance de la fraction volumique du système, nous avons pu déterminer

le nombre des particules par unité de volume. Le point de charge nulle de cet hydrosol est situé à pH 9.2 en-dessous duquel les particules sont chargées positivement et la concentration limite de coagulation à pH 3 est de l'ordre de 200 mM d'électrolyte monovalent (Cl^-, ClO_4^-).

3) Hydrosol de silice

Nous disposons au laboratoire d'un hydrosol de silice (LUDOX 130 M) commercialisé par la société DUPONT. Cette silice, dont la surface est recouverte de groupements aluminosilicates possède un point de charge nulle à pH 6 en-dessous duquel elle est positive avec un maximum de stabilité dans la gamme de pH allant de 3.5 à 5.5.

Le rayon moyen des particules colloïdales est de 15 nm et nous avons déterminé le nombre de particules de SiO_2 par unité de volume grâce à la connaissance de la densité de la silice amorphe et de la mesure du pourcentage en poids de silice que contient la solution.

4) Hydrosols de polystyrène (latex)

Les latex de polystyrène (PSL) ont été synthétisés par polymérisation en suspension du monomère en présence d'initiateur et en absence d'agent émulsifiant suivant un mécanisme radicalaire. Des conditions expérimentales rigoureusement contrôlées et l'emploi d'une méthode de polymérisations successives (seeding) permet, en outre, d'obtenir des latex de polystyrène homéodisperses dont la gamme de diamètre est très étendue (200-2500 nm); de plus, grâce au choix judicieux de l'initiateur, la charge de la particule à un pH donné peut être rendue positive ou négative.

La diversité de ces caractéristiques confère aux hydrosols de polystyrène un grand intérêt dans l'étude des phénomènes d'hétérocoagulation ; ces systèmes sont d'ailleurs appelés colloïdes modèles.

a) Synthèse et caractérisation dimensionnelle des PSL

Le mécanisme de nucléation et de croissance des particules de PSL en absence d'agent émulsifiant peut généralement se décomposer en quatre étapes :

- l'étape d'initiation, l'étape de nucléation, l'étape de croissance par coagulation des particules primaires instables et l'étape de croissance par addition du monomère jusqu'à l'étape de terminaison.

Les synthèses de PSL sont réalisées classiquement à 70°C ± 1°C sous atmosphère d'azote et sous agitation constante et prédéterminée pendant environ 24 h.

En synthèse directe, la quantité d'eau bidistillée préalablement désoxygénée et éventuellement additionnée d'électrolyte est placée dans le réacteur avec une quantité connue de styrène. Ce mélange est maintenu en suspension par agitation jusqu'à atteinte de l'équilibre thermique, ensuite, l'initiateur dilué dans de l'eau est incorporé progressivement.

Dans le cas de synthèse par seeding, la procédure est légèrement différente : l'eau bidistillée désoxygénée est placée dans le réacteur avec une quantité connue de germes (particules de polystyrène synthétisées préalablement); ensuite on introduit goutte à goutte le monomère qui se solubilise en partie dans ces germes. Le système est maintenu sous agitation puis l'initiateur dilué dans de l'eau est additionné comme dans le cas de la polymérisation primaire.

En fin de synthèse, on filtre la suspension sur verre fritté pour éliminer les agrégats et on purifie le sol chimiquement en "Batch" sur résine échangeuse d'ions (mélange de résine acide fort et base forte). De plus, grâce à des cycles de centrifugation ou de sédimentation successifs, il est possible de se débarrasser des éventuelles petites particules de polystyrène présentes dans les hydrosols.

La mesure des diamètres des particules de PSL obtenues a été effectuée par turbidimétrie, en effet, la forme du spectre de turbidité d'une

suspension de particules sphériques et homéodisperses d'une substance donnée, est caractéristique du diamètre des particules (57).

Tous les hydrosols de PSL utilisés dans l'étude des phénomènes d'hétérocoagulation seront caractérisés électrochimiquement grâce à des mesures de microélectrophorèse .

b) Latex de polystyrène anionique

Dans le cas de la synthèse de PSL anionique (58), l'initiateur de polymérisation (persulfate de sodium) se décompose suivant la réaction

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\ \dot{O}SO_3^-$$

Ces radicaux libres initient la polymérisation du monomère (M) en solution

$$M + \dot{O}SO_3^- \rightarrow \dot{M}SO_4^-$$

L'addition d'autres monomères sur le radical libre produit une chaîne polymérique en croissance :

$$\dot{M}_n\ SO_4^- + M \rightarrow \dot{M}_{n+1}\ SO_4^-$$

Enfin lorsque le monomère est entièrement consommé, la polymérisation s'achève dans les particules et les chaînes radiculaires se recombinent entre elles.

Des titrages conductométriques (59) ont permis de montrer que ces particules possèdent en surface des groupements de type carboxylique et sulfonate dans des proportions qui varient avec le pH auquel la synthèse a été effectuée; elles sont donc chargées négativement au-dessus de pH 2. Les concentrations limites de coagulation en électrolyte monovalent sont supérieures à 20 mM dans tout ce domaine de pH. Le tableau II,2 reprend à titre indicatif les conditions expérimentales de synthèse de différents latex de polystyrène de ce type; plusieurs d'entre eux seront étudiés au cours de ce travail.

TABLEAU II,2

CONDITIONS EXPERIMENTALES DE SYNTHESE DE PSL ANIONIQUES

Nos Latex	[STYRENE] M	diamètre (nm)	Type de germes	Germes par ml
P 1 - 0	0.875	418	-	-
P 1 - 1	0.291	indéterminé	P 1 - 0	$5.6\ 10^{11}$
P 1 - 2	0.291	700	P 1 - 1	indéterminé
P 1 - 3	0.291	925	P 1 - 2	$8.6\ 10^{10}$
P 1 - 4	0.291	1100	P 1 - 3	indéterminé
P 1 - 5	0.291	1360	P 1 - 4	"
P 1 - 6bis	0.291	1750	P 1 - 5	$1.6\ 10^{10}$
P 1 - 6ter	0.291	1780	P 1 - 5	$1.6\ 10^{10}$
P 1 - 7bis	0.335	2100	P 1 - 6bis	indéterminé
P 1 - 3bis	0.366	930	P 1 - 2	$8.6\ 10^{10}$
P 1 - 4bis	0.424	1550	P 1 - 3bis	$4.3\ 10^{10}$
P 1 - 5bis	0.366	1850	P 1 - 4bis	indéterminé
P 1 - 2bis	0.335	820	P 1 - 1	indéterminé

T : 70°C

V_t : 600 ml

[KOH] 10^{-3} M

[$K_2S_2O_8$] $1.85\ 10^{-3}$ M

c) Latex de polystyrène cationique

La synthèse de PSL de type cationique est décrite par Goodwin, Ottewill et Pelton (60).

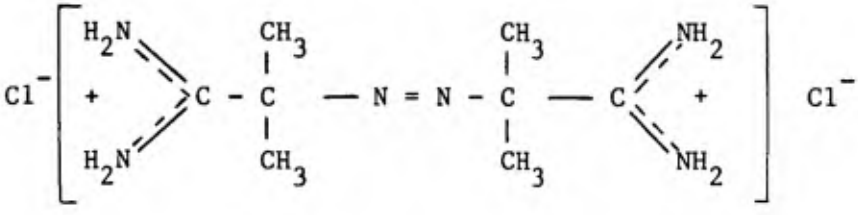
L'initiateur de polymérisation est du type "azo"

X R - N = N - RX

R est aliphatique ou hétérocyclique
X est un groupement aminé dissociable.

La décomposition thermique de ce type d'initiateur libère de l'azote et conduit à la formation de radicaux libres RX; le principe de réaction de polymérisation est semblable à celui décrit avec l'initiateur persulfate et l'on doit s'attendre à l'incorporation de groupements R-X en bout de chaîne polymérique et donc à la surface des particules de polystyrène comme groupements superficiels.

La Eastman Kodak Company (Rochester, NY,USA) nous a gracieusement procuré un initiateur du type azo employé également par Pelton : le 2-azo-bis-(2-méthylpropamidine) dichlorure)



Des mesures électrophorétiques ont permis de montrer que ces latex de polystyrène ont un point de charge nulle aux alentours de pH 4.5 au-dessous duquel ils sont positifs. Ces résultats, exposés dans la suite de ce travail, sont en désaccord avec ceux obtenus par Pelton et coll. qui ont mesuré des mobilités positives dans la gamme usuelle de pH (3-11).

Toutefois il est possible que des phénomènes d'oxydation de groupements de surface modifient au cours du temps la charge superficielle des particules. Ces phénomènes sont en cours d'étude en laboratoire (61).

Le tableau II,3 reprend les conditions expérimentales de synthèse et le diamètre respectif des PSL cationiques.

L'étude de l'hétérocoagulation de plusieurs d'entre eux avec des PSL anioniques sera étudiée au cours de ce travail.

TABLEAU II,3

CONDITIONS EXPERIMENTALES DE SYNTHESE DE PSL CATIONIQUES

n°latex	[STYRENE] M	[Initiateur] M	[NaCl] M	Diamètres (nm)	Type de Germes	Germes par ml
$PSL^+ A_1$	0.875	$4.43\ 10^{-3}$	$9\ 10^{-3}$	700	-	-
$PSL^+ A_2$	0.292	$4.43\ 10^{-3}$	$9\ 10^{-3}$	900	$PSL^+ A_1$	$1.0\ 10^{11}$
$PSL^+ A_3$	0.44	$4.43\ 10^{-3}$	$9\ 10^{-3}$	1250	$PSL^+ A_2$	$4.1\ 10^{10}$
$PSL^+ A_4$	0.44	$4.43\ 10^{-3}$	$9\ 10^{-3}$	1800	$PSL^+ A_3$	$1.8\ 10^{10}$
$PSL^+ A_5$	0.073	$2.76\ 10^{-3}$	$9\ 10^{-3}$	2050	$PSL^+ A_4$	$6.2\ 10^{9}$
$PSL^+ C_1$	0.44	$2.76\ 10^{-3}$	$6.6\ 10^{-3}$	350	-	
$PSL^+ D_1$	0.875	$2.76\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	460	-	
$PSL^+ D_2$	0.292	$2.76\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	660	$PSL^+ D_1$	indéterminé
$PSL^+ D_3$	0.292	$2.76\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	860	$PSL^+ D_2$	$1.2\ 10^{11}$
$PSL^+ D_4$	0.292	$2.76\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	1000	$PSL^+ D_3$	$1.0\ 10^{11}$
$PSL^+ D_5$	0.292	$2.76\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	1100	$PSL^+ D_4$	$6.9\ 10^{10}$
$PSL^+ E_1$	0.875	$4.43\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	600		
$PSL^+ F_1$	0.44	$2.76\ 10^{-3}$	$3\ 10^{-3}$	420		
$PSL^+ G_1$	0.44	$2.76\ 10^{-3}$	$9\ 10^{-3}$	530		

T 70°C

V_t 600 ml

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il résulte des chapitres précédents que l'existence d'hétérosols stables est subordonnée à la présence d'une barrière de potentiel élevée dans le profil de l'énergie d'interaction séparant deux hétéroparticules.

Cette situation implique d'une part, que les deux hydrosols pris séparément soient stables dans les conditions de l'expérience, et d'autre part, que les concentrations particulaires des hydrosols ainsi que leurs tailles respectives soient connues.

Nous avons suggéré au chapitre I que le rapport des diamètres particulaires devait en principe conditionner la configuration de l'hétéroparticule (rappel Fig.III,1) et nous avons montré qu'il était possible d'observer différentes structures en fonction des populations relatives de chaque hydrosol en présence (rappel Fig.III,2). Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de tester expérimentalement la validité des modèles théoriques proposés.

I. SYSTEMES ETUDIES - TECHNIQUES OPERATOIRES

La préparation et les moyens de caractérisation des hydrosols ont été décrits au chapitre II.

Le tableau III,1 résume les caractéristiques principales et la dénomination des suspensions colloïdales utilisées au cours de ce travail.

L'hétérocoagulation des couples repris au tableau III,2 a été étudiée expérimentalement; le rapport des rayons permet pour chaque cas d'imaginer certaines structures d'hétéroparticules stables grâce aux données des Fig.III,1 et III,2.

En pratique, lors de la formation des hétéroparticules, c'est-à-dire lors du mélange des deux hydrosols, il est important d'éviter les surconcentrations locales qui sont à l'origine d'un manque de reproductibilité. C'est pourquoi, tout au long de ce travail, les mélanges d'hydrosols et les dilutions d'hétérosols ont été réalisés grâce à l'appareil de PINKUS (62) qui permet le mélange intime et progressif de deux solutions de même volume. Dans le même ordre d'idée, si les deux hydrosols sont stables en milieu basique, le mélange s'effectue à un pH où les deux particules sont chargées négativement puis est ramené au pH d'hétérocoagulation (entre les deux pzc), cette technique ne pouvant être réalisée qu'après vérification expérimentale de l'absence d'hétérocoagulation au pH du mélange initial.

Dans tous les cas étudiés, la formation des hétérosols suit le même schéma opératoire :

1) formation de l'hétérosol concentré
   soit par le mélange des deux hydrosols au pH d'hétérocoagulation
   soit par mise au pH d'hétérocoagulation du mélange préeffectué ($PSL-Fe_2O_3$).

Tableau III,1

TYPE	NOM	RAYON nm	pzc
Polystyrène anionique	P_{1-2bis}	410	< 2
" "	P_{1-7bis}	1054	< 2
" "	P_{1-5bis}	925	< 2
" "	P_{1-4bis}	775	< 2
Polystyrène cationique	$P^{+}C_1$	170	4.5
" "	$P^{+}F_1$	215	4.5
" "	$P^{+}A_5$	1025	4.5
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	25	8.5
Silice (Ludox 130 M)	SiO_2	15	6
Alumine	Al_2O_3	52	9.2

Caractéristiques des hydrosols étudiés au cours de ce travail.
Le pzc représente le pH du point de charge nulle.

TABLEAU III,2

Couple d'hydrosols 1 - 2	a_1/a_2	Structures schématiques possibles d'hétéroparticules stables (coupes).
P_{1-2bis} - Fe_2O_3 P_{1-7bis} - SiO_2 P_{1-7bis} - Al_2O_3	16.4 70.3 20.3	
P_{1-5bis} - P^+C_1	5.44	
P_{1-4bis} - P^+F_1	3.60	
P_{1-7bis} - P^+A_5	1.028	arrangement compact : chaque particule 1 ou 2 a 12 voisins 2 ou 1

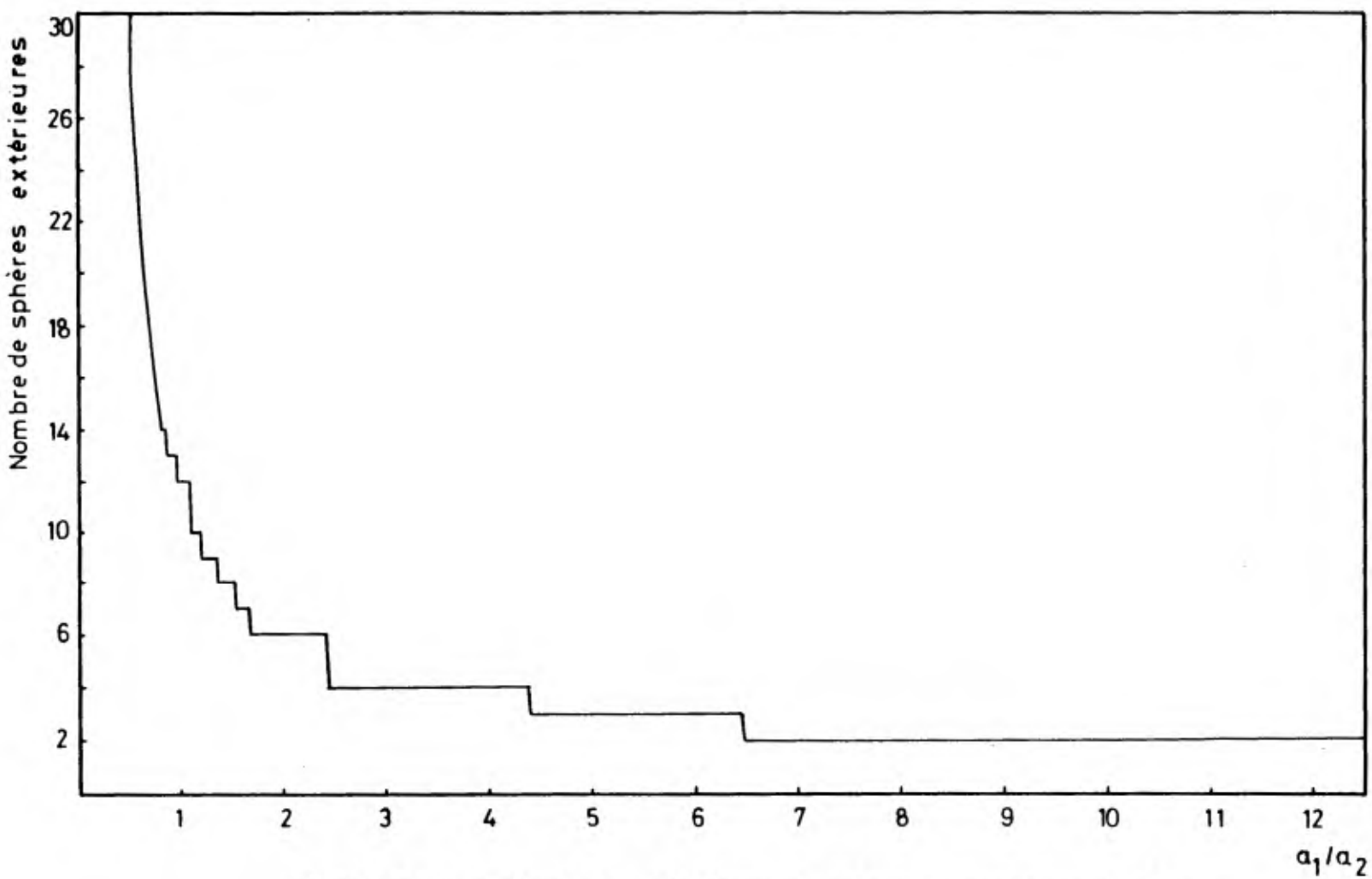


Figure III,1 : Résultats théoriques du calcul de recouvrement d'une sphère de rayon a_2 par une sphère de rayon a_1.

$a_1 / a_2 > 6.5$

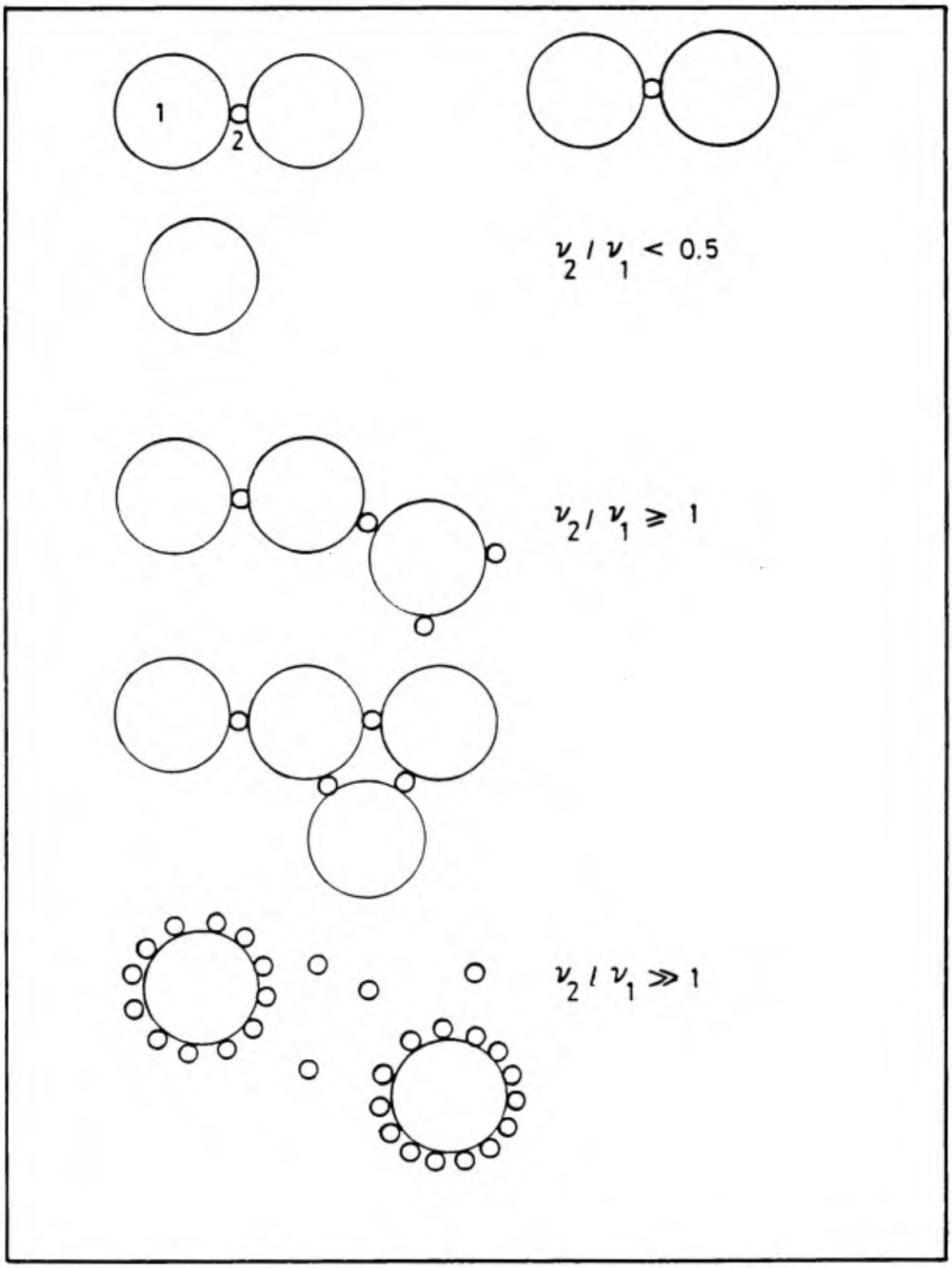


Figure III,2

Structures schématiques d'hétéroparticules pour différents rapports de population dans le cas où $a_1/a_2 > 6.5$.

2) Arrêt de la cinétique de formation de l'hétérosol par dilution (200 x) du mélange concentré 1 avec maintien du pH et de la concentration en électrolyte.

3) Réalisation, au pH prédéterminé, de la concentration en électrolyte nécessaire au comptage par compteur Coulter (NaCl = 100 mM).

Pendant la durée de l'expérience, l'hétérosol concentré est maintenu sous agitation magnétique constante suffisante pour éviter la sédimentation sans toutefois provoquer de coagulation orthocinétique.

Pour le vérifier, au cours de chaque expérience, on réalise un "blanc" qui consiste à suivre, dans les mêmes conditions expérimentales que l'hétérosol, le comportement de l'un ou des deux hydrosols séparés.

La cinétique de formation de l'hétérosol peut être étudiée en examinant l'évolution du nombre de particules comptées au cours du temps.

La figure III,3 résume, à titre d'exemple, les résultats ainsi obtenus dans le cas de l'hétérocoagulation du couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3 à pH 5 pour deux concentrations en NaCl (0.5 mM et 20.5 mM) dans le cas de $N^\circ_{PSL}/N^\circ_{Fe_2O_3}$ = 0.47 (N° = nombre initial de particules).

Certaines observations générales peuvent être déduites de l'examen de la figure III,3 :

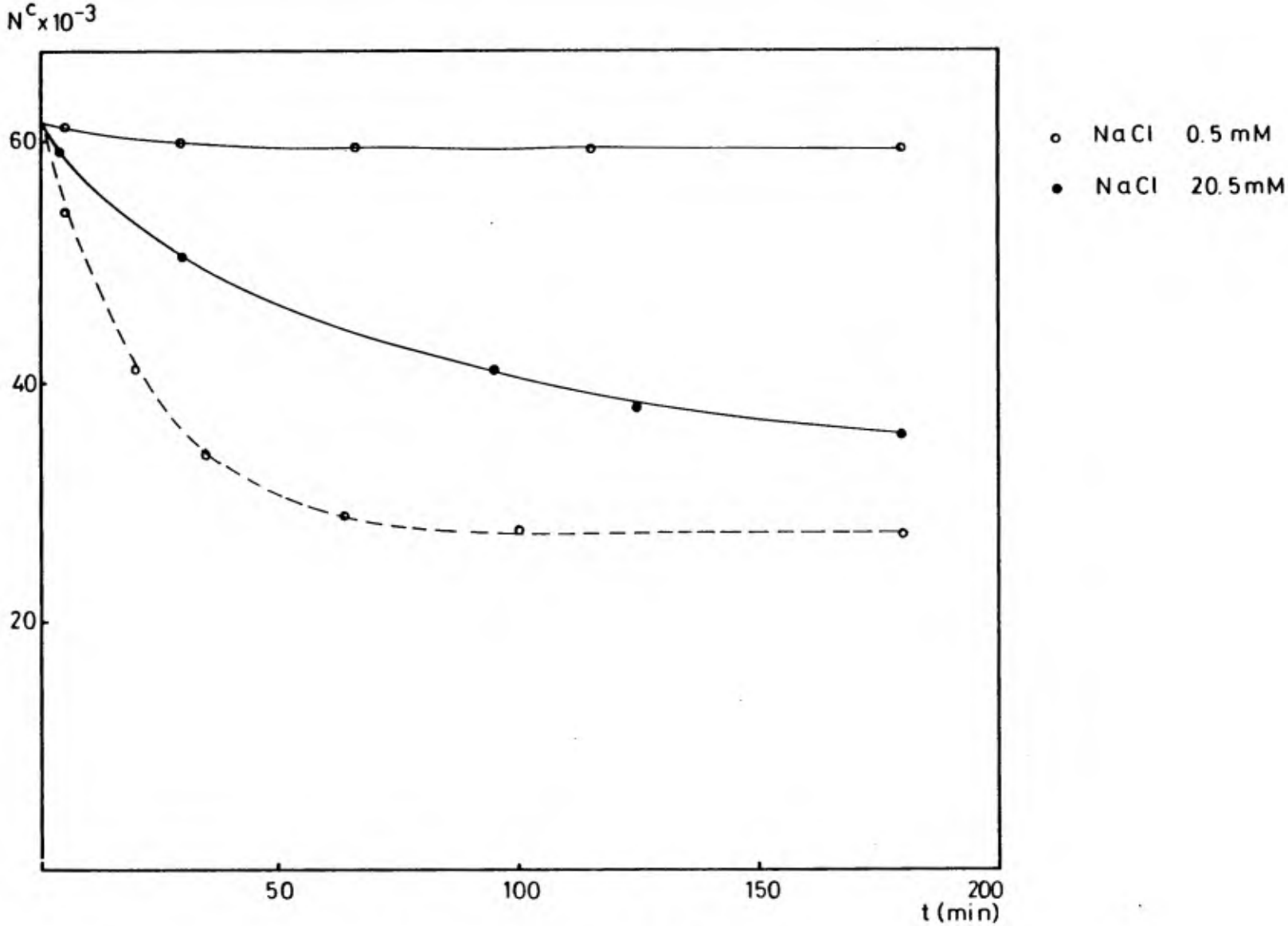


Figure III,3 : Couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3 ($N^\circ_{Fe_2O_3}/N^\circ_{PSL} = 0.47$)

Cinétiques de coagulation PSL - PSL et d'hétérocoagulation PSL - Fe_2O_3 à pH 5.

(———) (-----)

- A pH 5 et concentration en NaCl égale à 0.5 mM, le nombre de particules de P_{1-2bis} évolue peu au cours du temps malgré une légère diminution (2-3 %) durant les premières minutes de la cinétique. Cette dernière observation peut s'expliquer de deux façons :
  1°) un certain nombre de particules de polystyrène coagulées entre elles peuvent repeptiser rapidement au moment de la dilution importante de l'hydrosol (étapes 2 et 3 du schéma opératoire), le nombre d'unités cinétiques évoluant ensuite progressivement vers un état d'équilibre; ce phénomène cinétique a déjà été décrit et étudié précédemment (53,63).
  2°) un processus d'adsorption de particules de polystyrène peut se produire sur des sites positifs (Ca^{++}, Na^{+}) de la surface du verre qui reste bien évidemment globalement négative; en pratique, l'expérimentateur habitué à manipuler des latex de polystyrène connaît la difficulté du nettoyage de la verrerie qui a contenu ces hydrosols et qui provient vraisemblablement sur le verre négatif de la neutralisation de ces quelques sites positifs par les particules négatives de PSL.

- A pH 5 et concentration en NaCl égale à 20.5 mM, le nombre de particules de polystyrène diminue notablement au cours du temps; dans ces conditions expérimentales apparaissent donc des phénomènes d'homocoagulation de l'hydrosol de P_{1-2bis}; comme il n'est pas possible de différencier hétérocoagulation et homocoagulation, nous avons écarté systématiquement les expériences de ce type (la condition précitée de stabilité de chaque hydrosol n'est pas remplie).

- Enfin, à pH 5, pour une concentration en NaCl égale à 0.5 mM et un rapport $N^{\circ}_{PSL}/N^{\circ}_{Fe_2O_3}$ valant 0.47, le nombre d'hétéroparticules comptées diminue rapidement au cours du temps pour atteindre, après un temps de formation égal à 80 minutes, une valeur constante qui indique que l'hétérosol ainsi formé est stable.

Compte tenu de ces informations, il apparaît que l'approche expérimentale la plus appropriée pour décrire les phénomènes d'hétérocoagulation est d'étudier l'évolution au cours du temps du rapport du nombre de particules (ou hétéroparticules) comptées (N^{C}) ramené au nombre de particules de l'hydrosol de polystyrène correspondant (N_1).

II. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'HETEROCOAGULATION ENTRE DEUX HYDROSOLS

Il est utile de rappeler que les phénomènes d'hétérocoagulation sont étudiés grâce à la technique du compteur Coulter qui permet, dans notre cas, de détecter uniquement les particules dont le rayon est $\geqslant$ à 400 nm.

1. Cas où le rapport des rayons particulaires a_1/a_2 est supérieur à 6.5

A partir des suspensions colloïdales disponibles (tableau III,1) on peut sélectionner un certain nombre de couples d'hydrosols dont le rapport des rayons particulaires respectifs est plus grand que 6.5, et pour lesquels il existe une zone de pH où les particules 1 et 2 sont de signe opposé.

Les trois systèmes suivants ont été étudiés :

a) le couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3

b) le couple P_{1-7bis} - SiO_2

c) le couple P_{1-7bis} - Al_2O_3

a) Système "latex de polystyrène (P_{1-2bis}) - oxyde ferrique (Fe_2O_3)"

Caractéristiques du couple

(1) P_{1-2bis} : a_1 = 410 nm
pzc < 2

(2) Fe_2O_3 : a_2 = 25 nm
pzc = 8.5

a_1/a_2 = 16.4

Le couple se prête donc bien à une étude de l'hétérocoagulation dans le domaine des pH compris entre 2 et 8.5.

1°) Influence de la concentration particulaire en Fe_2O_3 sur la formation de l'hétérosol à pH 3

Cette information peut être obtenue en mettant en présence un nombre fixe de particules de $P_{1-2bis}(N_1^\circ)$ et un nombre variable de particules de $Fe_2O_3(N_2^\circ)$ et en comparant au cours du temps le comportement de l'hétérosol ainsi formé (N^C) à celui de l'hydrosol de polystyrène dans les mêmes conditions expérimentales (N_1 = blanc).

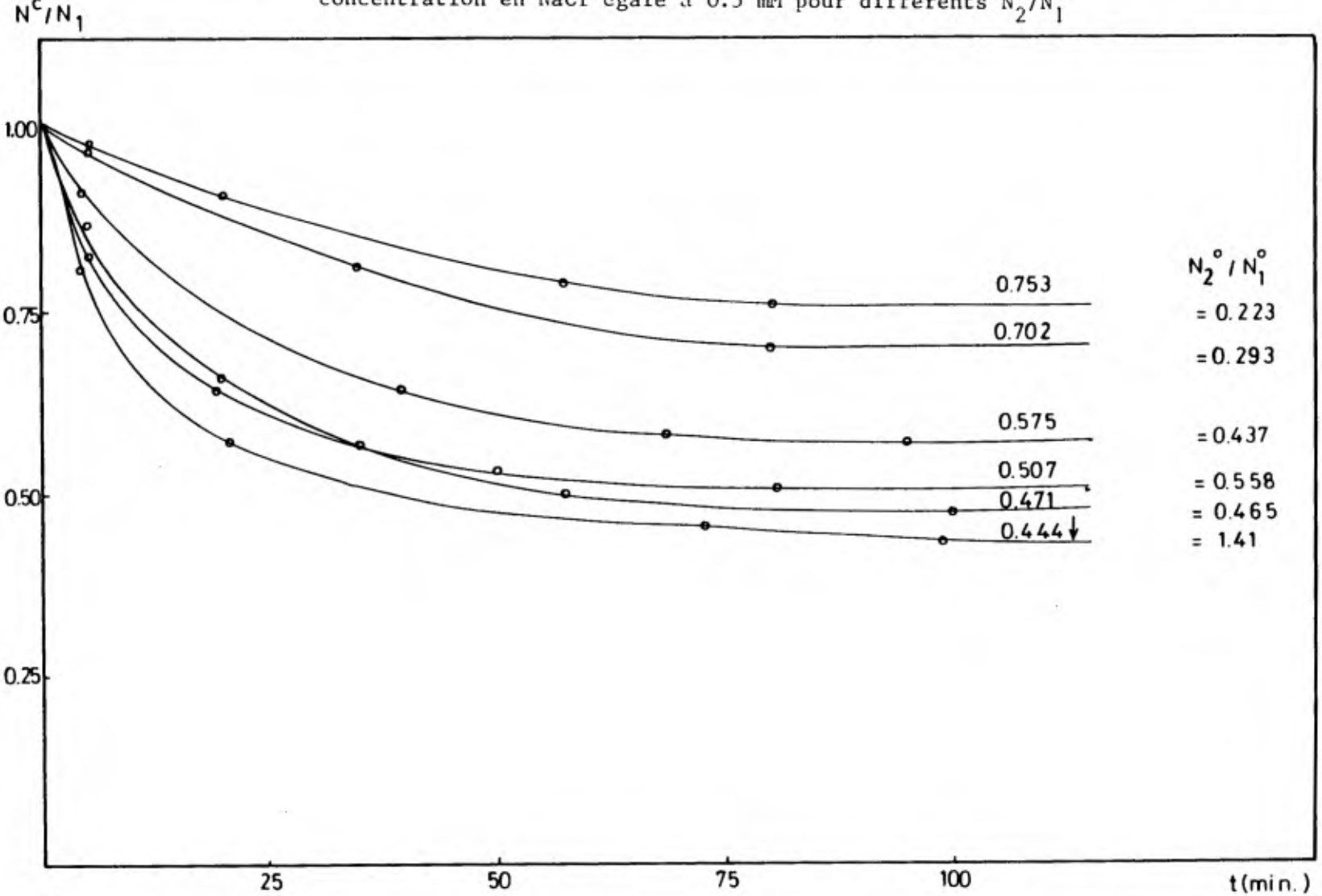
L'évolution du rapport N^C/N_1 au cours du temps est représentée aux Figures III,4 à III,6 pour différentes valeurs de N_2°/N_1°. Les mesures sont effectuées à pH 3 et à une concentration en NaCl = 0.5 mM.

Dans la plupart des cas, l'équilibre est atteint endéans les 80 minutes. Si le rapport N^C/N_1 n'évolue plus au cours du temps, le système est stable (pas d'évolution endéans 24 h); dans le cas contraire, le mélange est instable et flocule rapidement. Des hétéroparticules stables sont produites dans les cas : $N_2^\circ/N_1^\circ < 0.5$ et $N_2^\circ/N_1^\circ > 100$.

La figure III,6 représente, à l'équilibre, le nombre d'unités cinétiques comptées en fonction du nombre de particules d'oxyde ferrique ajoutées.

Du côté riche en polystyrène ($N_2^\circ/N_1^\circ < 0.5$) on constate une diminution linéaire, aux erreurs expérimentales près, du nombre d'unités cinétiques en fonction du nombre de particules de Fe_2O_3 ajoutées, la valeur du coefficient angulaire de la pente étant égale à -1.02 ± 0.05.
Pour des concentrations relatives plus élevées en Fe_2O_3, N^C/N_1 ne dépend plus de la quantité de Fe_2O_3 ajoutée;dans cette zone la reproductibilité des résultats est moins bonne et les systèmes hétérocoagulent rapidement, l'état d'équilibre observé dans les deux zones extrêmes n'étant pas atteint.
Du côté riche en oxyde ferrique ($N_2^\circ/N_1^\circ > 100$) le nombre d'unités cinétiques augmente avec le rapport N_2°/N_1° suivant une courbe qui a sensiblement l'allure d'un isotherme d'adsorption.

Figure III,4 : Couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et à concentration en NaCl égale à 0.5 mM pour différents N_2°/N_1°



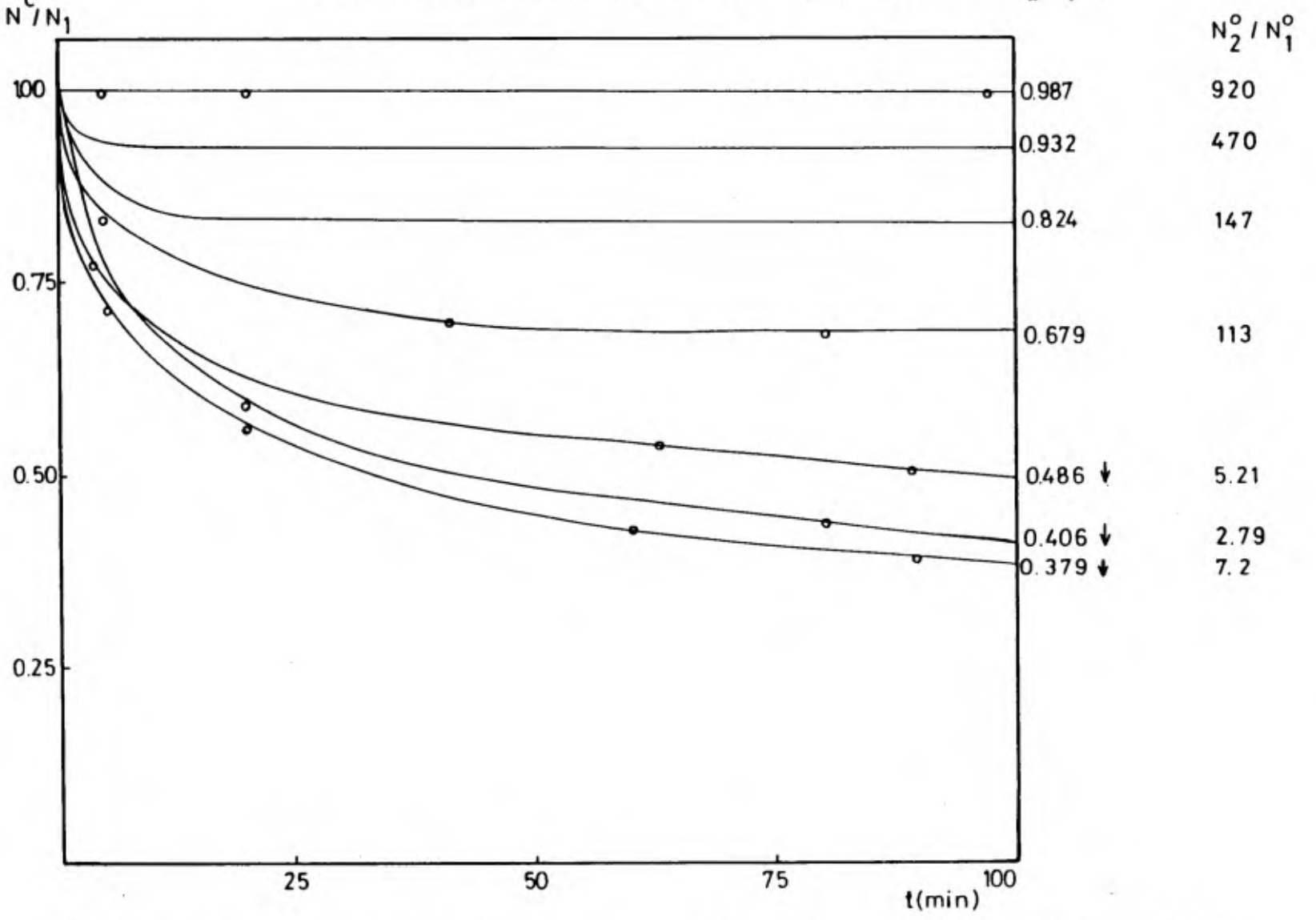
N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de PSL

N_2° : nombre initial de particules de Fe_2O_3

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint

Figure III,5 : Couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et à concentration en NaCl égale à 0.5 mM pour différents N_2°/N_1° .



N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de PSL

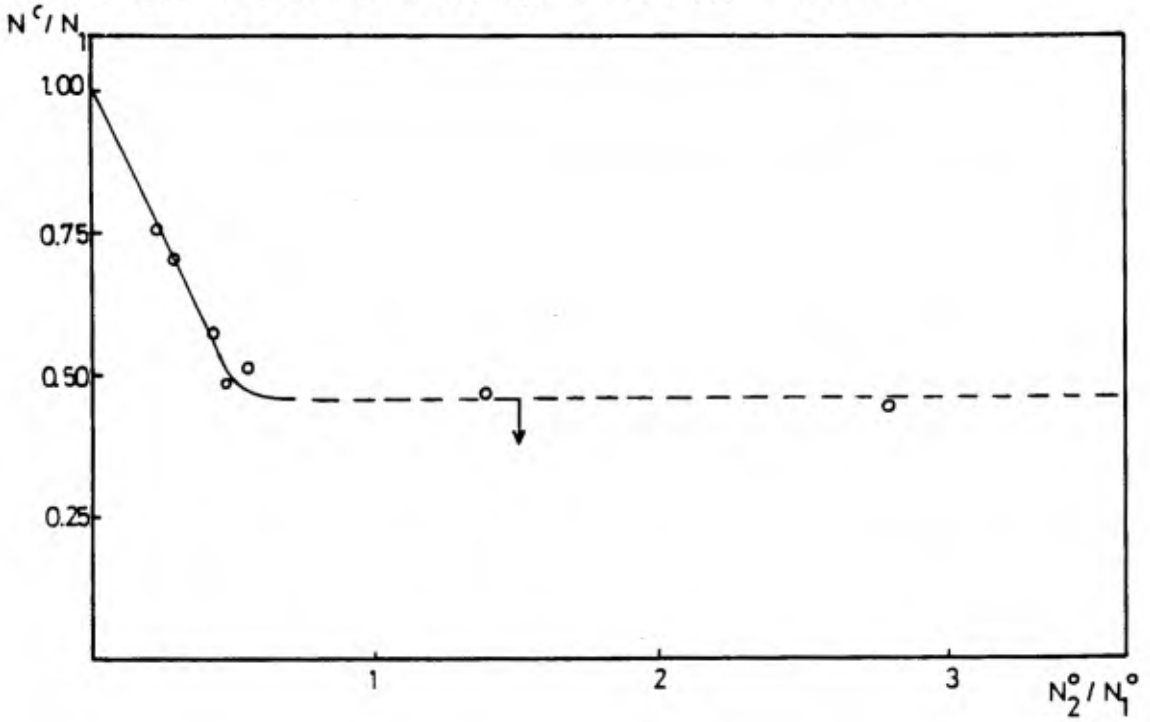
N_2° : nombre initial de particules de Fe_2O_3

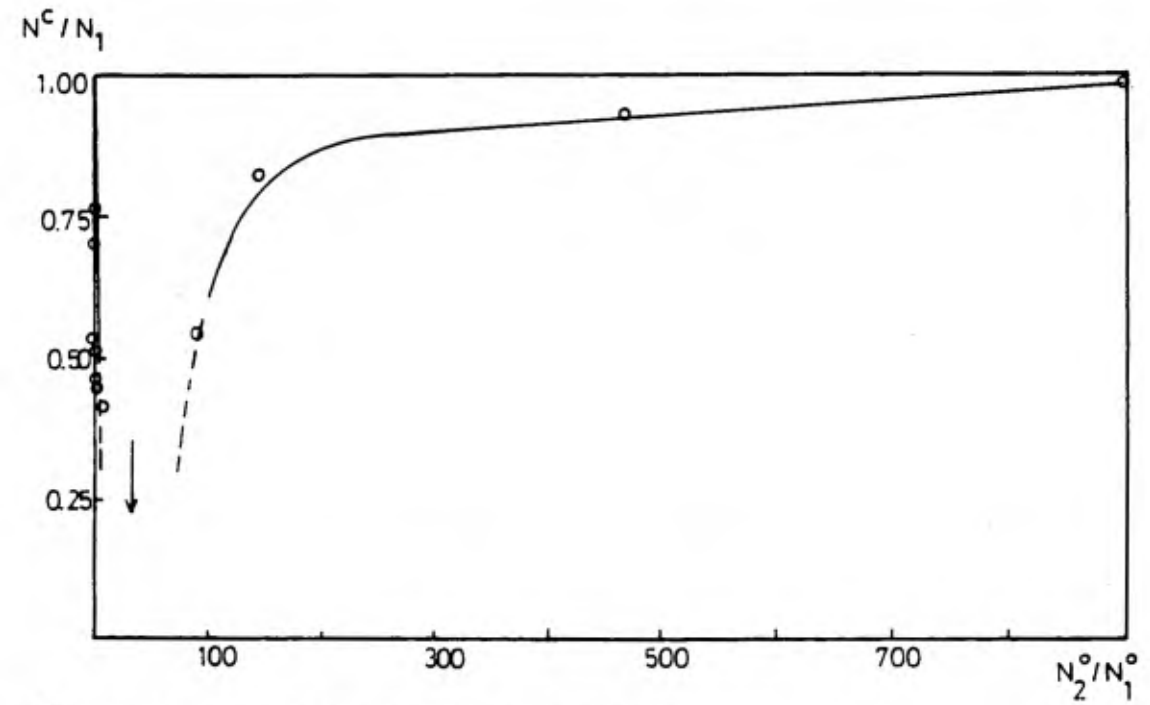
↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,6

Couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3

Résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL - Fe_2O_3 à l'équilibre (t = 80 min.)à pH 3 et [NaCl] = 0.5 mM.





N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1 : nombre de particules de PSL

N_1° : nombre initial de particules de PSL

N_2° : nombre initial de particules de Fe_2O_3

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

2°) Influence de la concentration en électrolyte sur la formation de l'hétérosol pour $N_2^\circ/N_1^\circ \leq 0.5$ à différents pH

Nous avons observé dans cette zone l'existence d'un hétérosol stable; l'influence de la concentration en électrolyte et du pH ont été examinés, les résultats obtenus à pH 3,5 et 6 pour des valeurs de N_2°/N_1° ($= N^\circ_{Fe_2O_3}/N^\circ_{PSL}$) valant respectivement 0.45, 0.48 et 0.47 sont repris à la figure III,7.

L'examen de la figure III,7 permet de tirer une conclusion extrêmement importante : dans la région explorée, la vitesse de formation de l'hétérosol et la valeur d'équilibre ne dépendent ni de la concentration en électrolyte ni du pH du milieu.

b) Système latex de polystyrène (P_{1-7bis}) - Alumine (Al_2O_3)

Caractéristiques du couple :

(1) P_{1-7bis} : a_1 = 1050 nm
pzc < 2

(2) Al_2O_3 : a_2 = 52 nm
pzc = 9.2

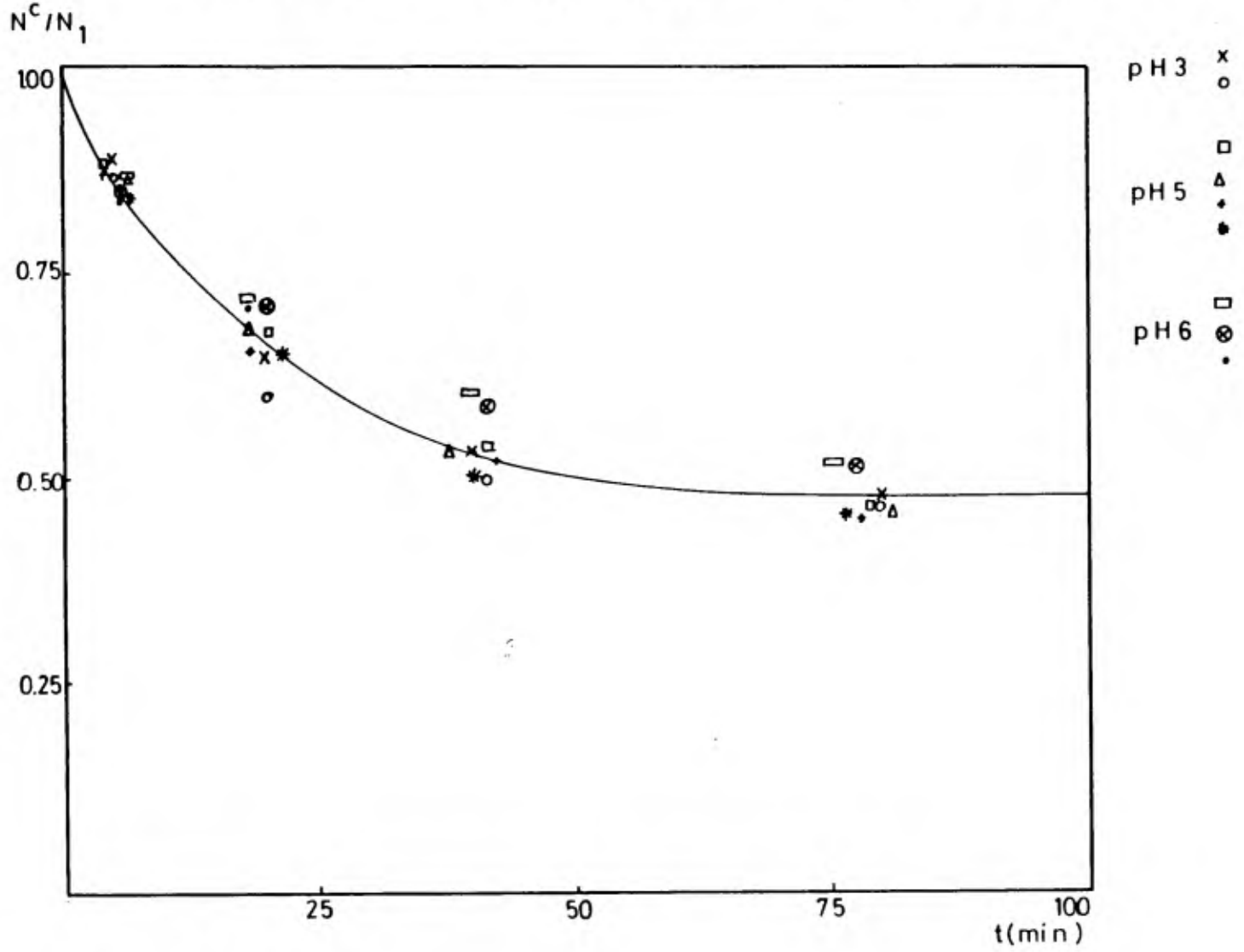
a_1/a_2 = 20.2

L'hétérocoagulation a été étudiée à pH 3, la technique expérimentale est la même que pour le couple PSL-Fe_2O_3 et nous avons procédé de manière identique.

1°) Influence de la concentration particulaire en Al_2O_3 sur la formation de l'hétérosol à pH 3

L'hétérocoagulation est effectuée à une concentration nulle en NaCl; dans la plupart des cas l'équilibre est atteint endéans les 90 minutes. Si le rapport N^c/N_1 n'évolue plus au cours du temps, le système est stable; dans le cas contraire, le mélange est instable et hétérocoagule rapidement.

Figure III,7 : Couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3 : courbe cinétique d'hétérocoagulation.



à pH 3 : $N_2^\circ/N_1^\circ = 0.45$

à pH 5 : $N_2^\circ/N_1^\circ = 0.48$

à pH 6 : $N_2^\circ/N_1^\circ = 0.47$

Les hétérosols sont stables dans les cas suivants :

$N^{\circ}_{Al_2O_3}$ / $N^{\circ}_{P_{1-7bis}}$ $(N^{\circ}_2/N^{\circ}_1)$ < 0.5 et > 100

La figure III,8 résume l'ensemble des résultats obtenus après 90 minutes d'hétérocoagulation, soit à l'équilibre dans la majorité des cas.
On remarque, comme pour le couple PSL - Fe_2O_3, l'existence de trois régions :

Pour N°_2/N°_1 plus petit que 0.5, le nombre d'unités cinétiques décroît linéairement avec une pente égale - 0.98 $\pm$ 0.03 quand le nombre de petites particules ajoutées (Al_2O_3) augmente.

Pour des valeurs de N°_2/N°_1 comprises entre 0.5 et 100, le rapport N^c/N_1 ne dépend pas du nombre de particules d'Al_2O_3 ajoutées; le système n'est pas à l'équilibre et les hétéroparticules sédimentent rapidement.

Enfin, lorsque le rapport N°_2/N°_1 prend des valeurs supérieures à 100, on observe une remontée progressive du nombre de particules comptées avec la quantité d'Al_2O_3 ajoutée.

c) Système latex de polystyrène (P_{1-7bis}) - Silice (Ludox 130 M)

Caractéristiques du couple :

(1) P_{1-7bis} : a_1 = 1050 nm
pzc < 2

(2) SiO_2 : a_2 = 15 nm
(Ludox 130M) pzc = 6

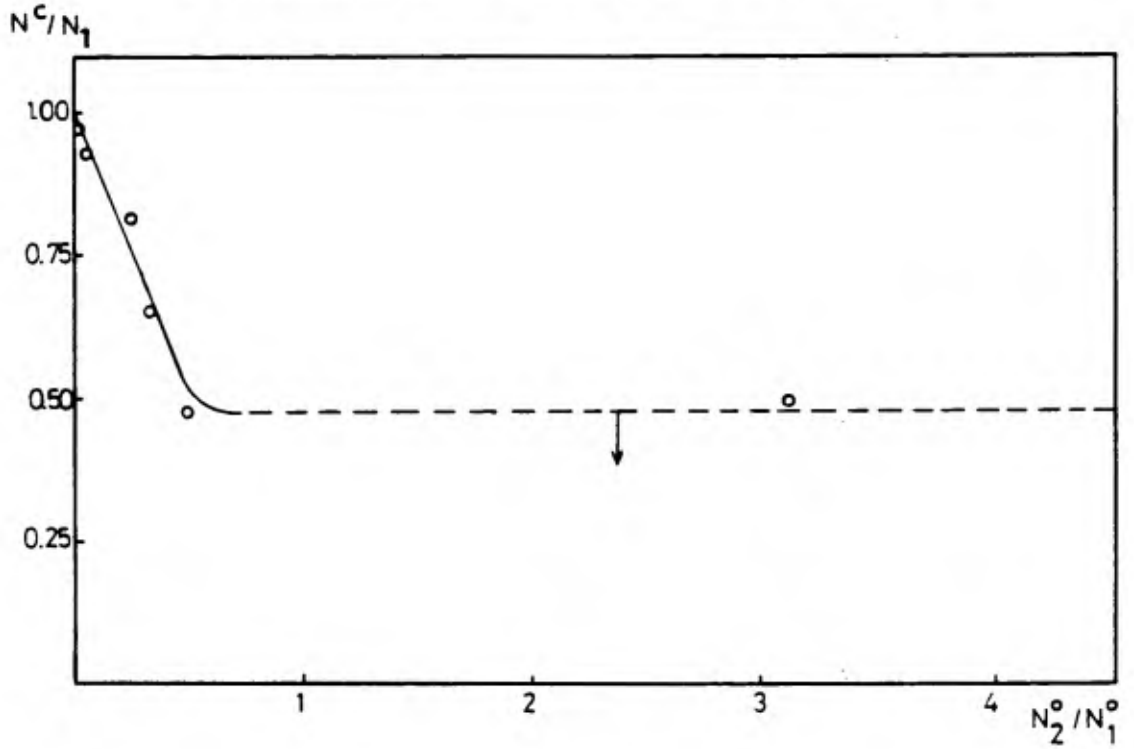
a_1/a_2 = 70

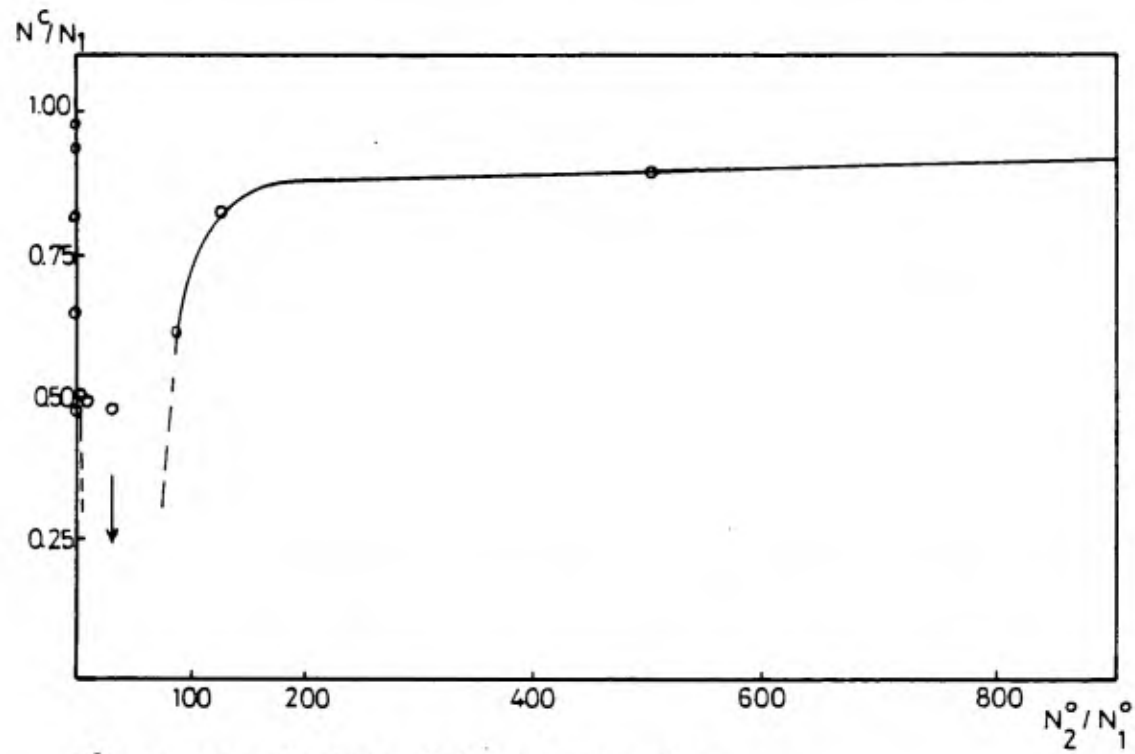
Rappelons que, comme nous l'avons décrit au chapitre II, section II,3, l'hydrosol de silice (Ludox 130M) dont nous disposons présente un maximum de stabilité entre les pH 3.5 et 5.5; nous avons donc étudié l'hétérocoagulation du couple PSL-SiO_2 à pH 4.
Comme dans le cas des couples précédents nous avons étudié le phénomène grâce à l'emploi du compteur Coulter.

Figure III,8

Couple P_{1-7bis} - Al_2O_3

Résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL - Al_2O_3 à l'équilibre (t = 90 min.) à pH 3 et [NaCl] = 0 mM





N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1 : nombre de particules de PSL

N_1° : nombre initial de particules de PSL

N_2° : nombre initial de particules de Al_2O_3

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

1°) Influence de la concentration particulaire en SiO_2 sur la formation de l'hétérosol à pH 4

L'hétérocoagulation est effectuée à une concentration nulle en NaCl, l'équilibre étant atteint dans la plupart des cas après 140 minutes de mélange; dans ce cas, le rapport N^c/N_1 n'évolue plus au cours du temps et le système est stable.
Cette situation est observée lorsque

$$N^\circ_{SiO_2} / N^\circ_{P_{1-7bis}} \quad (N_2^\circ/N_1^\circ) < 0.5 \text{ ou } > 500.$$

La figure III,9 résume les résultats obtenus pour un temps d'hétérocoagulation valant 140 minutes.
On observe comme pour les couples PSL-Fe_2O_3 et PSL - Al_2O_3 trois régions distinctes :

Lorsque N_2°/N_1° est plus petit que 0.5, le nombre d'unités cinétiques comptées diminue linéairement avec le nombre de particules de SiO_2 ajoutées; le coefficient angulaire de la pente vaut - 1.05 $\pm$ 0.05.

Lorsque N_2°/N_1° est compris entre 0.5 et 500, le rapport N^c/N_1 ne dépend plus de la quantité de silice ajoutée; dans cette zone, l'équilibre n'est pas atteint et le système est instable.

Enfin, lorsque le rapport N_2°/N_1° dépasse 500, le nombre d'unités cinétiques augmente progressivement avec le nombre de petites particules de SiO_2 ajoutées.

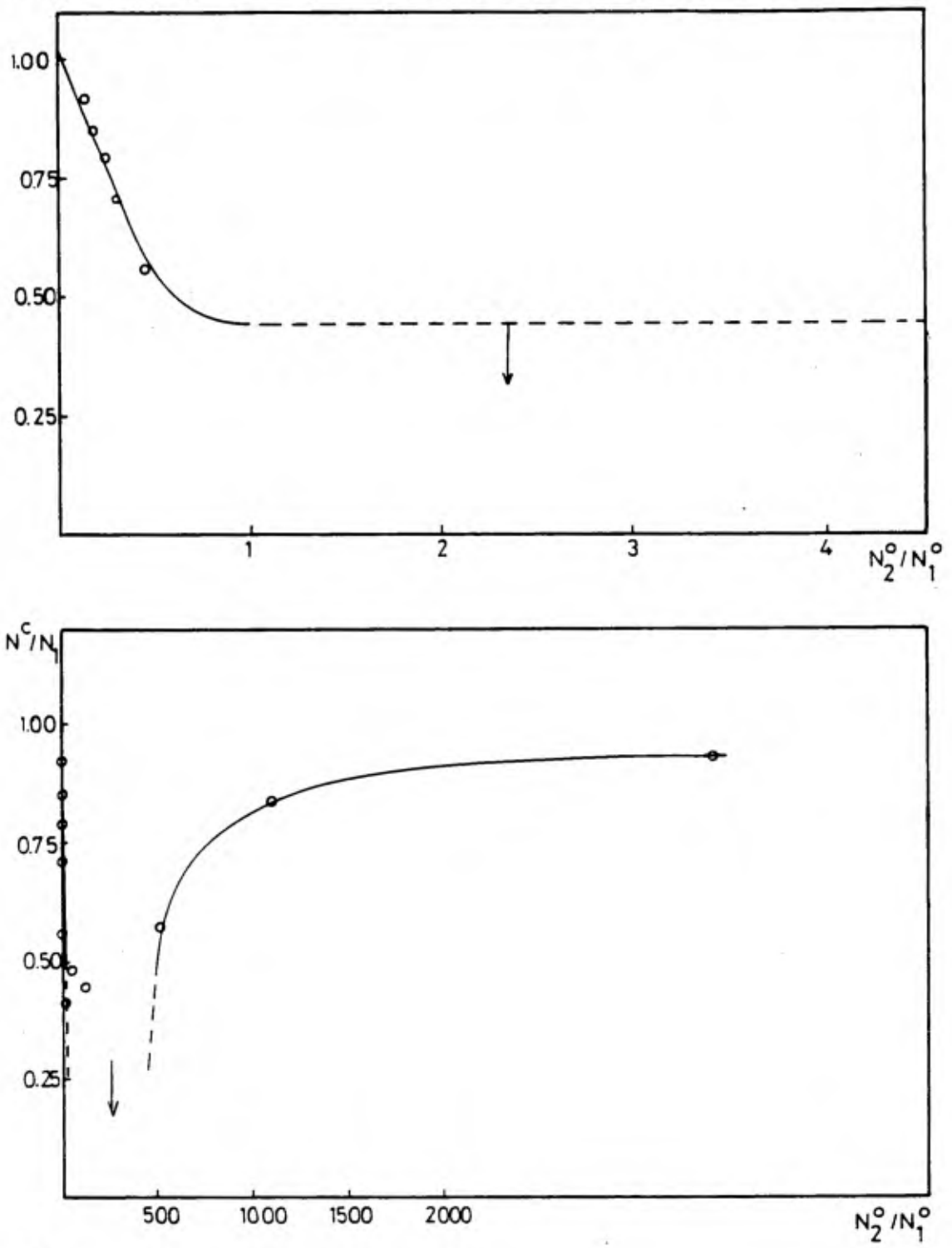
d) Etude expérimentale de la repeptisation ($a_1/a_2 > 6.5$)

Lorsque un agglomérat ou une hétéroparticule se redisperse en plusieurs unités cinétiques isolées, on dit qu'il y a repeptisation. Ce phénomène, qui est une indication de la réversibilité de l'hétérocoagulation, a été également étudié dans le cadre de ce travail .

Figure III,9

Couple P_{1-7bis} - SiO_2

Résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL-SiO_2 à l'équilibre (t = 140 min.) à pH 4 et [NaCl] = 0 mM



N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1 : nombre de particules de PSL

N_1^o : nombre initial de particules de PSL

N_2^o : nombre initial de partisules de SiO_2

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Lorsque l'équilibre de réaction est atteint et donc que les hétéroparticules stables sont formées, on met le mélange dans des conditions de pH où les particules sont toutes de même signe et on étudie la cinétique de repeptisation en continuant à suivre l'évolution du rapport N^c/N_1 au cours du temps.

La figure III,10 résume les résultats obtenus dans le cas du couple P_{l-2bis}-Fe_2O_3. Les hétérosols sont formés à pH 3 et à une concentration en NaCl égale à 0.5 mM, le pH de repeptisation est fixé à 11. Le phénomène est étudié pour différentes valeurs du rapport N_2°/N_1° : 0.443 et 2.89.

Dans le cas où le rapport N_2°/N_1° est plus petit que 0.5, situation expérimentale où l'hétérosol est stable, le phénomène de repeptisation observé est quasi total (94 %) et très rapide (endéans 8 minutes); par contre, si le rapport N_2°/N_1° est voisin de 3 et donc que l'hétérosol est instable, le passage à pH 11 ne provoque qu'une repeptisation très faible des agglomérats existants ($\sim$7 % après 7 minutes). Des expériences dans lesquelles les hétérosols sont formés à pH 5 et pH 6 dans le cas où N_2°/N_1° est voisin de 0.44 ont donné des résultats identiques à ceux obtenus à pH 3.

L'ensemble des observations suggérant la réversibilité des hétéroparticules stables et l'irréversibilité des agglomérats complexes sera discuté au cours du chapitre IV.

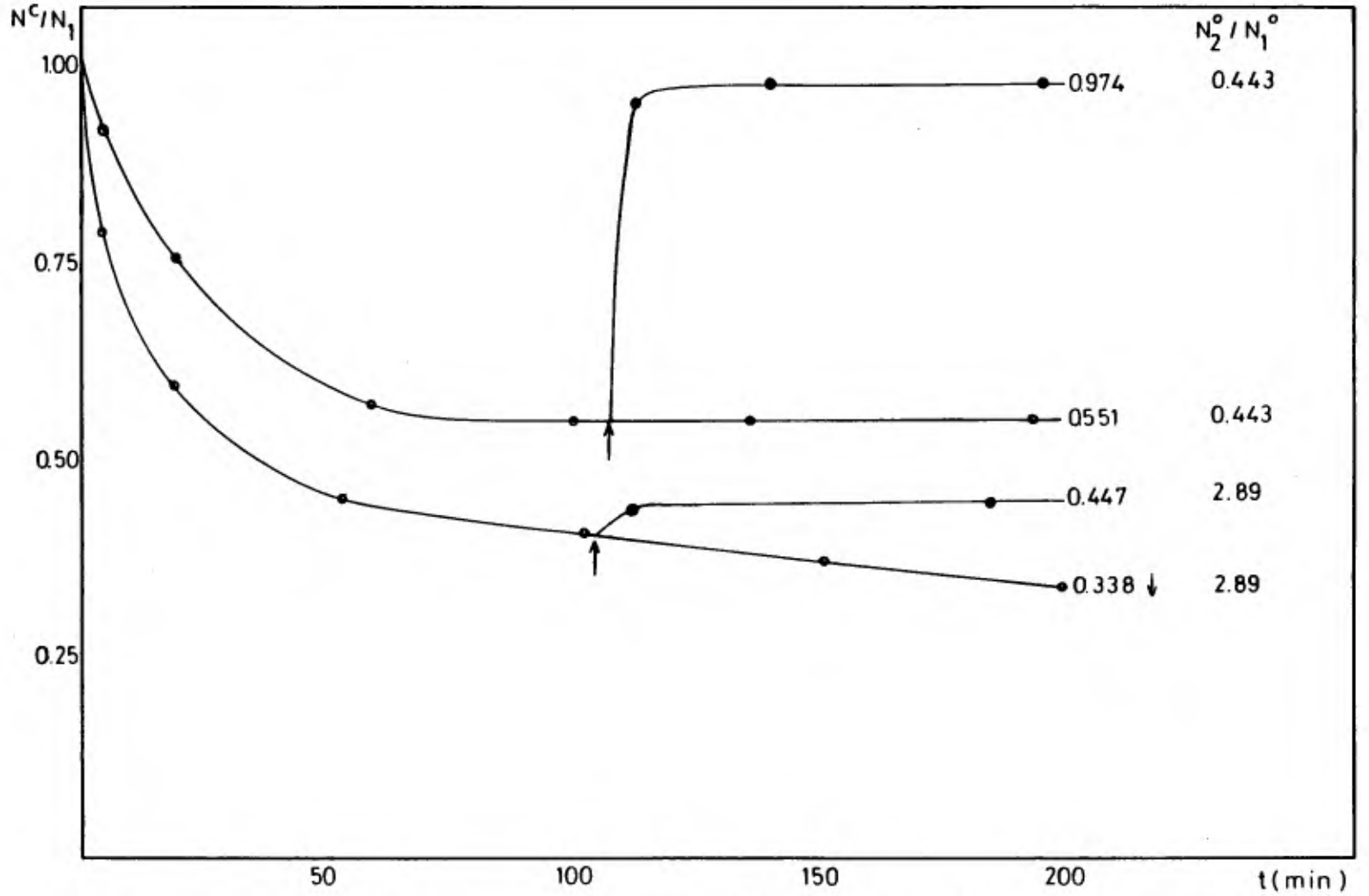
e) Conclusions

Une conclusion extrêmement importante peut être déduite de l'examen général des résultats observés lorsque a_1/a_2 est plus grand que 6.5 :
le comportement du système, dans ce cas, ne dépend pas de la nature des petites particules; seule celle-ci intervient dans la détermination des zones de pH où les deux partenaires doivent porter des charges électriques de signe opposé .
On constatera également que :

i) le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas du couple PSL-SiO_2 est plus élevé que dans les cas des couples PSL-Fe_2O_3 et PSL-Al_2O_3.
ii) le seuil du rapport N_2°/N_1° pour lequel le système commence à redevenir stable, dépend de la nature des particules probablement par l'intermédiaire de leur rapport de rayons.

Ces différences seront analysées dans le chapitre IV.

Figure III,10 : couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation (pH 3) et de repeptisation (pH 11) pour différents N_2°/N_1°.



↑ : passage de pH 3 à pH 11

o : hétérocoagulation

● : repeptisation

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-2bis}

N_2° : nombre initial de particules de Fe_2O_3.

2. Cas où le rapport des rayons particulaires a_1/a_2 est compris entre 4.5 et 6.5

Le système choisi pour l'étude de l'hétérocoagulation dans ce domaine de rapport de rayons est le suivant :

a) Système latex de polystyrène anionique (P_{1-5bis}) - latex de polystyrène cationique (P^+C_1)

Caractéristiques du couple :

(1) P_{1-5bis} a_1 = 925 nm, pzc < 2

(2) P^+C_1 a_2 = 170 nm, pzc = 4.5

a_1/a_2 = 5.44

L'hétérocoagulation du couple a été étudiée à pH 3, où le P_{1-5bis} est chargé négativement et le P^+C_1 positivement.

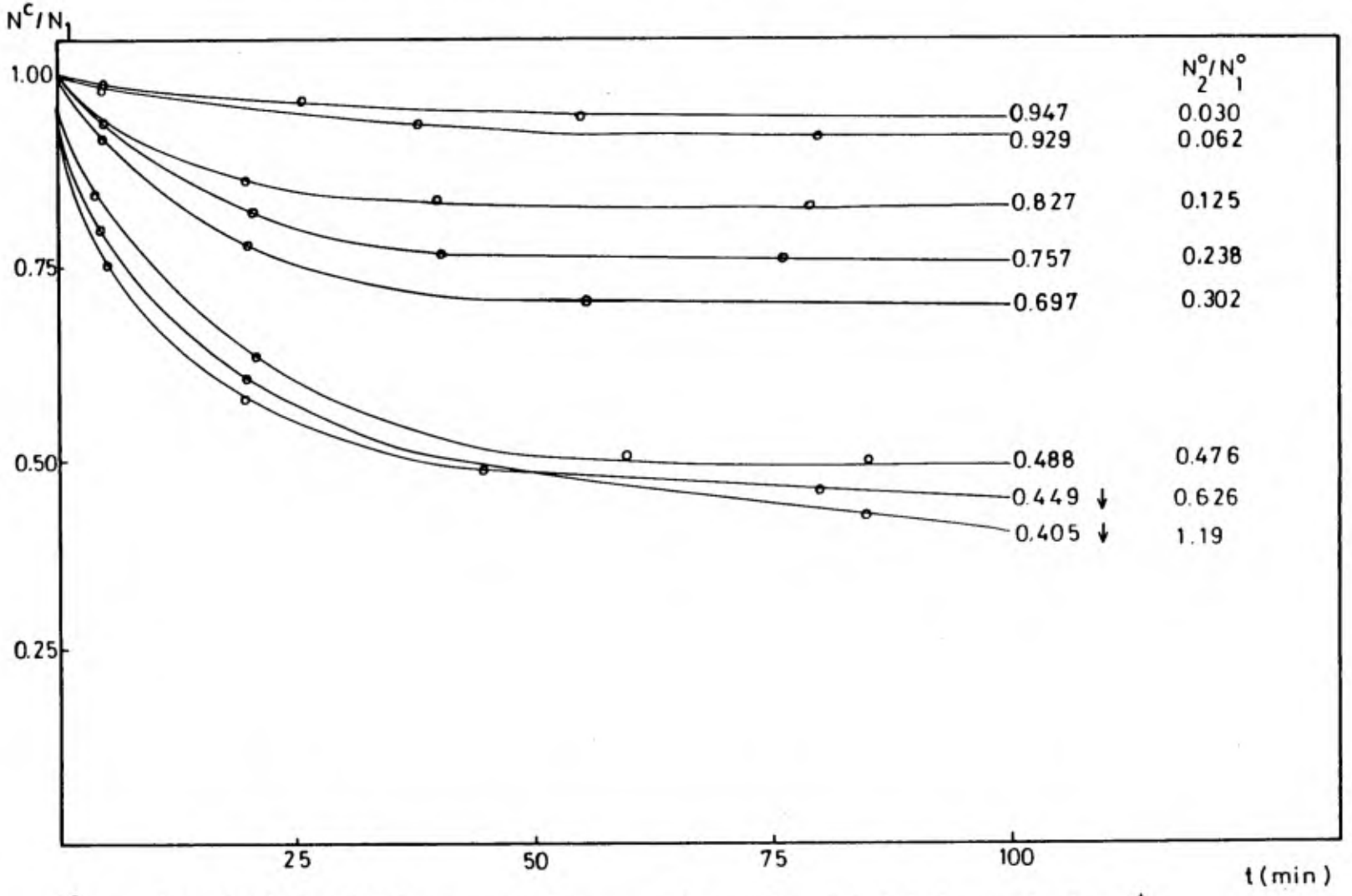
1°) Influence de la concentration particulaire en polystyrène cationique sur la formation de l'hétérosol à pH 3 et à différentes concentrations en NaCl.

Tout comme pour les systèmes précédents, on ajoute un nombre fixe de grosses particules P_{1-5bis} (N_1°) à un nombre variable de particules plus petites P^+C_1 (N_2°) et la formation de l'hétérosol est étudiée au cours du temps.

Celle-ci est effectuée à pH 3 et à une concentration en NaCl nulle ou égale à 10 mM; l'évolution du rapport N^c/N_1 en fonction du temps pour différentes valeurs de N_2°/N_1° est représentée aux Figures III,11 et III,12 ([NaCl] = 0 mM) et aux Figures III,14 et III,15 ([NaCl] = 10 mM).
Les Figures III,13 et III,16 résument les situations respectivement à concentration nulle et égale à 10 mM en NaCl.

Le nombre de particules comptées et le nombre de particules de PSL $^+$ sont ramenés d'une part au nombre de PSL $^-$ contenu dans l'hydrosol correspondant et d'autre part au nombre de PSL $^-$ initial.

Figure III,11 : couple P_{1-5bis} - P^+C_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration nulle en NaCl pour différents N_2°/N_1°



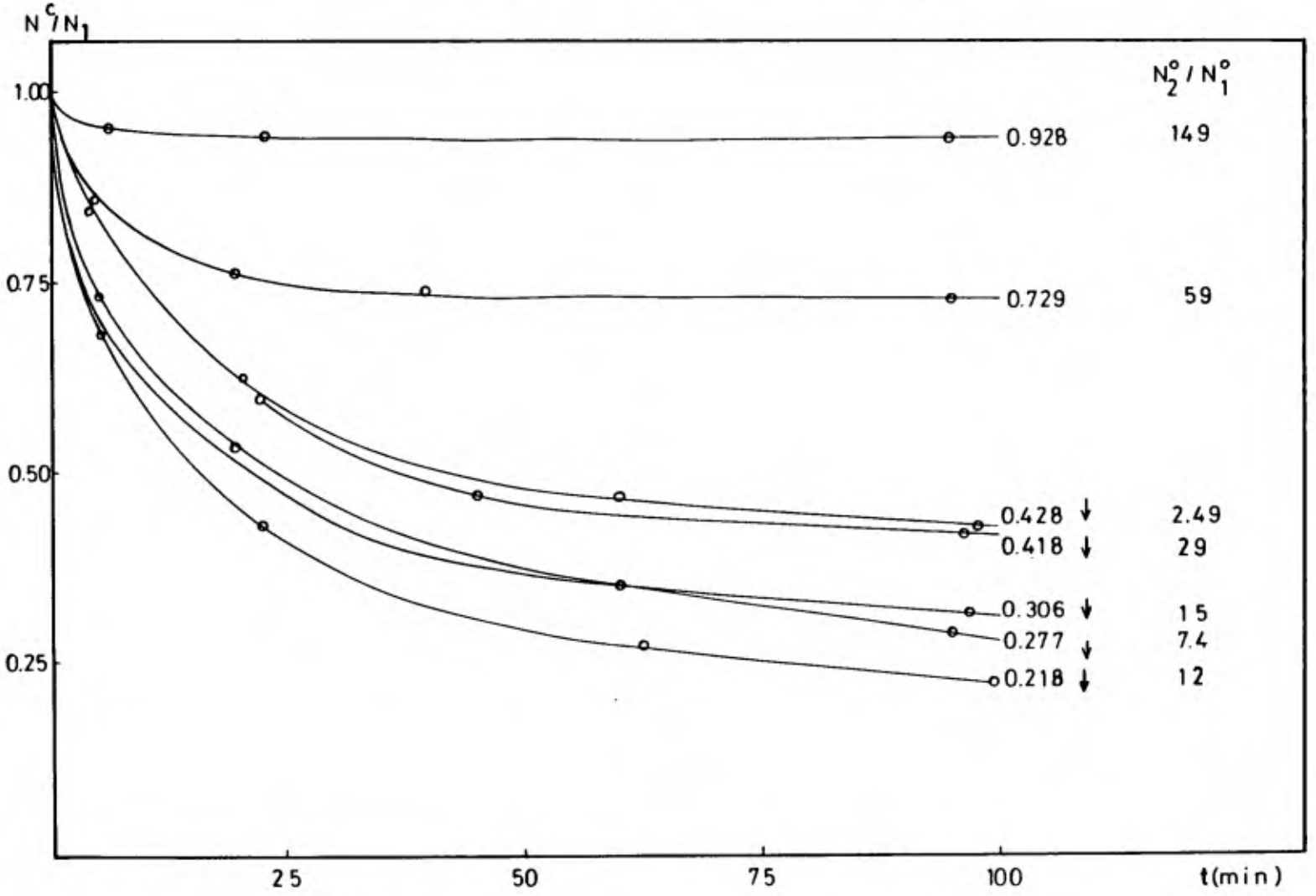
N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules P_{1-5bis}

N_2° : nombre initial de particules P^+C_1

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,12 : couple P_{1-5bis} - P^+C_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration nulle en NaCl pour différents N_2°/N_1° .



N^C : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-5bis}

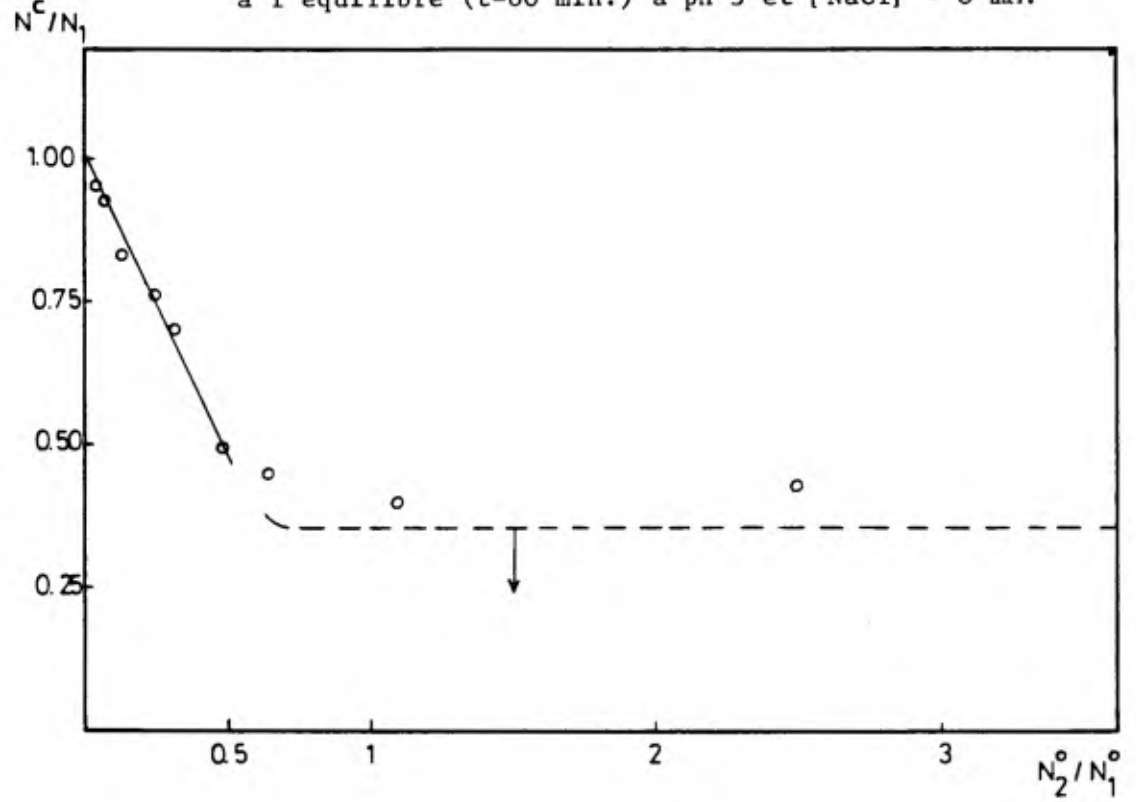
N_2° : nombre initial de particules de P^+C_1

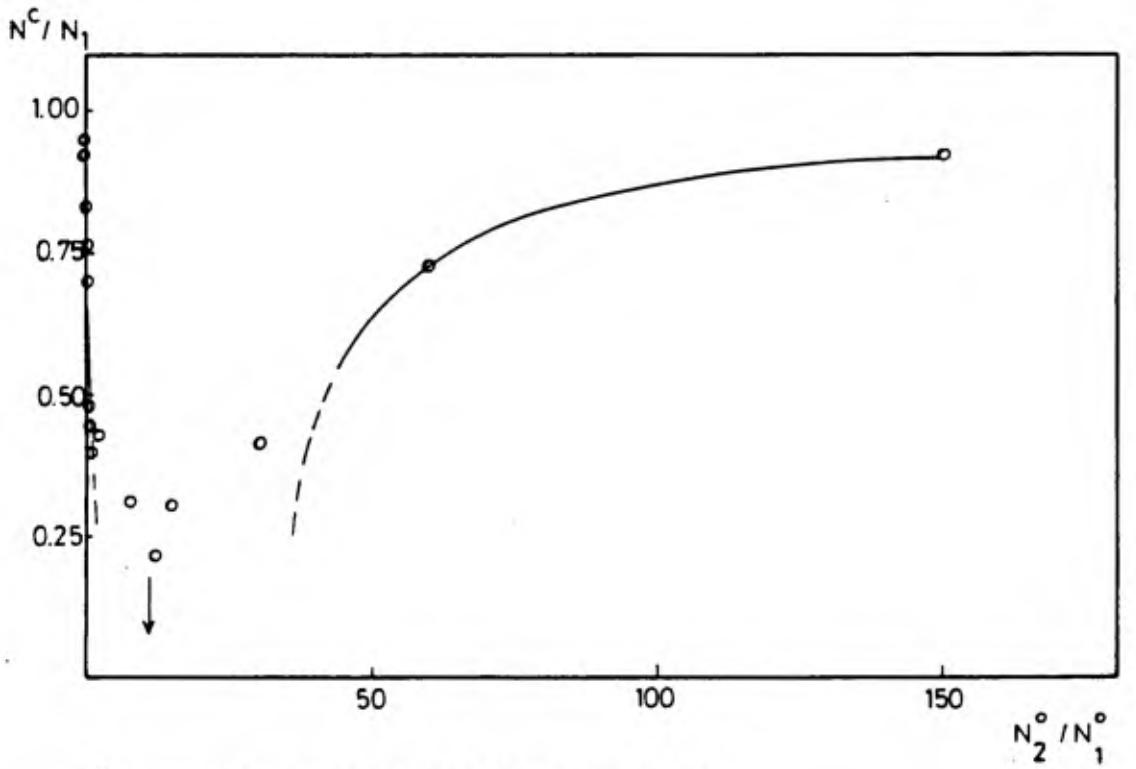
↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,13

Couple $P_{1-5bis}^{-} - P^{+}C_1$

Résultats expérimentaux d'hétérocoagulation $PSL^{-} - PSL^{+}$ à l'équilibre (t=80 min.) à pH 3 et [NaCl] = 0 mM.





N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

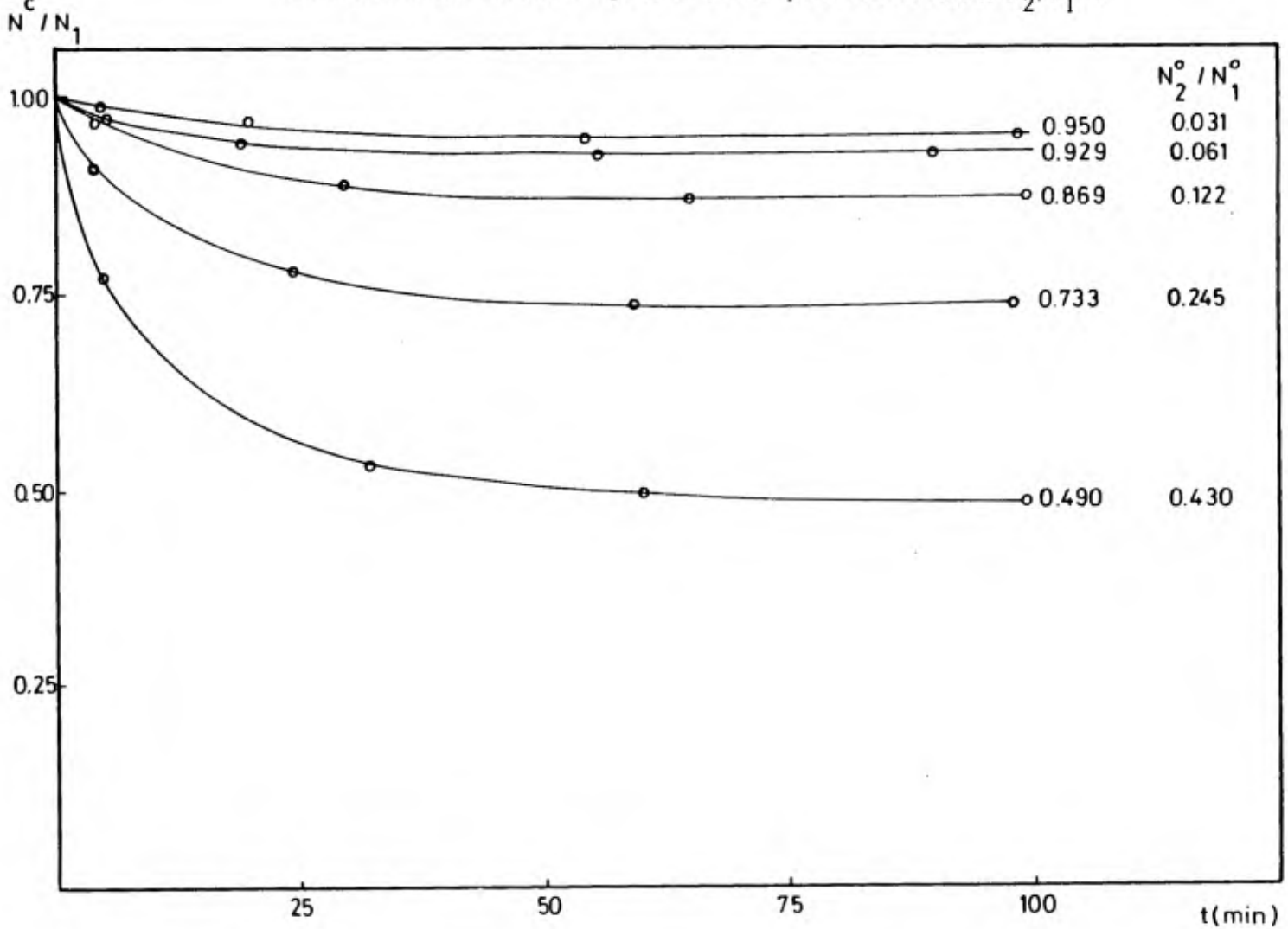
N_1 : nombre de particules de PSL^{-}

N_1° : nombre initial de particules de PSL^{-}

N_2° : nombre initial de particules de PSL^{+}

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,14 : couple $P_{1\text{-}5bis}$ - $P^{+}C_1$: courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration en NaCl égale à 10 mM pour différents N_2°/N_1° .

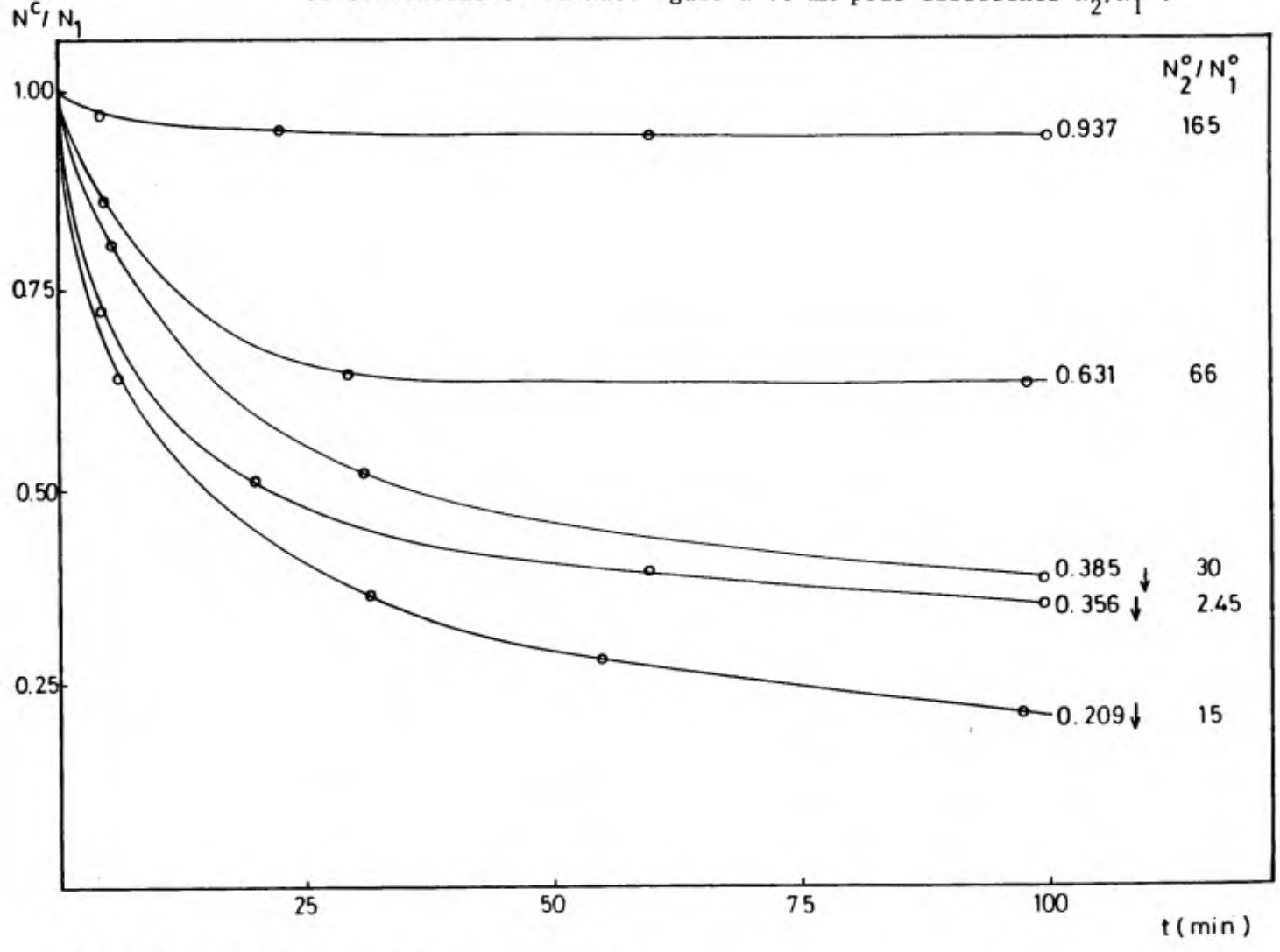


N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de $P_{1\text{-}5bis}$

N_2° : nombre initial de particules de $P^{+}C_1$

Figure III,15 : couple P_{1-5bis} - P^+C_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration en NaCl égale à 10 mM pour différents N_2°/N_1° .



N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-5bis}

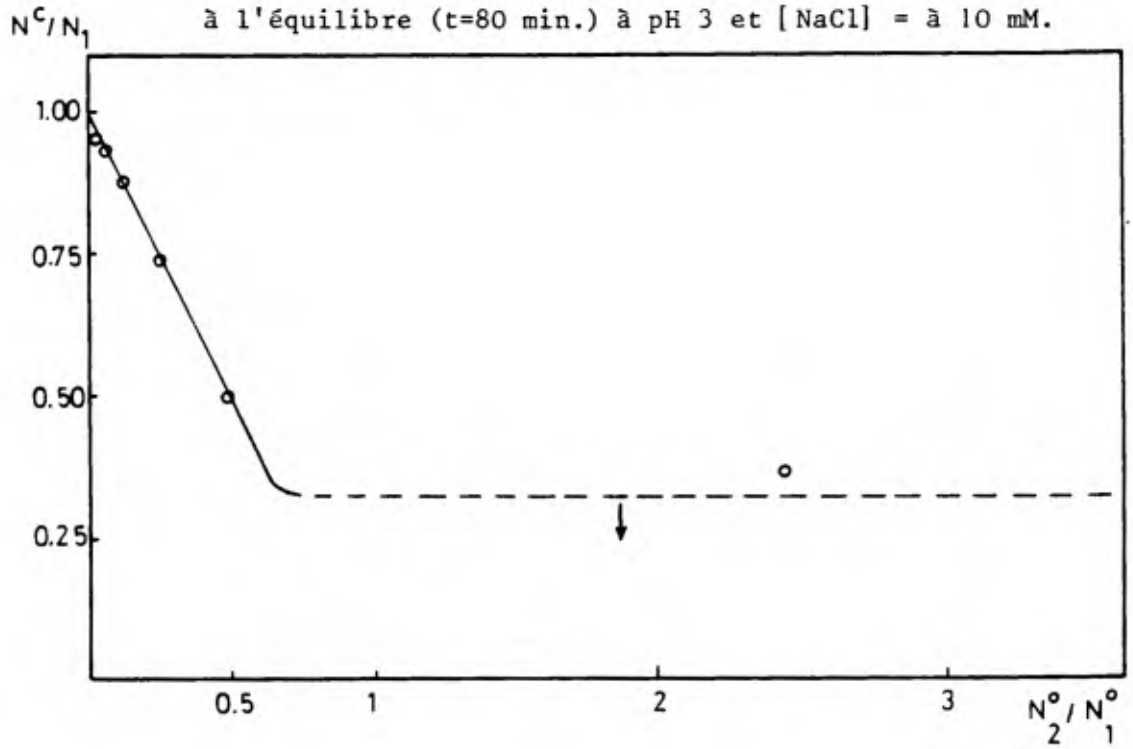
N_2° : nombre initial de particules de P^+C_1

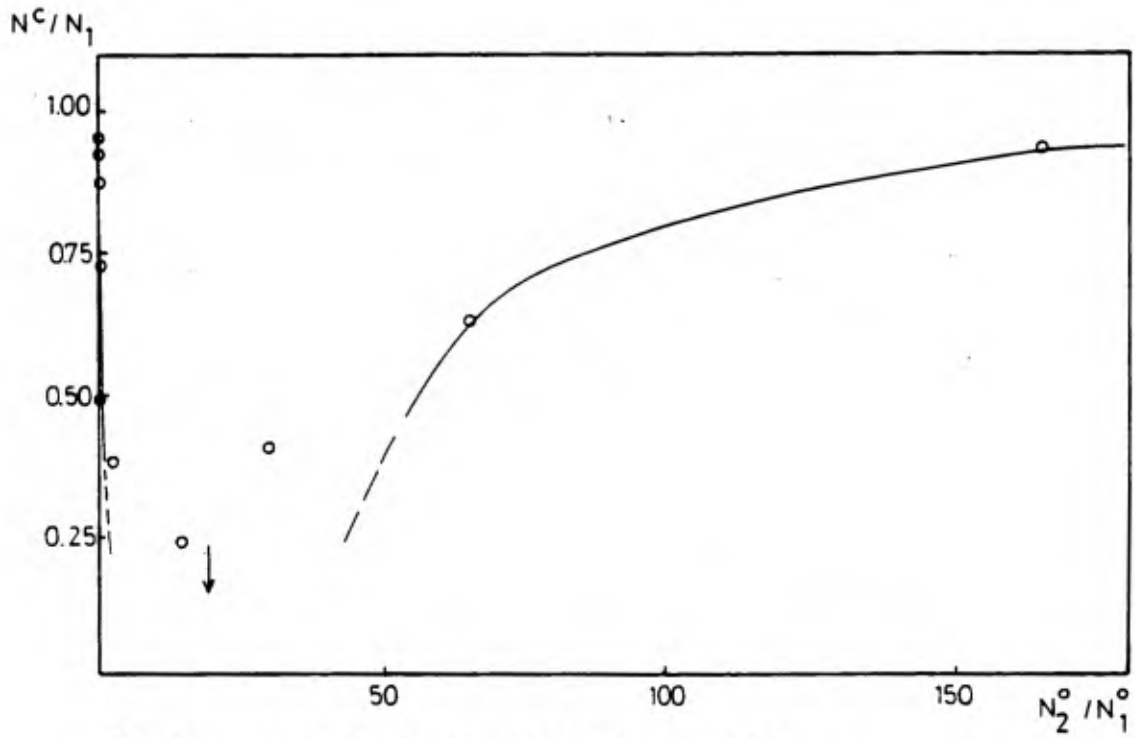
↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,16

Couple P_{1-5bis}^{-} - $P^{+}C_1$

Résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL^{-} - PSL^{+} à l'équilibre (t=80 min.) à pH 3 et [NaCl] = à 10 mM.





N^c : le nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de PSL^{-}

N_2° : nombre initial de particules de PSL^{+}

N_1 : nombre de particules de PSL^{-}

+ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Dans presque toutes les expériences envisagées on atteint l'équilibre de formation de l'hétérosol endéans les 80 minutes. Ensuite, dans le cas des hétérosols stables, le rapport N^c/N_1 n'évolue presque plus au cours du temps (certaines mesures sont faites après 24 h d'interaction).

Comme pour les autres couples étudiés,on observe trois types d'hétérosols : (Figures III,13 et III,16)

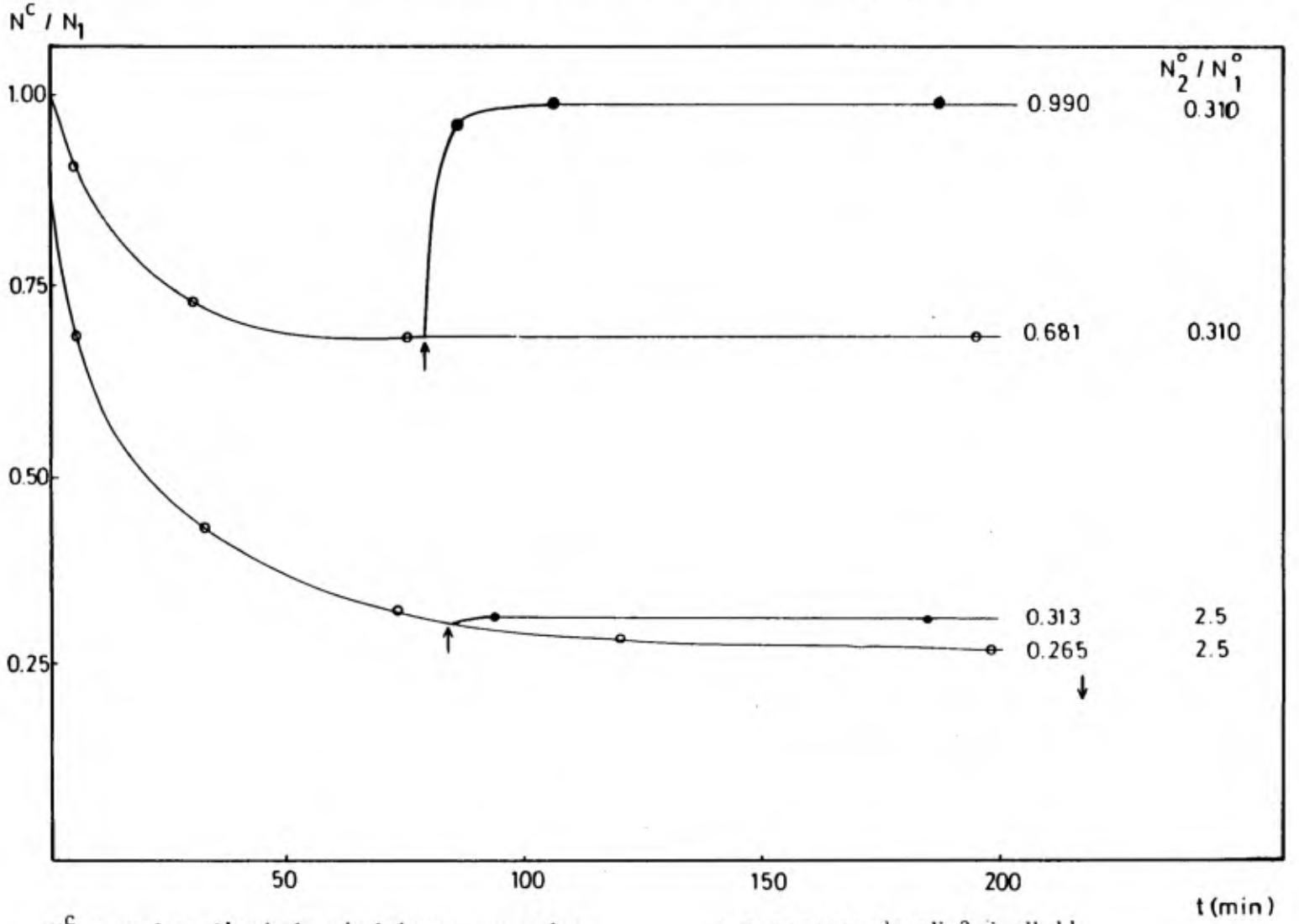
1) Dans la zone où $N_2^\circ/N_1^\circ < 0.5$ l'hétérosol étudié est stable à toutes les concentrations en électrolyte envisagées et la diminution du nombre d'unités cinétiques comptées en fonction du nombre de particules de PSL^+ ajoutées est linéaire et de pente égale à $- 1.04 \pm 0.05$ à 0 mM en NaCl et de pente égale à $- 1.03 \pm 0.03$ à 10 mM en NaCl.
2) Pour des rapports N_2°/N_1° compris entre 0.5 et 40 (ou 50 pour une concentration en NaCl = 10 mM) on observe l'existence, dans toutes les conditions expérimentales, d'hétérosols instables qui évoluent rapidement au cours du temps. Le rapport N^c/N_1 n'est plus fonction du nombre de particules de PSL^+ (N_2°) ajoutées et la dispersion des points expérimentaux est élevée.
3) Si le rapport N_2°/N_1° est supérieur à 50, le nombre d'unités cinétiques comptées augmente avec le nombre de particules de PSL^+ (N_2°) et tend asymptotiquement vers le nombre de particules de PSL^- ; dans cette zone l'hétérosol est stable.

2°) Etude expérimentale de la repeptisation ($4.5 < a_1/a_2 < 6.5$)

L'hétérocoagulation du mélange $P_{1\text{-}5bis}$ - P^+C, est d'abord étudiée à pH 3 et à concentration nulle en NaCl jusqu'à atteindre l'état d'équilibre puis, l'hétérosol obtenu est amené à pH 11; l'évolution au cours du temps du rapport N^c/N_1 permet de suivre successivement les phénomènes d'hétérocoagulation et de repeptisation se produisant dans le mélange d'hydrosols.

Les résultats ainsi obtenus sont résumés à la Figure III,17 : lorsque le rapport N_2°/N_1° vaut 0.31, l'hétérosol formé est stable et la repeptisation est rapide ($\sim$ 10 minutes) et quasi totale (97 %); par contre, si le rapport

Figure III,17 : couple $P_{1\text{-}5bis}$ - $P^{+}C_{1}$: courbes cinétiques d'hétérocoagulation (pH 3) et de repeptisation (pH 11) pour différents N_2°/N_1° .



N^C : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de $P_{1\text{-}5bis}$

N_2° : nombre initial de particules de $P^{+}C_{1}$.

↑ : passage de pH 3 à pH 11

o : hétérocoagulation

● : repeptisation

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint

N_2°/N_1° vaut 2.5 et donc que l'hétérosol correspondant est instable, il n'y a quasi pas de repeptisation observée bien que l'hétérocoagulation soit arrêtée. Ces résultats confirment ceux obtenus dans le cas où a_1/a_2 est supérieur à 6.5.

b) Conclusions

On observe un résultat expérimental relativement inattendu : les systèmes se comportent de manière globalement identique à ceux étudiés dans le cas où a_1/a_2 est supérieur à 6.5 alors que la gamme de rapport de rayons a été modifiée.

En outre, l'étude du couple $P_{1\text{-}5bis}$ - P^+C_1 a permis de montrer que d'une part la valeur "seuil" du rapport N_2°/N_1° où le système redevient progressivement stable, dépend de la concentration en électrolyte et d'autre part que cette valeur est plus petite que dans le cas des trois systèmes précédents.

3. Cas où le rapport des rayons particulaires a_1/a_2 est compris entre 2.5 et 4.5

Le système choisi pour l'étude de l'hétérocoagulation dans ce domaine de rapport de rayons est le suivant :

a) Système latex de polystyrène anionique ($P_{1\text{-}4bis}$) - latex de polystyrène cationique (P^+F_1)

Caractéristiques du couple :

(1) $P_{1\text{-}4bis}$ a_1 = 775 nm, pzc < 2

(2) P^+F_1 a_2 = 215 nm, pzc = 4.5

a_1/a_2 = 3.60

L'hétérocoagulation du couple d'hydrosols a été étudiée à pH 3, où le $P_{1\text{-}4bis}$ est chargé négativement et le P^+F_1 positivement.

1°) Influence de la concentration particulaire en polystyrène cationique sur la formation de l'hétérosol à pH 3 et à différentes concentrations en NaCl.

Comme pour l'étude des autres couples, nous avons utilisé le compteur Coulter pour dénombrer les unités cinétiques présentes dans les systèmes.

L'étude de la formation de l'hétérosol a été effectuée en ajoutant à un nombre fixe de particules de PSL^- (N_1°), des quantités croissantes de particules de PSL^+ (N_2°) et en étudiant au cours du temps le comportement de ce mélange.

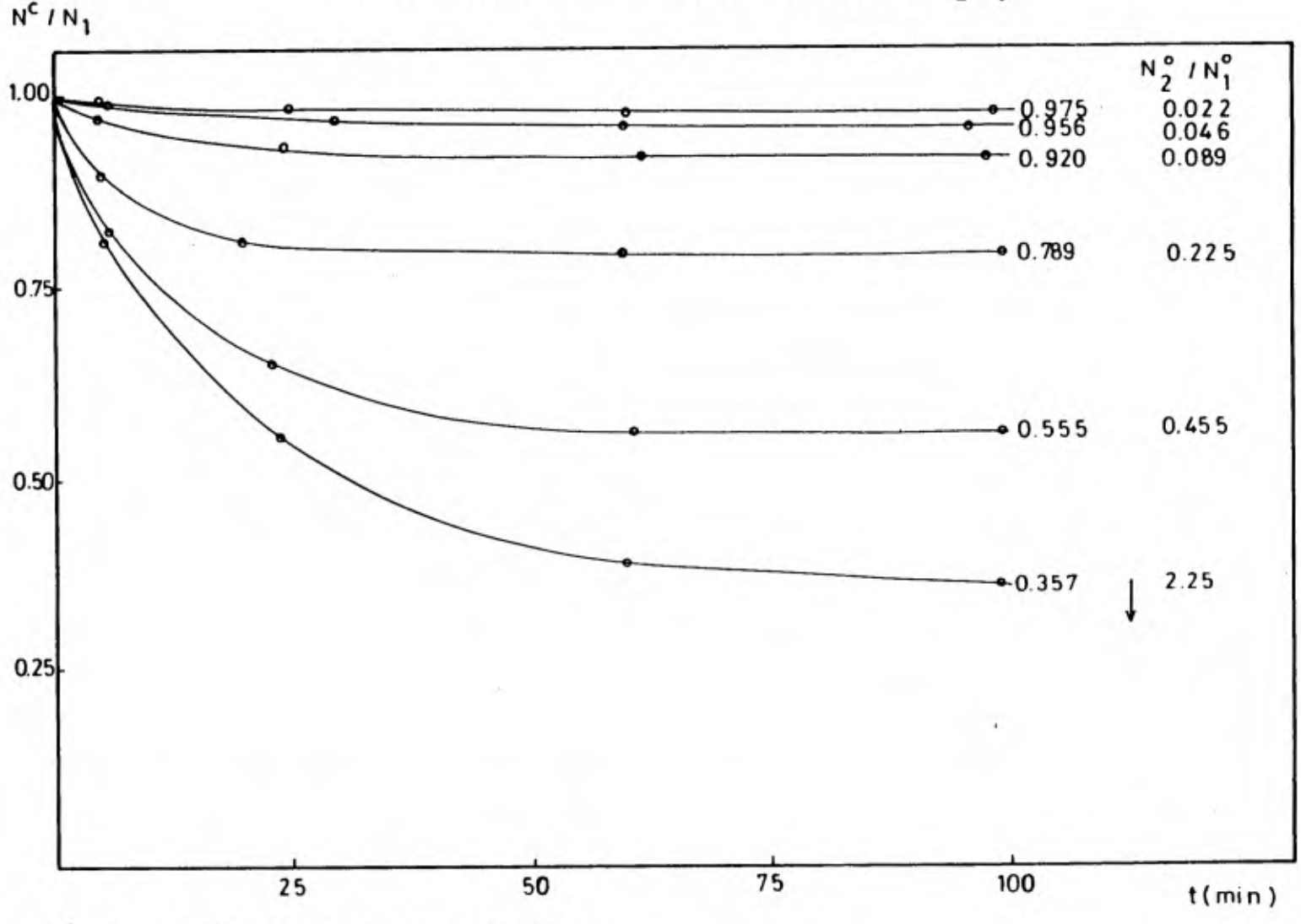
Les résultats expérimentaux sont décrits aux Figures III,18 et III,19 ([NaCl] = 0) et aux Figures III,21 et III,22 ([NaCl] = 10 mM).
Les Figures III,20 et III,23 résument les résultats obtenus pour un temps d'hétérocoagulation valant 80 minutes, respectivement à concentration en NaCl nulle et égale à 10 mM; ils sont dans leur ensemble très semblables aux observations fournies par l'hétérocoagulation des couples précédents; à savoir :

- le temps d'interaction nécessaire à l'atteinte de l'équilibre est, dans la plupart des cas, de l'ordre de 80 minutes, après quoi, soit le rapport N^c/N_1 n'évolue plus et l'hétérosol envisagé est stable ($N_2^\circ/N_1^\circ < 0.5$ et > 8 ou 13 suivant la concentration en NaCl), soit il diminue encore avec le temps, l'équilibre n'étant pas atteint, et l'hétérosol correspondant est INSTABLE.

- la concentration en électrolyte n'a d'influence, dans le domaine étudié, ni sur la cinétique de formation de l'hétérosol ni sur sa stabilité; seul le rapport N_2°/N_1° à partir duquel l'hétérosol redevient stable est légèrement modifié ($N_2^\circ/N_1^\circ = 8$ si [NaCl] = 0; $N_2^\circ/N_1^\circ = 13$ si [NaCl] = 10 mM).

- la diminution du nombre d'unités cinétiques comptées avec le nombre de particules de polystyrène positives ajoutées, dans la zone où N_2°/N_1° est inférieur à 0.5, est linéaire et de coefficient angulaire égal à $- 0.98 \pm 0.02$ à pH 3 et pour une concentration nulle en NaCl, et égal à $- 1.00 \pm 0.02$ à pH 3 et pour une concentration en NaCl égale à 10 mM.

Figure III,18 : couple P_{1-4bis} - P^+F_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration nulle en NaCl pour différents N_2°/N_1°.



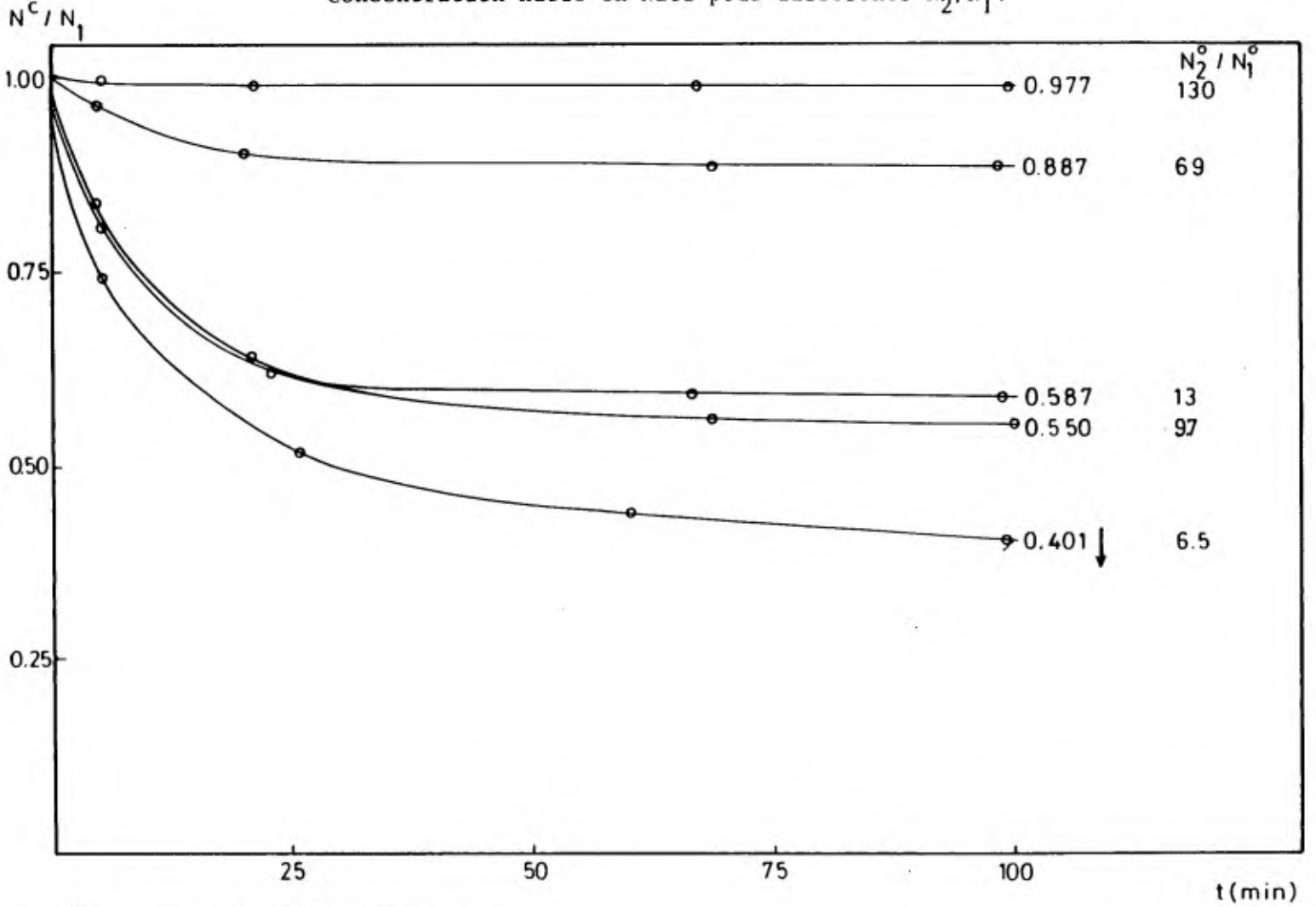
N^C : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-4bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+F_1

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,19 : couple P_{1-4bis} - P^+F_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration nulle en NaCl pour différents N_2°/N_1°.



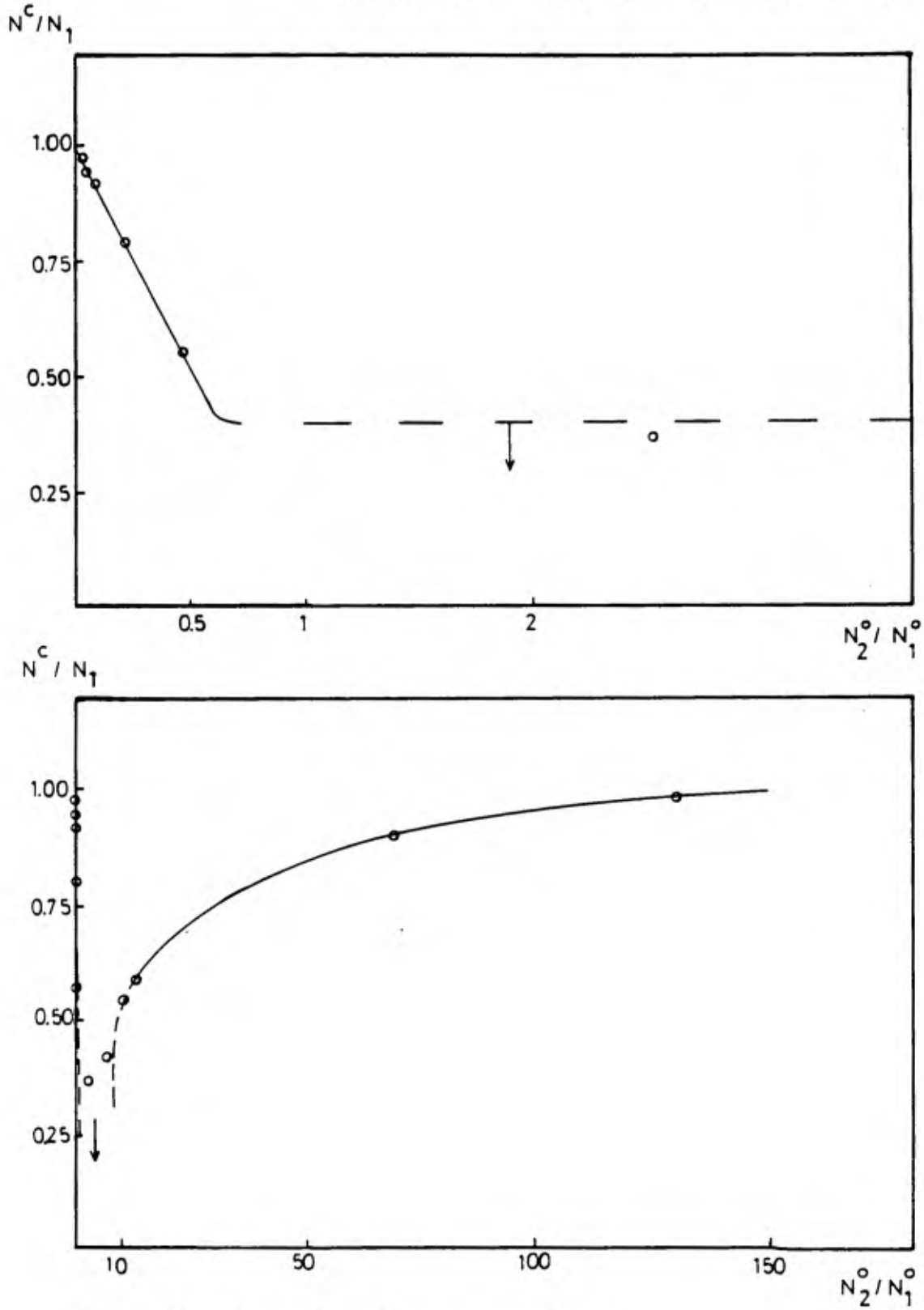
N^C : nombre d'unités cinétiques

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-4bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+F_1

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,20 : couple $P_{1\text{-}4bis}$ - $P^{+}F_1$: résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL^{-} - PSL^{+} à l'équilibre (t=80 min.) à pH 3 et [NaCl] = 0 mM.



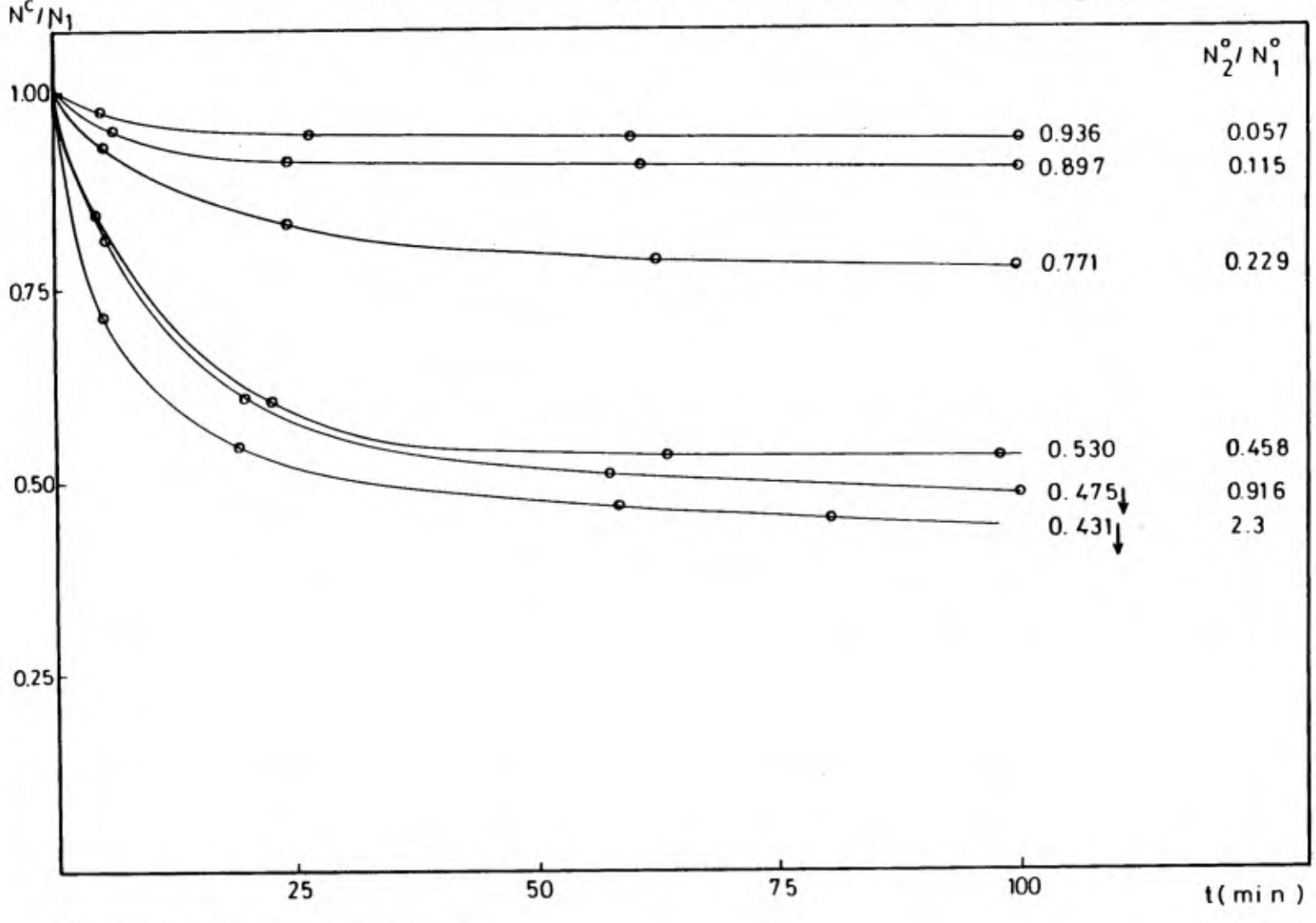
N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de PSL^{-}

N_2° : nombre initial de particules de PSL^{+}

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,21 : couple P_{1-4bis} - P^+F_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration en NaCl égale à 10 mM pour différents N_2°/N_1° .



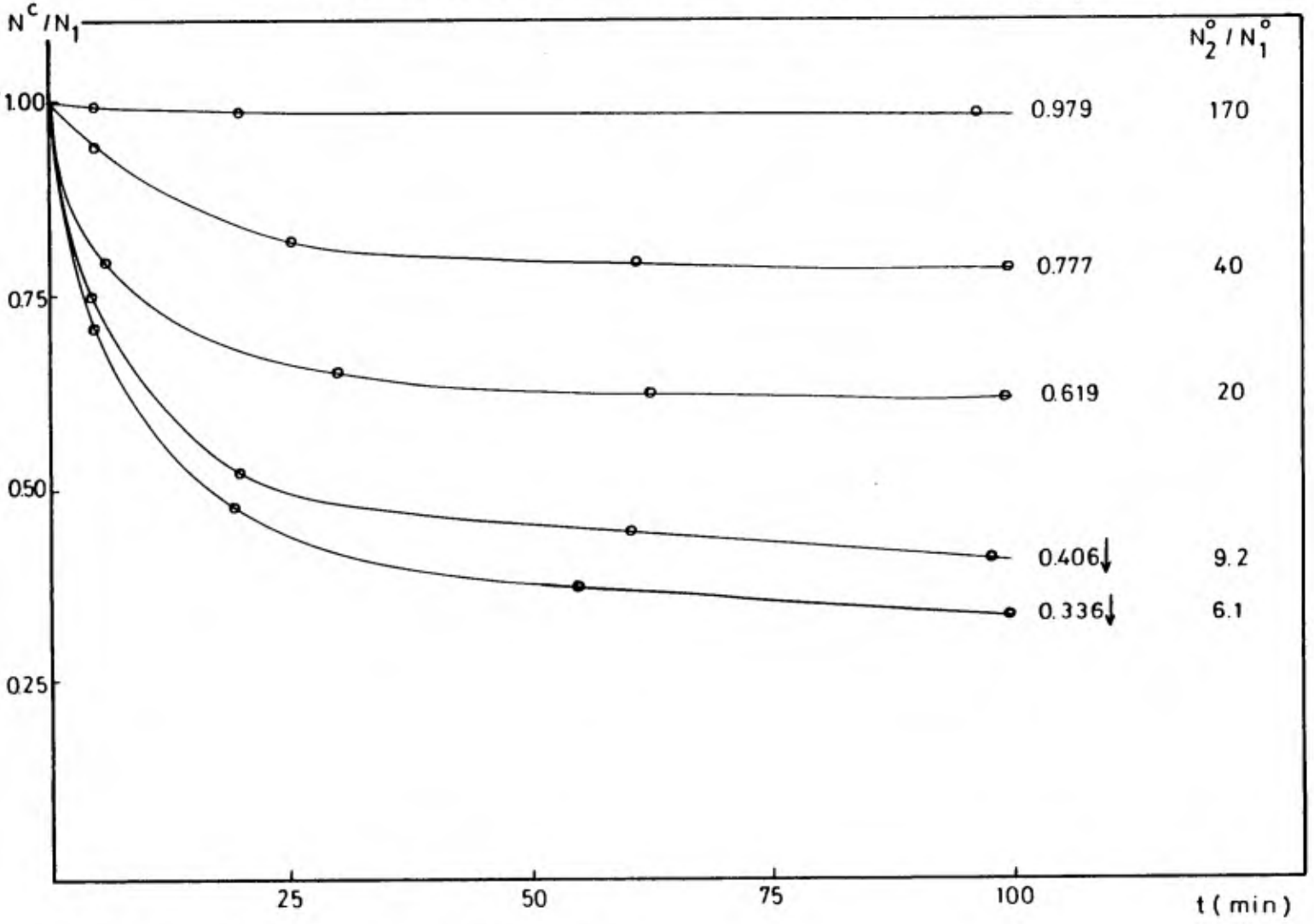
N^c : nombre d'unités cinétiques

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-4bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+F_1

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,22 : couple P_{1-4bis} - P^+F_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et à concentration en NaCl égale à 10 mM pour différents N_2°/N_1° .



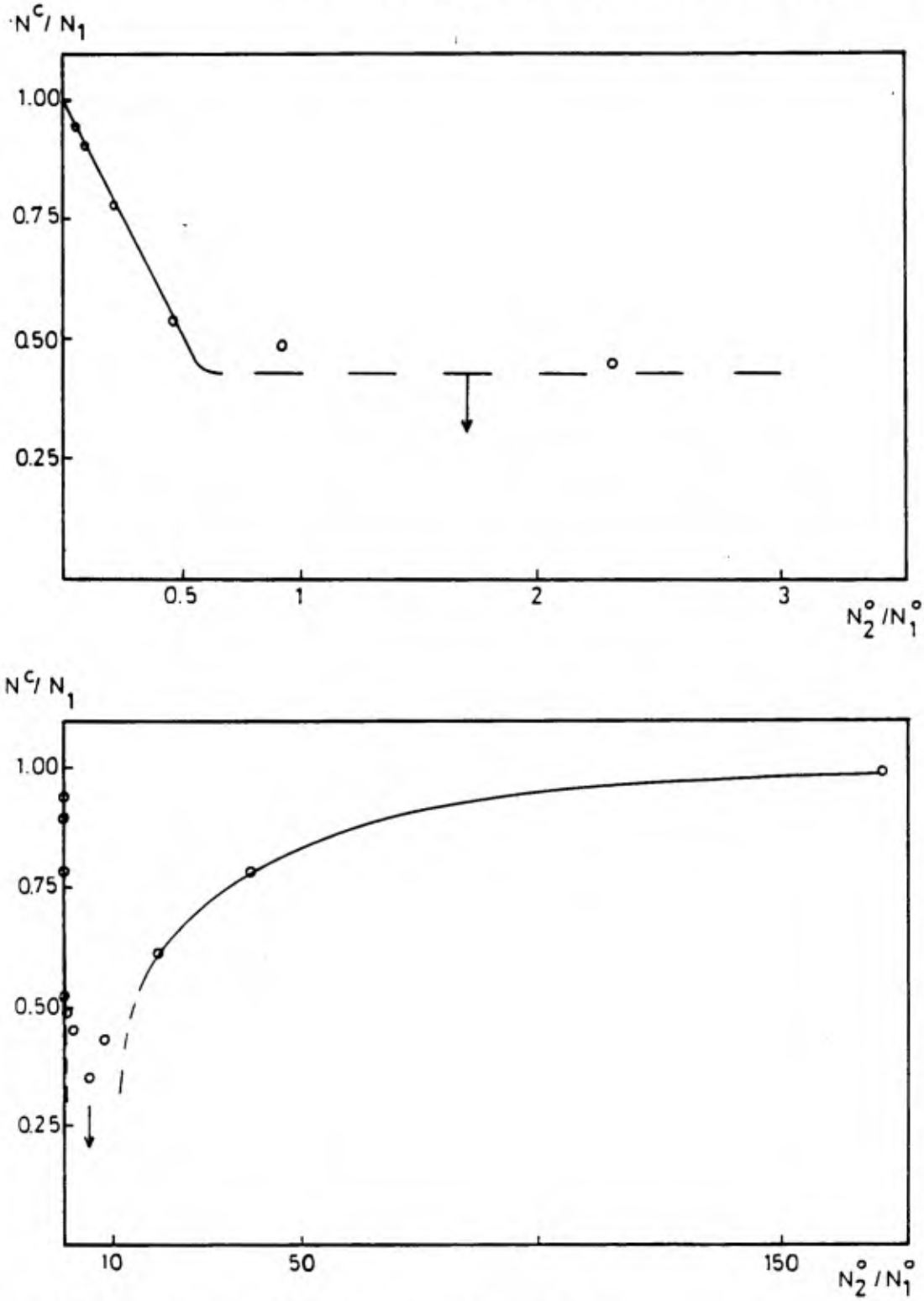
N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-4bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+F_1

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,23 : couple $P_{1\text{-}4bis}$ - $P^{+}F_1$: résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL^{-} - PSL^{+} à l'équilibre (t= 80 min.) à pH 3 et [NaCl] = 10 mM.



N^c : nombre d'unités cinétiques comptées.

N_1° : nombre initial de particules de PSL^{-}

N_2° : nombre initial de particules de PSL^{+}

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

2°) Etude expérimentale de la repeptisation ($2.5 < a_1/a_2 < 4.5$)

Comme précédemment, le phénomène de repeptisation est étudié en mettant l'hétérosol à pH 11, alors que l'hétérocoagulation a été effectuée à pH 3, et en suivant l'évolution du rapport N^c/N_1 au cours du temps.
Dans le cas du couple $P_{1\text{-}4bis} - P^+F_1$, ces expériences ont été réalisées à une concentration en NaCl nulle et égale à 10 mM et pour des rapports N_2°/N_1° égaux à 0.47 et à 9.5. Les résultats obtenus sont repris aux Figures III,24 et III,25 . Si le rapport N_2°/N_1° vaut 0.43, que la concentration en NaCl soit égale à 0 mM ou 10 mM, l'hétérosol observé est stable et sa repeptisation est rapide et quasi totale (97 % pour le cas où la concentration en NaCl est nulle et 94 % si la concentration en NaCl vaut 10 mM).

Si le rapport N_2°/N_1° vaut 9.5 et que la concentration en NaCl est nulle, l'hétérosol obtenu est quasi stable (zone de transition), mais la repeptisation observée est partielle (38 %) et plus lente que dans le cas où $N_2^\circ/N_1^\circ = 0.47$.

Si, au même rapport N_2°/N_1°, la concentration en NaCl est portée à 10 mM, l'hétérosol obtenu est instable et la repeptisation observée encore plus limitée (29 %).

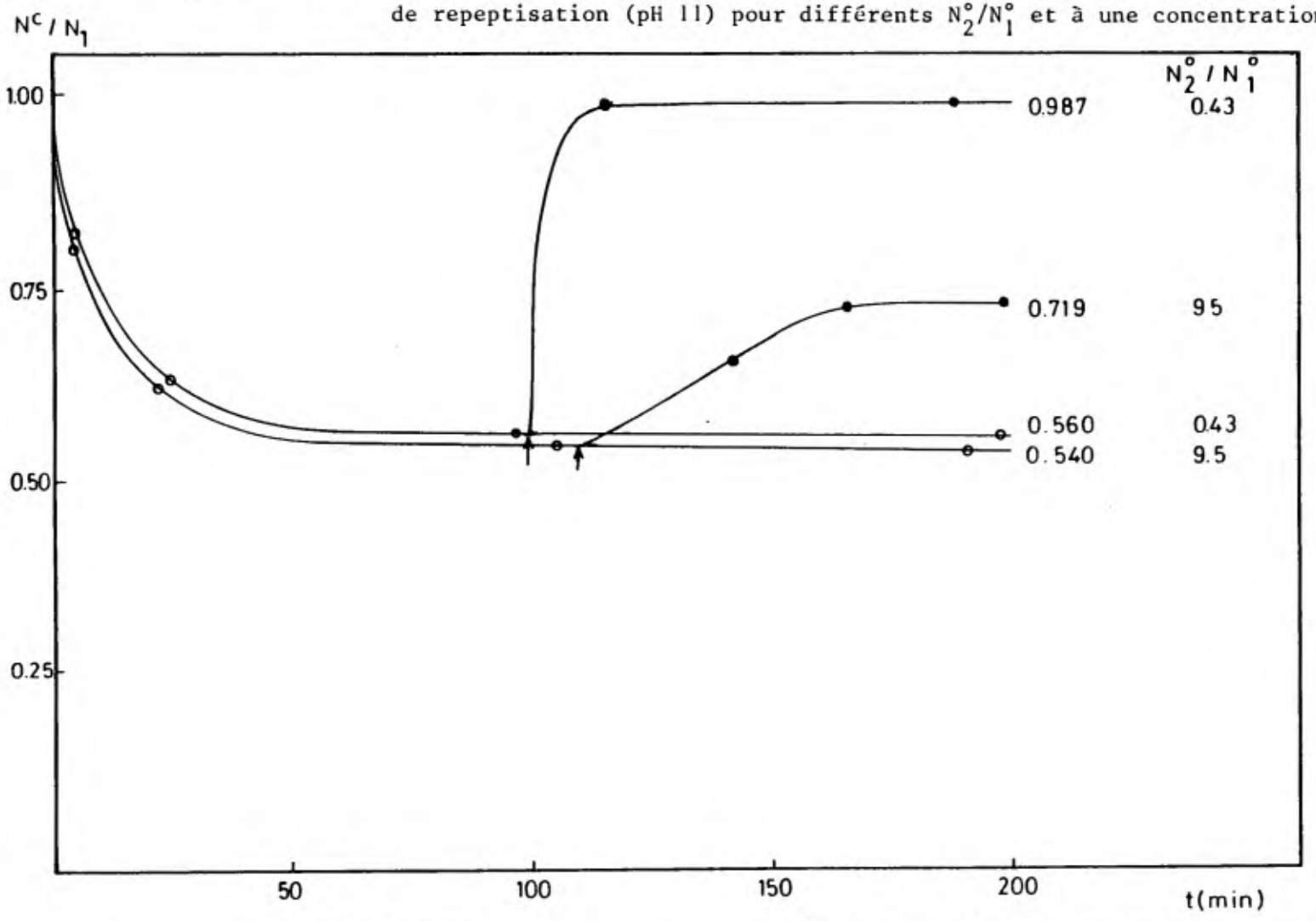
Les résultats seront commentés ultérieurement.

b) Conclusions

L'examen des résultats obtenus avec le couple $P_{1\text{-}4bis}\text{-}P^+F_1$ nous amène à généraliser les conclusions tirées des expériences effectuées avec les couples précédents, à savoir :

Lorsque le rapport des rayons des particules mises en présence est supérieur à 3.6, nous observons dans tous les cas un comportement identique en hétérocoagulation, quelles que soient la nature des systèmes et les conditions électrochimiques pour autant que les particules mises en présence soient de signe opposé.

Figure III,24 : couple P_{1-4bis} - P^+F_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation (pH 3) et de repeptisation (pH 11) pour différents N_2°/N_1° et à une concentration nulle en NaCl.



↑ : passage de pH 3 à pH 11

o : hétérocoagulation

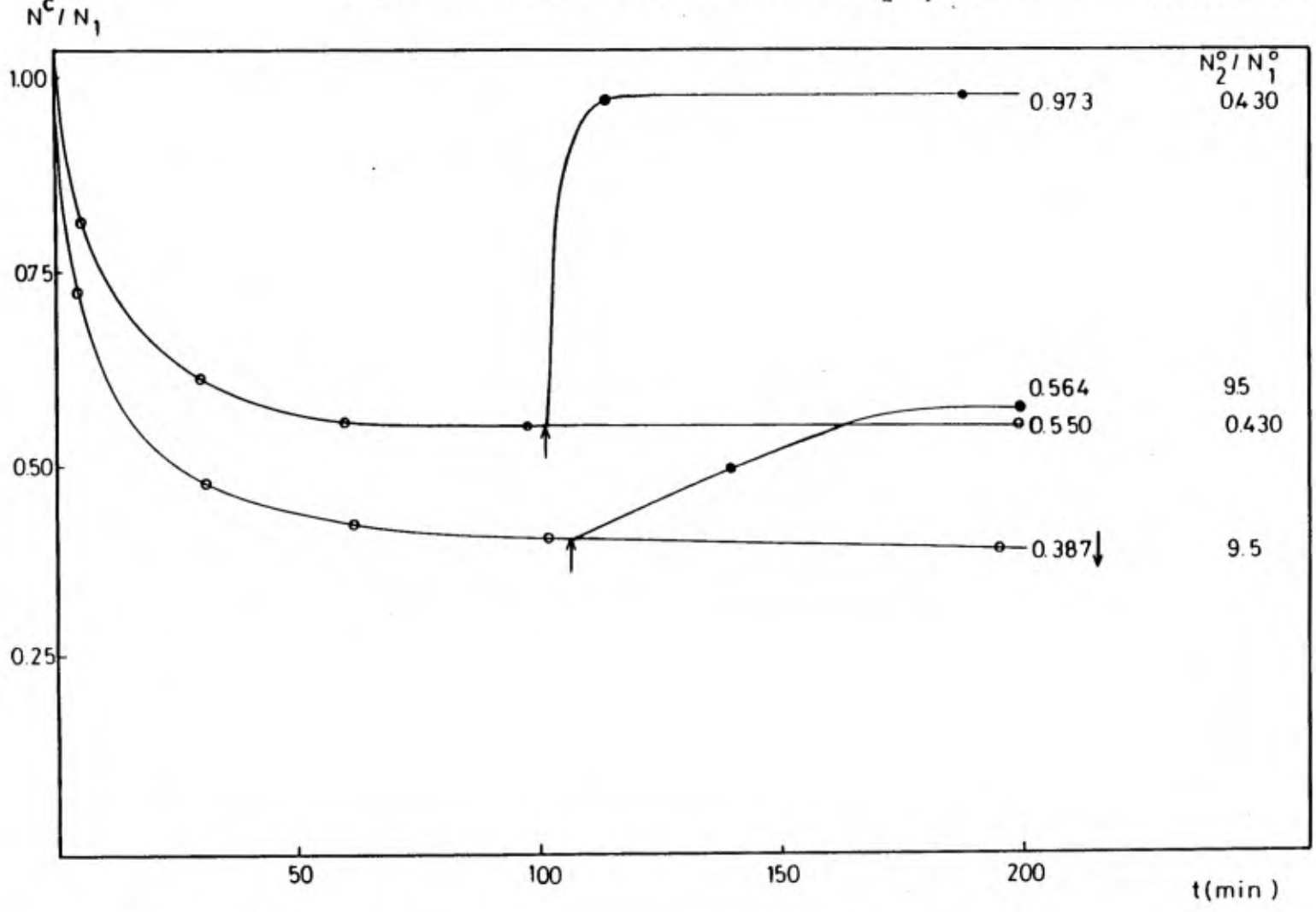
● : repeptisation

N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-4bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+F_1

Figure III,25 : couple P_{1-4bis} - P^+F_1 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation (pH 3) et de repeptisation (pH 11) pour différents N_2°/N_1° et à une concentration en NaCl égale à 10 mM.



↑ : passage de pH 3 à pH 11

o : hétérocoagulation

● : repeptisation

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-4bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+F_1.

Les systèmes étudiés se différencient uniquement par la valeur critique du rapport N_2°/N_1° au-dessus duquel l'hétérosol redevient progressivement stable; ce seuil dépend de la concentration en électrolyte et du rapport des rayons a_1/a_2.

Enfin, l'étude de la repeptisation semble indiquer que la réversibilité de l'hétérocoagulation dépend surtout de la structure des hétéroparticules par l'intermédiaire du rapport N_2°/N_1° .

4. Cas où le rapport des rayons particulaires a_1/a_2 est compris entre 0.9 et 1.1

Le système choisi pour l'étude de l'hétérocoagulation dans ce domaine de rapport de rayons est le suivant :

a) Latex de polystyrène anionique P_{1-7bis} et latex de polystyrène cationique P^+A_5

Caractéristiques du couple :

(1) P_{1-7bis} $a_1 = 1050$ mm, pzc < 2

(2) P^+A_5 $a_2 = 1025$ mm, pzc $= 4.5$

$a_1/a_2 = 1.02$

L'hétérocoagulation du couple d'hydrosols a été effectuée à pH 3, où le P_{1-7bis} est chargé négativement et le P^+A_5 chargé positivement.

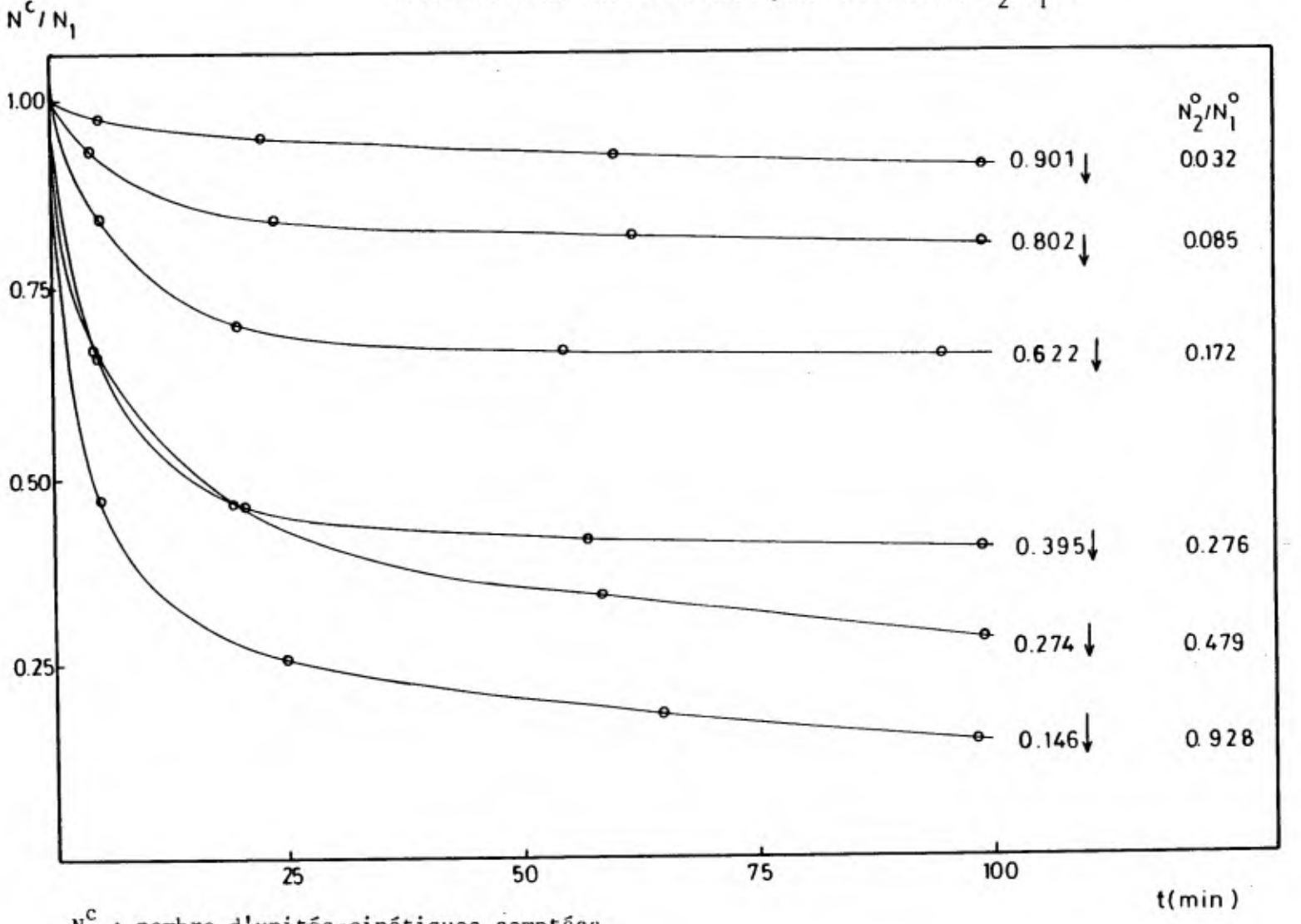
1°) Influence de la concentration particulaire en PSL anionique et en PSL cationique sur la formation de l'hétérosol à pH 3 et à différentes concentrations en NaCl

Il est utile de rappeler à présent que les phénomènes d'hétérocoagulation sont étudiés grâce à l'emploi du compteur Coulter; notre appareil ne décèle que les particules ayant un rayon supérieur à 400 nm et dès lors, dans le cas des couples d'hydrosols précédents, la technique expérimentale ne permettait pas de dénombrer les particules positives; pour le couple P_{1-7bis} - P^+A_5 ce n'est pas le cas, il a donc fallu en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

Les cinétiques d'hétérocoagulation obtenues à pH 3 sont reprises aux Figures III,25_{bis} et III,26 (concentration nulle en NaCl) et aux Figures III,28 et III,29 (concentration en NaCl = 10 mM).

Les Figures III,27 et III,30 résument les résultats expérimentaux obtenus respectivement à [NaCl] nulle et égale à 10 mM pour un temps de réaction égal à 100 minutes.

Figure III,25bis : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et à concentration nulle en NaCl pour différents N_2°/N_1° .



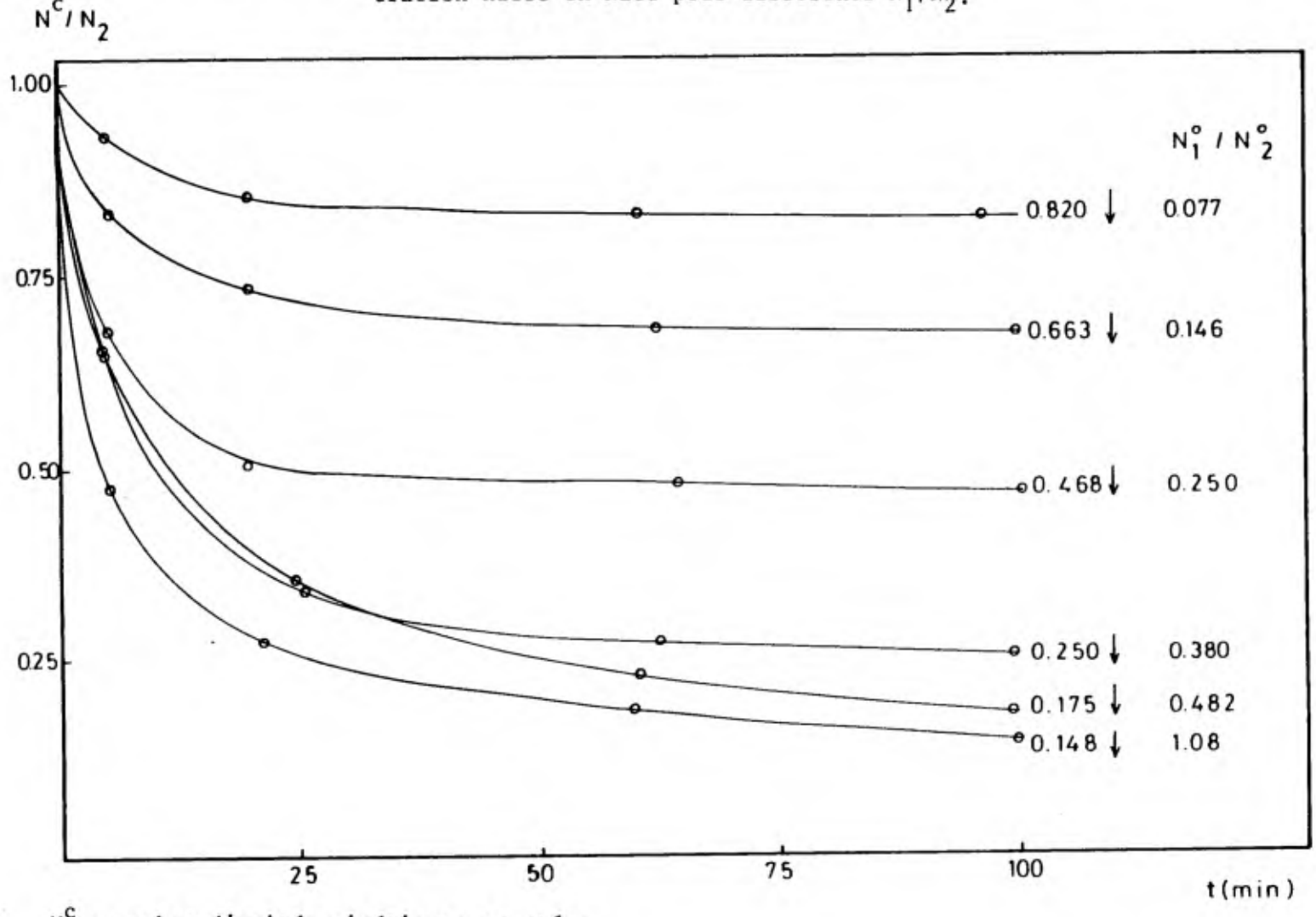
N^C : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-7bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+A_5

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,26 : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration nulle en NaCl pour différents N_1°/N_2°.



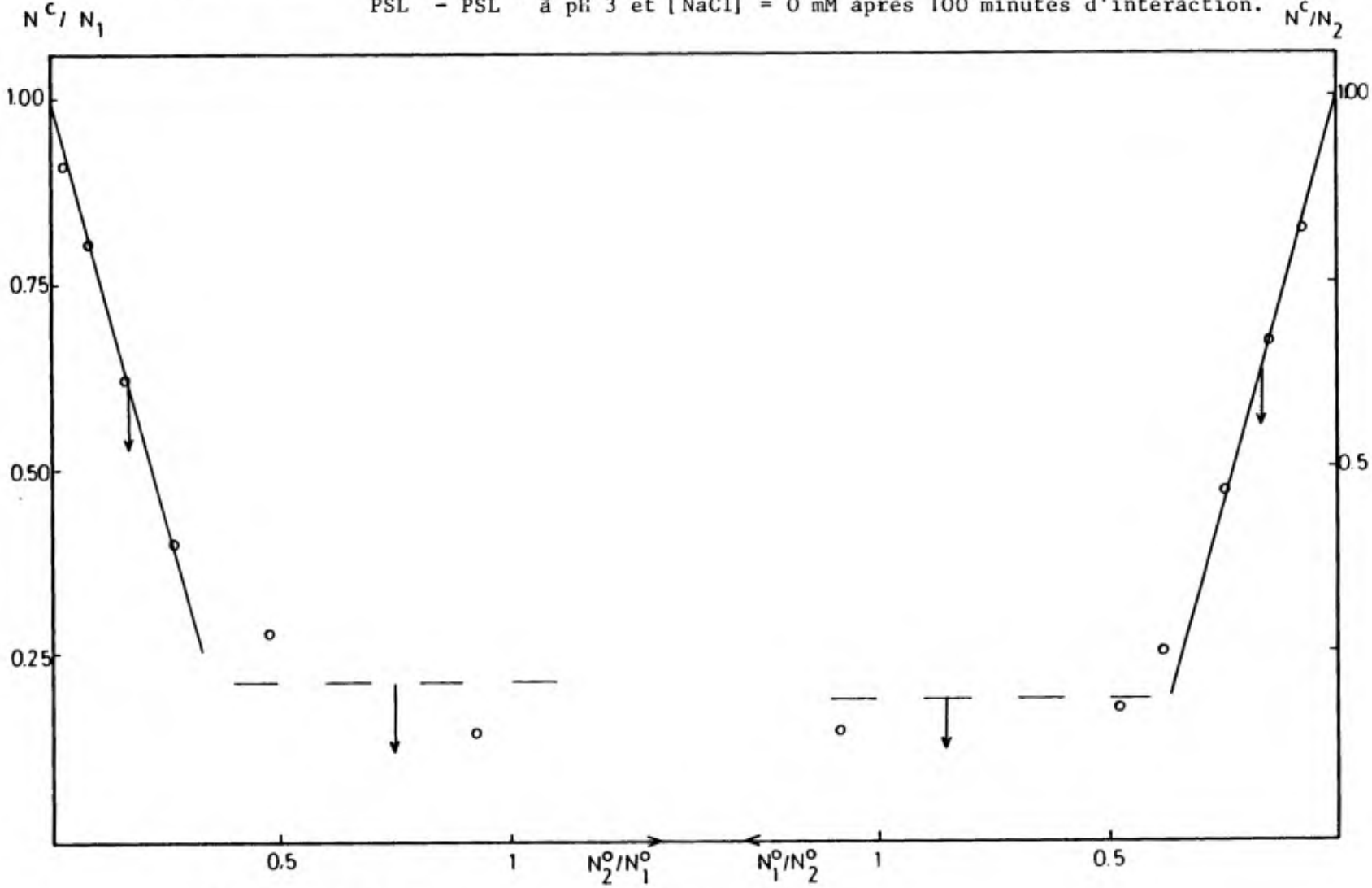
N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-7bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+A_5

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,27 : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL^- - PSL^+ à pH 3 et [NaCl] = 0 mM après 100 minutes d'interaction.



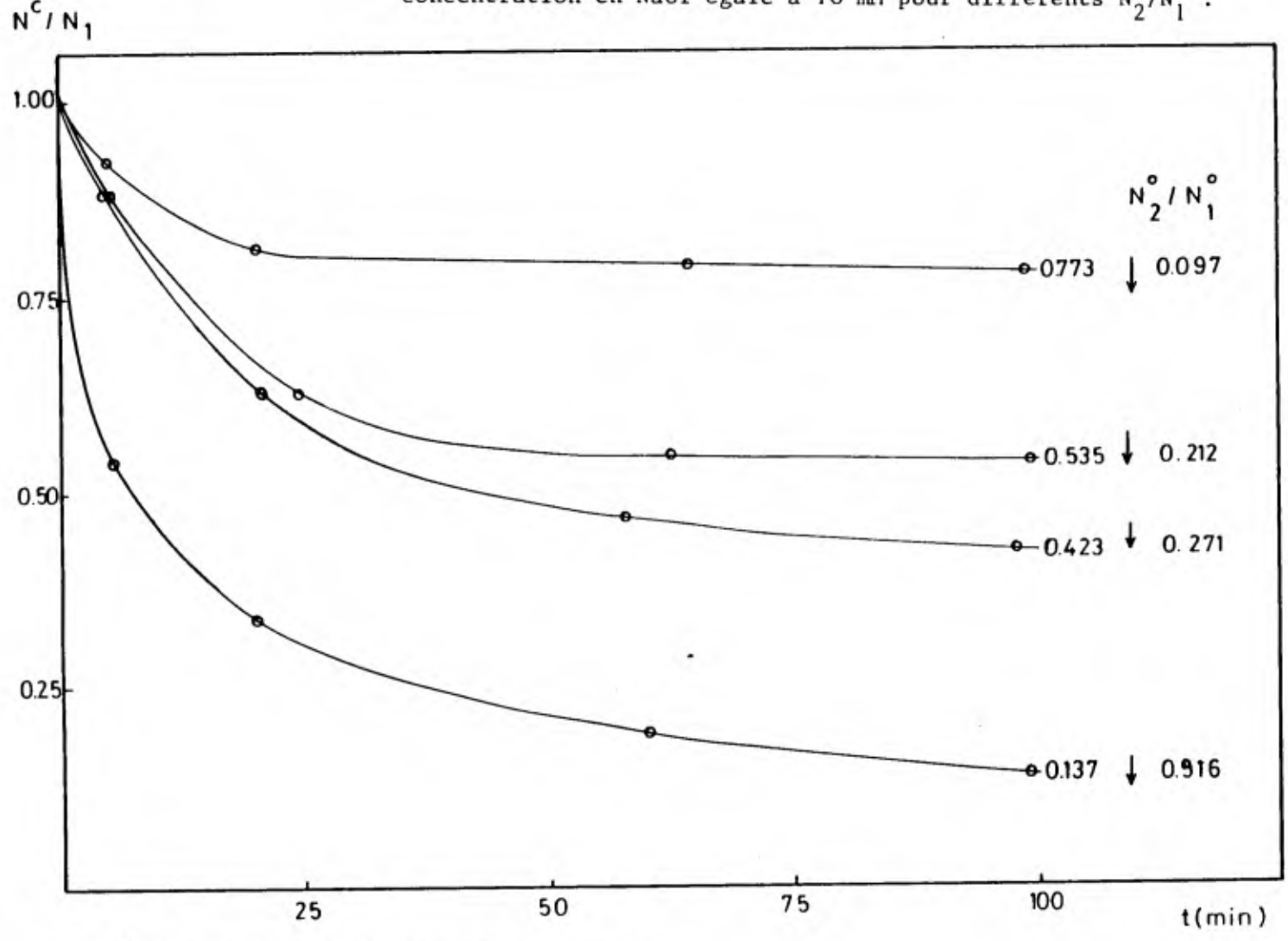
N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de PSL^-

N_2° : nombre initial de PSL^+

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,28 : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration en NaCl égale à 10 mM pour différents N_2°/N_1° .



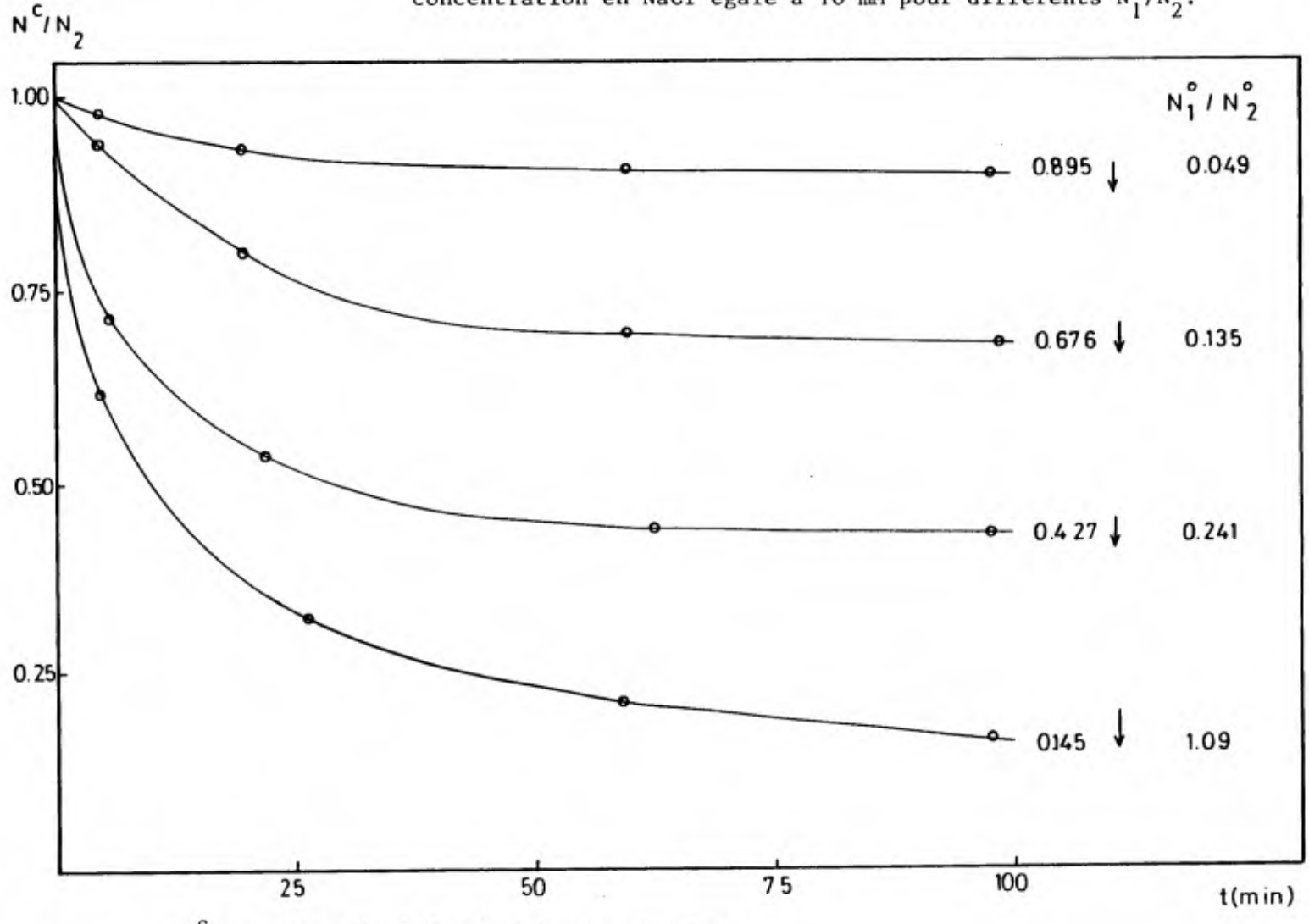
N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-7bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+A_5

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,29 : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation à pH 3 et concentration en NaCl égale à 10 mM pour différents N_1°/N_2°.



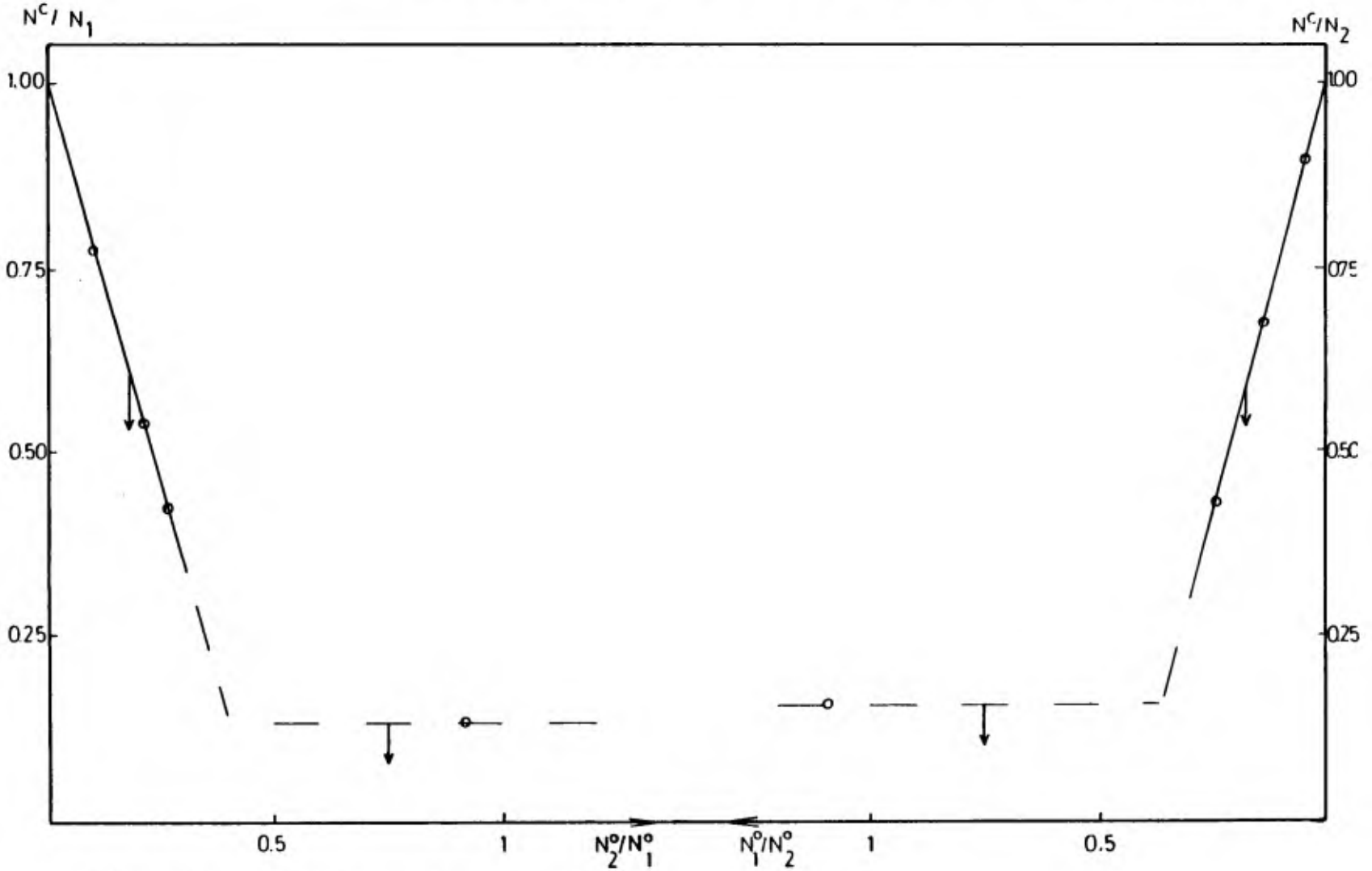
N^C : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-7bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+A_5

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Figure III,30 : couple P_{1-7bis}^{-} - $P^{+}A_5$: résultats expérimentaux d'hétérocoagulation PSL^{-} - PSL^{+} à pH 3 et [NaCl] = 10 mM après 100 minutes d'interaction.



N^C : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de PSL^{-}

N_2° : nombre initial de particules de PSL^{+}

+ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

Dans tous les cas, le rapport du nombre de particules comptées, ramené au nombre de particules N_1 ou N_2 contenues dans le système, continue de diminuer au cours du temps, ce qui signifie qu'un état d'équilibre n'est pas atteint même après 100 minutes d'interaction. Les mesures effectuées pour des temps de réaction supérieurs sont toutefois difficilement interprétables dans le cas du couple étudié; en effet, la limite supérieure de détection du compteur Coulter, équipé d'un capillaire de 30 µm, est de 10 µm pour le diamètre apparent des particules comptées; les particules de polystyrène positives et négatives ont un diamètre voisin de 2 µm, il se forme donc, lors de leur interaction, des hétéroparticules dont le diamètre apparent peut approcher 10 µm ce qui provoque, si ces particules sont prépondérantes, une obstruction partielle ou totale du capillaire de comptage du Coulter qui nuit à la reproductibilité de la mesure.

Pour réduire ce phénomène, il faut étudier la formation d'un petit nombre d'hétéroparticules, par exemple en ajoutant une petite quantité de particules d'un signe à une grande quantité de particules de l'autre signe; cependant, dans ce cas, le processus d'hétérocoagulation est limité et, pour des temps d'interaction longs, la distinction entre le phénomène d'hétérocoagulation et l'évolution possible des hydrosols correspondants est très difficile .

Le choix d'un capillaire équipé d'un orifice de 30 µm de diamètre représente cependant le seul compromis acceptable dans nos expériences car un orifice d'ouverture plus grand (100 µm) ne permet pas de déceler les particules primaires du couple envisagé.

Les résultats montrent cependant que dans les cas où les rapports des nombres initiaux des particules en présence N_1°/N_2° et N_2°/N_1° sont inférieurs à 0.250, les hétérosols évoluent très lentement et les rapports N^c/N_2 et N^c/N_1 semblent être proches de leur valeur d'équilibre.

Par contre, dans la zone où N_1°/N_2° et N_2°/N_1° sont compris entre 1/3 et 3, l'hétérosol observé est certainement instable car les rapports N^c/N_2 et N^c/N_1 diminuent fortement au cours du temps.

Comme dans le cas des couples étudiés précédemment, le domaine de concentration en électrolyte exploré ne montre pas d'influence de celle-ci sur le comportement ou sur la vitesse de formation de l'hétérosol.

Les Figures III,27 et III,30 montrent que le processus d'hétérocoagulation du couple $P_{1-7bis} - P^+A_5$ est symétrique; le nombre d'unités cinétiques comptées ramené au nombre de particules de l'hydrosol le plus abondant (N^C/N_1 et N^C/N_2) diminue linéairement avec l'augmentation progressive du nombre de particules de signe opposé (N_2° et N_1°) pourvu que le rapport N_2°/N_1° ou N_1°/N_2° reste inférieur à environ 0.3. Les coefficients angulaires des deux pentes envisagées après 100 minutes de réaction sont du même ordre de grandeur (-2.27 ± 0.1; -2.22 ± 0.1 à 0 mM en NaCl) et l'augmentation de la concentration en NaCl n'a pas d'influence, aux erreurs expérimentales près, sur leurs valeurs (-2.17 ± 0.10; -2.32 ± 0.07 à 10 mM en NaCl). En dehors de ces zones symétriques, le nombre respectif des particules positives et négatives n'a pas d'effet important sur le nombre d'unités cinétiques comptées, celui-ci diminue fortement au cours du temps ce qui traduit l'existence d'un hétérosol instable.

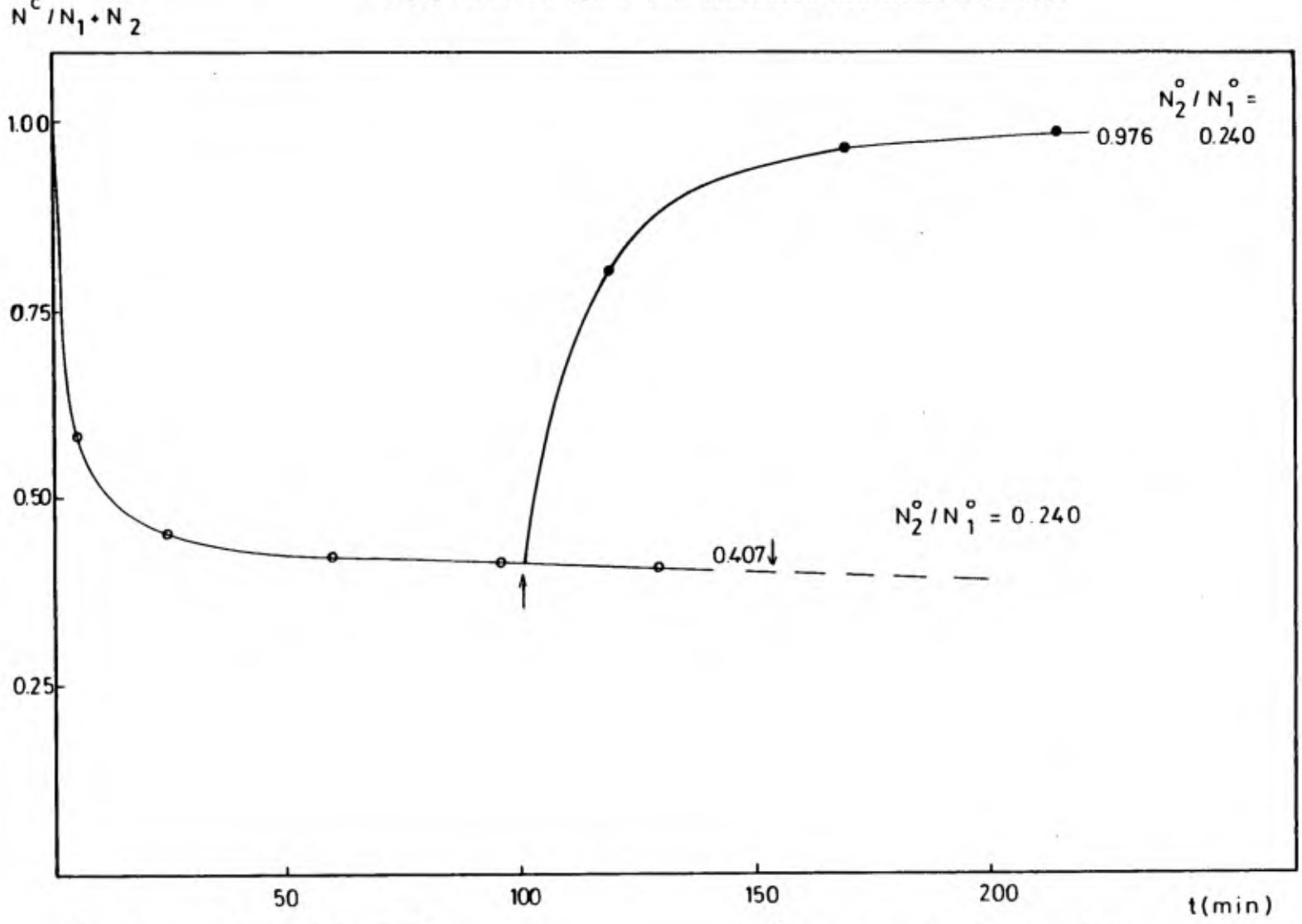
2°) Etude expérimentale de la repeptisation ($0.9 < a_1/a_2 < 1.1$)

Cette étude est réalisée en suivant le même schéma expérimental que pour les couples précédents.
Après 100 minutes d'interaction à pH 3 et concentration nulle en NaCl, l'hétérosol est amené en milieu basique (pH 11) et le phénomène de repeptisation peut être étudié en suivant, au cours du temps, l'évolution du nombre de particules comptées (N^C) ramené au nombre total des particules en solution décelables au compteur Coulter (N_1+N_2).

Les Figures III,31, 32 et 33 décrivent l'étude du processus de repeptisation réalisée dans trois situations particulièrement représentatives du phénomène d'hétérocoagulation; c'est-à-dire pour N_2°/N_1° inférieur à 0.250, N_1°/N_2° inférieur à 0.250 et N_2°/N_1° voisin de 1.

L'examen de ces résultats permet d'effectuer les observations suivantes :

Figure III,31 : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation (pH 3) et de repeptisation (pH 11) à concentration nulle en NaCl.



† : passage de pH 3 à pH 11

o : hétérocoagulation

● : repeptisation

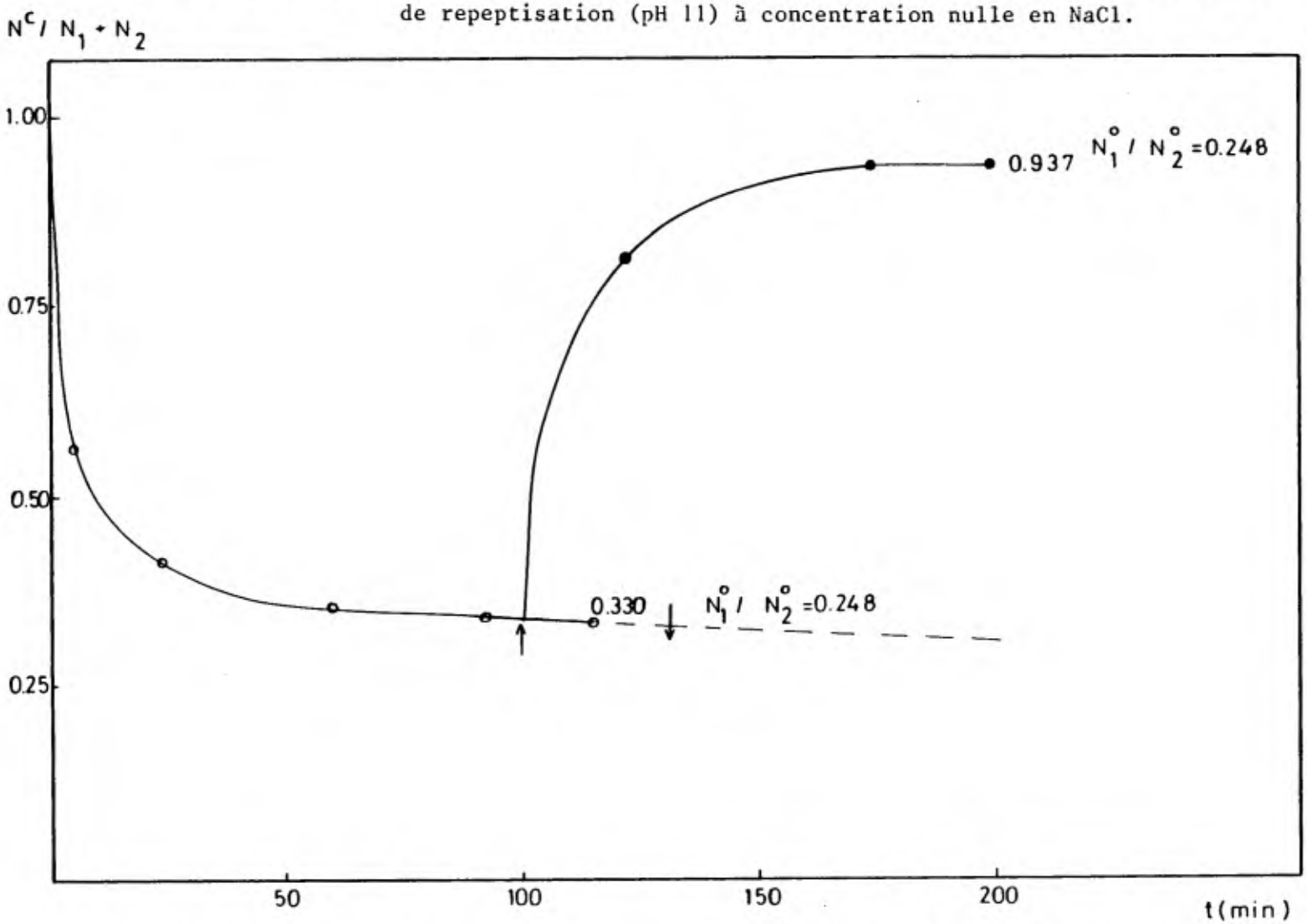
↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-7bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+A_5

Figure III,32 : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation (pH 3) et de repeptisation (pH 11) à concentration nulle en NaCl.



↑ : passage de pH 3 à pH 11

o : hétérocoagulation

● : repeptisation

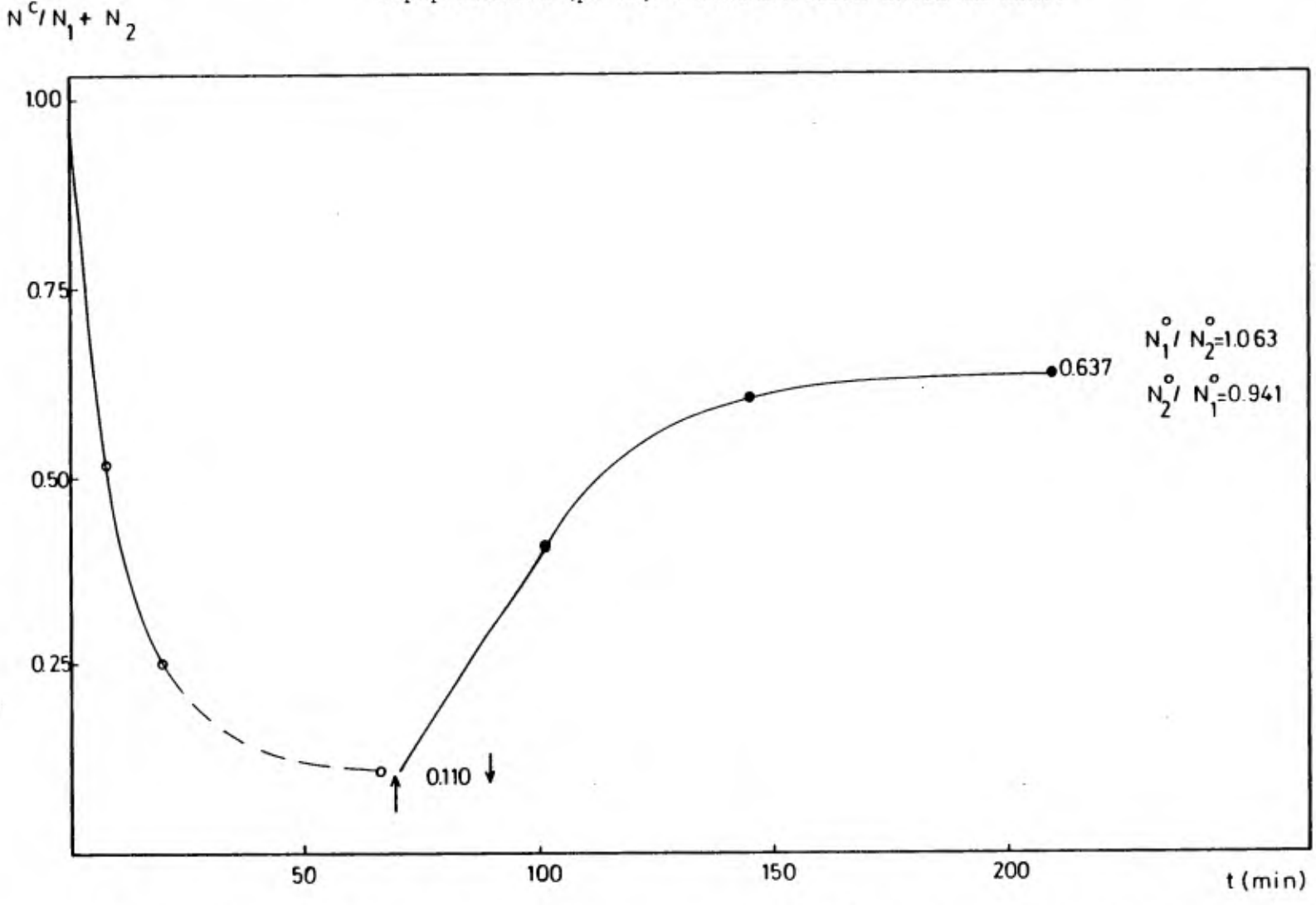
↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint

N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-7bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+A_5

Figure III,33 : couple P_{1-7bis} - P^+A_5 : courbes cinétiques d'hétérocoagulation (pH 3) et de repeptisation (pH 11) à concentration nulle en NaCl.



↑ : passage de pH 3 à pH 11

o : hétérocoagulation

● : repeptisation

↓ : indique que l'équilibre n'est pas atteint.

N^c : courbe d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-7bis}

N_2° : nombre initial de particules de P^+A_5

- Les expériences effectuées dans les deux zones symétriques (N_2°/N_1° et $N_1^\circ/N_2^\circ < 0.250$) conduisent à des résultats sensiblement identiques, à savoir : respectivement 95 % et 91 % de repeptisation après 90 minutes d'interaction à pH 11.

- Si les rapports N_1°/N_2° et N_2°/N_1° sont voisins de 1, bien que l'étude expérimentale d'hétérocoagulation du couple P_{1-7bis} - P^+A_5 soit particulièrement difficile, on peut montrer que le passage en milieu basique permet d'obtenir un taux de repeptisation voisin de 55 % après 90 minutes d'interaction à pH 11.

La discussion de ces résultats sera réalisée au chapitre IV.

b) Conclusions

L'étude du couple P_{1-7bis} - P^+A_5 permet de tirer les conclusions suivantes :

- A l'inverse des systèmes étudiés précédemment, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de formation d'un hétérosol stable n'est pas accessible expérimentalement; toutefois, l'extrapolation des résultats à des temps d'interaction plus longs, suggère qu'un hétérosol stable peut exister dans les conditions expérimentales où les rapports des populations N_1°/N_2° ou N_2°/N_1° sont inférieurs à 0.250.

- Ces deux dernières situations fournissent, par ailleurs, des résultats expérimentaux identiques. On observe dans ce cas une diminution linéaire du nombre de particules comptées avec l'augmentation progressive du nombre des particules minoritaires suivant une pente dont le coefficient angulaire est inférieur à-2; ce coefficient angulaire est inférieur à celui obtenu avec tous les autres systèmes (égal à-1).

- Le système où les deux hydrosols sont constitués de particules de diamètre voisin se comporte donc de manière symétrique en hétérocoagulation; les résultats obtenus brsque l'un ou l'autre des hydrosols est fortement minoritaire (N_1°/N_2° ou $N_2^\circ/N_1^\circ < 0.250$) étant identiques même lorsque la concentration en NaCl passe de 0 mM à 10 mM.

- L'étude de la repeptisation des hétérosols suggère, dans les cas des rapports N_2°/N_1° et $N_1^\circ/N_2^\circ < 0.250$, une repeptisation importante des hétéroparticules (> 90 %); toutefois, à l'inverse des systèmes étudiés précédemment, le phénomène de repeptisation semble être moins rapide ($\sim$ 50 minutes et 10 minutes respectivement). De plus, dans la zone fortement instable (N_2°/N_1° et $N_1^\circ/N_2^\circ \simeq 1$) on observe une repeptisation des agglomérats plus importante que pour les couples précédents.

L'ensemble de ces résultats sera discuté au chapitre IV.

III. ETUDE ELECTROPHORETIQUE DES DIFFERENTS HYDROSOLS

Les résultats expérimentaux précédents ont été décrits en fonction des rapports des rayons des particules colloïdales mises en présence; pour chaque système, à savoir : $a_1/a_2 > 6.5$; $4.5 < a_1/a_2 < 6.5$; $2.5 < a_1/a_2 < 4.5$ et $a_1/a_2 \simeq 1$, nous avons effectué des mesures de mobilité électrophorétique des hydrosols séparés, dans les conditions expérimentales du mélange et donc de l'hétérocoagulation.

1. Mesures des mobilités électrophorétiques.

Les mobilités électrophorétiques des hydrosols ont été mesurées grâce à la technique de microélectrophorèse et à l'aide d'une cellule à compensation hydrodynamique; cette méthode et ce dispositif ont été décrits au chapitre II.

Dans le cadre de ce travail la microélectrophorèse représente essentiellement le moyen d'accéder finalement aux potentiels électrocinétiques des particules. Nous n'avons donc pas entrepris une étude électrophorétique systématique des hydrosols envisagés; toutefois, les résultats obtenus ont permis de tirer un certain nombre de conclusions physicochimiques quant aux solutions colloïdales étudiées.

Il est utile de rappeler que la mobilité électrophorétique est déduite de la relation

$$U = v/E \qquad \text{II,7}$$

et que la valeur de la vitesse électrophorétique (v) utilisée représente la moyenne d'une série de mesures. De plus, la linéarité de la relation entre le champ électrique (E) et la vitesse électrophorétique est testée pour chaque expérience.

2) Analyse des résultats électrophorétiques

Le calcul des potentiels électrocinétiques est effectué à l'aide de la méthode de White et O'Brien (51) décrite au chapitre précédent.

Les tableaux III,1 à III,4 reprennent les résultats électrophorétiques obtenus dans les mêmes conditions de pH et de concentration en électrolyte que celles des hydrosols dont l'hétérocoagulation a été étudiée précédemment.

Les hydrosols étudiés électrophorétiquement sont de trois types :

i) hydrosol d'oxyde ferrique
ii) latex de polystyrène anionique
iii) latex de polystyrène cationique.

i) L'hydrosol d'oxyde ferrique a déjà fait l'objet d'une étude détaillée au laboratoire (53,63); les potentiels électrocinétiques obtenus dans notre travail sont compatibles avec ceux obtenus précédemment (63).
L'étude du comportement électrochimique de cet hydrosol (53,63) a également permis de déterminer que son point de charge nulle est situé à pH 8.5.

ii) Les potentiels électrocinétiques calculés dans le cas des latex de polystyrène anioniques (tableaux III,1 à III,4, Figures III,34) confirment que cet hydrosol n'a pas de point de charge nulle et que ces particules sont chargées négativement dans toute la gamme des pH supérieurs à 2; comme pour l'oxyde ferrique, les valeurs des mobilités électrophorétiques mesurées sont en accord avec celles observées dans la littérature (64).

TABLEAU III,1 : 1) Electrophorèse du latex de polystyrène anionique P_{1-2bis} (a_1 = 410 nm)

Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κa	U $\frac{\mu m.cm}{V.sec}$	ζ (mV)
0.5	3.0	48	- 4.48	- 59.7
1.5	3.0	62	- 3.19	- 44.2
0.5	5.0	28	- 5.34	- 92.4
5.5	5.0	91	- 5.71	- 70.1
10.5	5.0	126	- 3.98	- 53.4
15.5	5.0	153	- 2.75	- 35.7
0.5	6.0	28	- 5.91	-105.0
10.5	6.0	126	- 5.41	- 69.6
20.5	6.0	176	- 3.74	- 49.8
1	11.0	55	- 6.93	-121.0

2) Electrophorèse de l'oxyde ferrique (a_2 = 25 nm)

Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κa	U $\frac{\mu m.cm}{V.sec}$	ζ (mV)
0.5	3.0	2.9	+ 3.61	+ 77.1
1.5	3.0	3.8	+ 3.31	+ 69.1
0.5	5.0	1.7	+ 3.01	+ 64.2
5.5	5.0	5.6	+ 2.60	+ 47.0
10.5	5.0	7.7	+ 2.00	+ 32.9
15.5	5.0	9.3	+ 1.51	+ 24.3
0.5	6.0	1.7	+ 1.97	+ 37.9
10.5	6.0	7.7	+ 1.60	+ 25.6
20.5	6.0	10	+ 1.20	+ 18.7
1	11.0	3.3	- 3.26	- 69.1

L'hydrosol P_{1-2bis} a été hétérocoagulé avec l'hydrosol d'oxyde ferrique (a_1/a_2 = 16.4)

TABLEAU III,2 : 1) Electrophorèse du latex de polystyrène anionique P_{1-5bis} (a_1 = 925 nm)

Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κ.a	U $\frac{\mu m \cdot cm}{V \cdot sec}$	ζ (mV)
-	3	88	- 3.98	- 55.7
10	3	278	- 2.39	- 30.7
0.5	11	88	- 7.41	-113.7

2) Electrophorèse du latex de polystyrène cationique P^+C_1 (a_2 = 170 nm).

Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κa	U $\frac{\mu m \cdot cm}{V \cdot sec}$	ζ (mV)
-	3	17	+ 3.22	+ 49.8
10	3	53	+ 2.22	+ 30.3
0.5	11	20	- 4.90	- 99.1

L'hydrosol P_{1-5bis} a été hétérocoagulé avec l'hydrosol P^+C_1 (a_1/a_2 = 5.44)

TABLEAU III,3 : 1) Electrophorèse du latex de polystyrène anionique P_{1-4bis} (a_1 = 775 nm)

Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κa	U $\frac{\mu m \cdot cm}{V \cdot sec}$	ζ (mV)
-	3	73	- 3.87	- 51.3
10	3	243	- 2.80	- 35.9
0.5	11	90	- 7.92	-130.1
10.5	11	249	- 6.64	- 87.3

2) Electrophorèse du latex de polystyrène cationique P^+F_1 (a_2 = 215 nm)

Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κa	U $\frac{\mu m \cdot cm}{V \cdot sec}$	ζ (mV)
-	3	20	+ 4.59	+ 72.0
10	3	66	+ 2.52	+ 32.3
0.5	11	25	- 5.38	-100.2
10.5	11	69	- 5.75	- 82.2

L'hydrosol P_{1-4bis} a été hétérocoagulé avec l'hydrosol P^+F_1 (a_1/a_2 = 3.60).

TABLEAU III,4 : 1) Electrophorèse du latex de polystyrène anionique P_{1-7bis} (a_1 = 1050 nm)

Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κa	U $\frac{\mu m \cdot cm}{V \cdot sec}$	ζ (mV)
-	3	100	- 3.69	- 47.9
10	3	330	- 2.34	- 30.1
0.5	11	122	- 7.92	-120.7

2) Electrophorèse du latex de polystyrène cationique P^+A_5 (a_2 = 1025 nm)

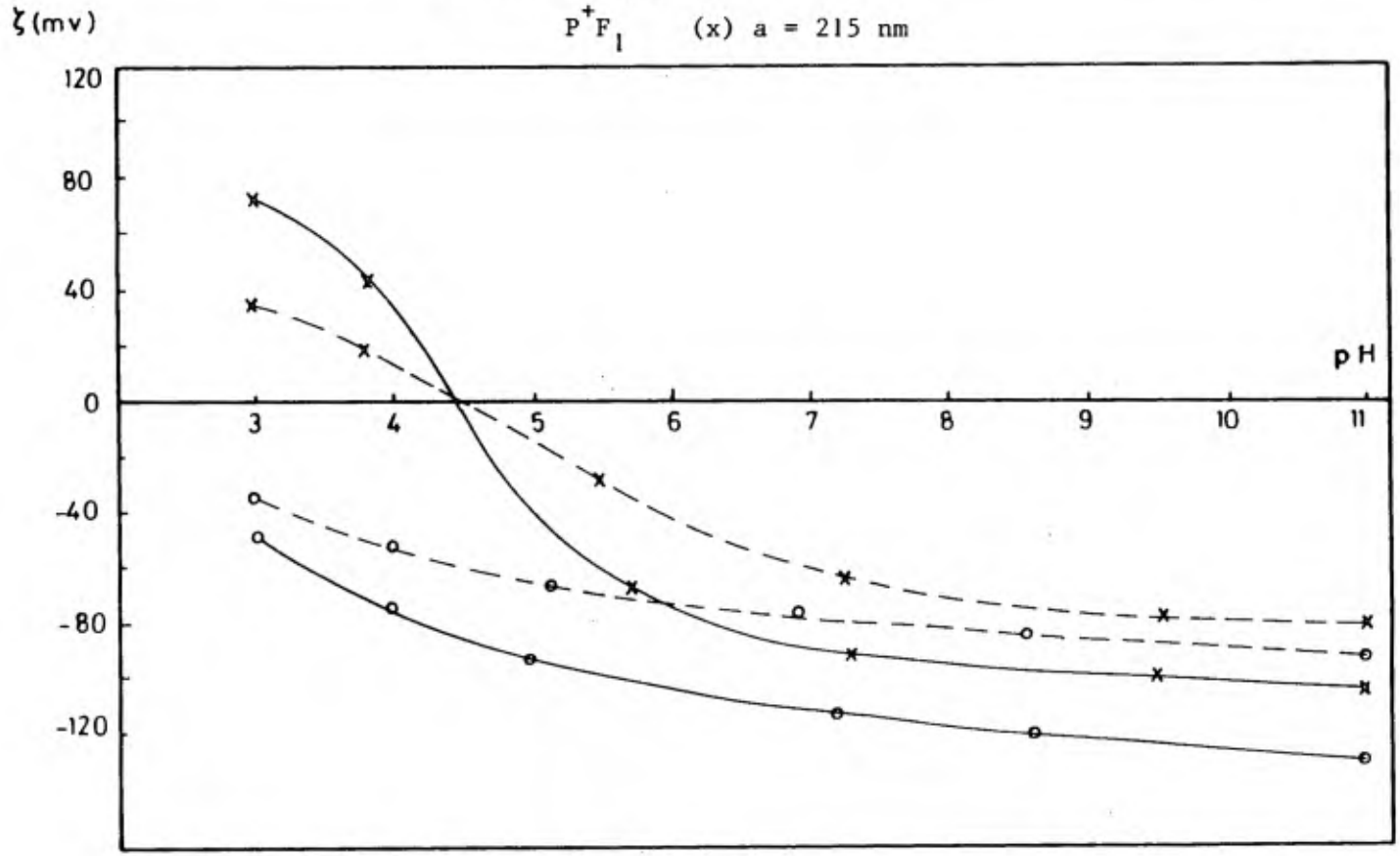
Concentration en NaCl (mM)	pH (HCl-NaOH)	κa	U $\frac{\mu m \cdot cm}{V \cdot sec}$	ζ (mV)
-	3	97	+ 3.16	+ 40.6
10	3	307	+ 2.28	+ 29.3
0.5	11	120	- 7.44	-114.1

L'hydrosol P_{1-7bis} a été hétérocoagulé avec l'hydrosol P^+A_5 (a_1/a_2 = 1.02)

Figure III,34 : Variation du potentiel électrocinétique ζ en fonction du pH

système P_{1-4bis} (O) a = 775 nm

$P^{+}F_{1}$ (x) a = 215 nm



——— NaCl 1 mM ; 0 mM pH 3, pH 11

------- NaCl 10 mM; 9 mM pH 3, pH 11

La figure III,34 montre, à titre d'exemple, la variation entre le comportement électrophorétique d'un latex de polystyrène anionique et celui d'un latex de polystyrène cationique en fonction du pH et à différentes concentrations en NaCl.

iii) Les latex de polystyrène cationiques, contrairement aux informations données par la littérature (60,65) qui les décrit comme étant positifs dans toute la gamme des pH usuels, possèdent un point de charge nulle situé à pH ≃ 4.5. Cette observation, faite pour tous les polystyrènes cationiques utilisés dans ce travail, suggère que les groupements amines responsables de la charge positive ne sont pas les seuls sites ionisables présents sur la surface et que des phénomènes d'oxydation peuvent conduire, par exemple, à la formation, sur la surface de la particule, de groupements carboxyles dont la dissociation donne naissance à une charge négative. La position du point de charge nulle est déterminée par les populations relatives des sites présents sur la surface. L'étude de l'ensemble de ces phénomènes est entreprise, d'autre part, au laboratoire (61).

De manière plus générale, nous constatons que les potentiels électrocinétiques diminuent bien, en valeur absolue, avec la concentration en électrolyte, et nous pouvons également mettre en évidence, dans certains cas, l'importance expérimentale d'effets composites comme la perturbation hydrodynamique et les forces de freinage électrophorétique et de relaxation, effets qui sont atténués aux grands κa (exemple : comparaison entre le P_{1-7bis} et le P_{1-2bis} à pH 11).

Les potentiels ζ calculés pourront être introduits dans les équations gouvernant les phénomènes d'hétérocoagulation entre des particules colloïdales et donc permettre la comparaison des énergies d'interaction ainsi obtenues avec les résultats expérimentaux observés précédemment.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

L'analyse de l'évolution du nombre d'unités cinétiques au cours du temps lors du mélange de deux hydrosols de charge opposée a permis de mettre en évidence l'existence d'hétérosols stables.

Les résultats expérimentaux suggèrent que la stabilité de ces hétérosols est notamment liée à la structure des hétéroparticules qui les constituent , cette structure étant elle-même liée au rapport des rayons des particules mises en présence et à leur nombre relatif.

Au cours de ce chapitre, nous allons proposer un certain nombre de modèles d'hétéroparticules compatibles avec les résultats obtenus et examiner le problème de leur formation; la validité théorique de ces modèles sera envisagée, d'une part grâce au calcul des énergies d'interaction gouvernant le processus d'hétérocoagulation, et d'autre part grâce à l'examen de l'aspect cinétique de ce phénomène.

I. RAPPEL GENERAL DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il n'est pas inutile de rappeler brièvement les résultats expérimentaux obtenus.

Six mélanges d'hydrosols ont été étudiés; le tableau IV,1 reprend leur appellation, leurs caractéristiques physicochimiques, les conditions de mélange et résume les observations expérimentales obtenues lors de l'hétérocoagulation.

Le tableau IV,2 résume les conditions expérimentales et les résultats de l'étude de la repeptisation à pH 11 des hétérosols préalablement formés à pH 3.

Enfin, la figure IV,1 donne, pour tous les cas où a_1/a_2 est supérieur à 3.6, l'allure schématique, après 100 minutes d'hétérocoagulation, de la courbe décrivant l'évolution du nombre total d'unités cinétiques comptées normalisées (N^c/N_1) en fonction du rapport des nombres respectifs des particules de l'hydrosol 2 et de l'hydrosol 1 (N_2°/N_1°); tandis que la figure IV,2 donne l'allure schématique du même type de courbe lorsque a_1/a_2 est voisin de 1.

Nous allons, dans la suite du chapitre, analyser systématiquement l'ensemble de ces résultats.

TABLEAU IV,1

	Mélange	a (nm)	a_1/a_2	pzc	ζ (mV) extrêmes (pH;[NaCl] en mM)	$pH_{mél}$ (HCl)	Concentrations en NaCl explorées (en mM)	α	$t_{éq}$ (min)	N_2°/N_1° * (pH ;[NaCl] mM)
1	1) P_{1-2bis} 2) Fe_2O_3	410 25	16.4	< 2 8.5	-105(6;0.5)-35(5;15.5) +77(3;0.5)+19(6;20.5)	3;5;6	0.5 - 20.5	-1.02 ±0.03	≈80	100 (3;0.5)
2	1) P_{1-7bis} 2) Al_2O_3	1050 52	80	< 2 9.2		3	0	-0.98 ± 0.03	≈90	100 (3;0)
3	1) P_{1-7bis} 2) SiO_2 (Ludox 130 M)	1050 15	70	< 2 6		4	0	- 1.05 ± 0.05	≈140	500 (4;0)
4	1) P_{1-5bis} 2) P^+C_1	925 170	5.44	< 2 4.5	-56(3;0)+31(3;10) -50(3;0)+30(3;10)	3	0 ; 10	-1.04 ±0.05	≈80	40 (3;0) 50 (3;10)
5	1) P_{1-4bis} 2) P^+F_1	775 215	3.6	< 2 4.5	-51(3;0)-36(3;10) +72(3;0)+32(3;10)	3	0 ; 10	-1.00 ±0.02	≈80	8 (3;0) 13 (3;10)
6	1) P_{1-7bis} 2) P^+A_5	1050 1025	0.98	< 2 4.5	-48(3;0)-30(3;10) +41(3;0)+29(3;10)	3	0 ; 10	-2.22 ±0.10	équilibre non atteint	

$pH_{mél}$: pH auquel les mélanges d'hydrosols ont été effectués

α : coefficient angulaire de la pente de la courbe N^c/N_1 en fonction de N_2°/N_1° ; N_2°/N_1° étant inférieur à 0.5 pour les cinq premiers systèmes et inférieur à 0.250 pour le sixième système (cf.Fig.IV,1 et 2)

t_{eq} : temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans la plupart des situations expérimentales

N_2°/N_1° : valeur minimale à partir de laquelle la seconde forme d'hétérosol stable commence à apparaître au pH et à la concentration en NaCl étudiés.

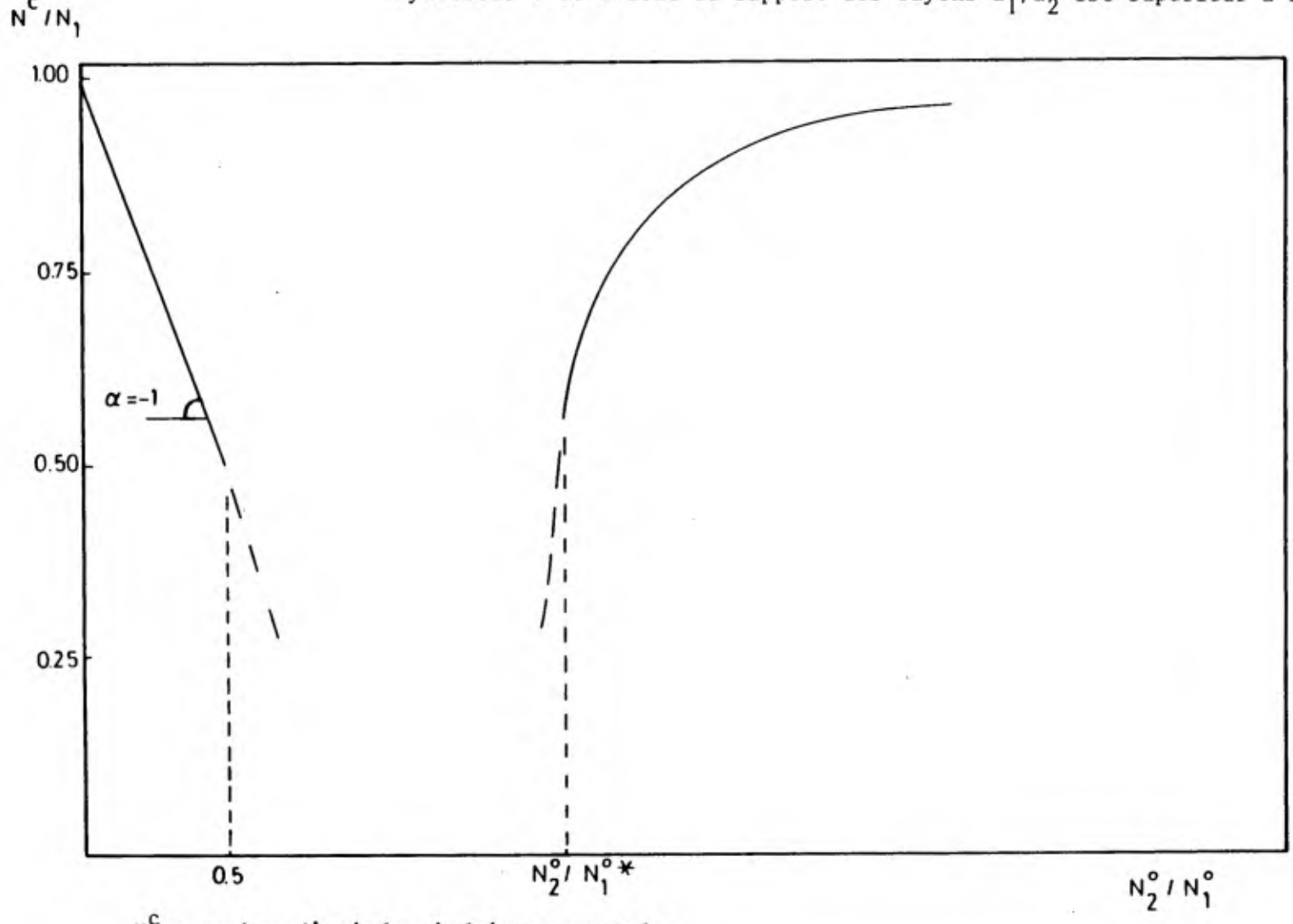
TABLEAU IV,2

Mélange	a_1/a_2	Concentration en NaCl (mM)	N_2°/N_1° (N_1°/N_2° *)	$pH_{Hét.}$ (HCl)	$t_{Hét}$ (min)	$\zeta_{Hét}$ (mV) (1);(2)	pH_{repep} (NaOH)	ζ_{repep} (mV) (1);(2)	$\%_{max}$ de repeptisation (après x min.)
P_{1-2bis} (1)	16.4	0.5	0.443	3	108	- 60 ; + 77	11	- 121 ; - 69	94% (<10min)
- Fe_2O_3 (2)			2.89	3	105	- 60 ; + 77	11	- 121 ; - 69	7% (10 min)
P_{1-5bis} (1)	5.44	0	0.310	3	80	- 55 ; + 50	11	- 113 ; - 99	97% (10 min)
- P^+C_1 (2)			2.50	3	85	- 55 ; + 50	11	- 113 ; - 99	1% (10 min)
P_{1-4bis} (1)	3.6	0	0.430	3	102	- 51 ; + 72	11	- 130 ; - 100	97% (10 min)
- P^+F_1 (2)			9.5	3	108	- 51 ; + 72	11	- 130 ; - 100	39% (70 min)
		10	0.430	3	100	- 36 ; + 32	11	- 87 ; - 82	94% (10 min)
			9.5	3	110	- 36 ; + 32	11	- 87 ; - 82	29% (70 min-
P_{1-7bis} (1)	0.98	0	0.240	3	100	- 48 ; + 41	11	- 121 ; - 114	95% (90 min)
- P^+A_5 (2)			0.248*	3	100	- 48 ; + 41	11	- 121 ; - 114	91% (90 min)
			0.941	3	70	- 48 ; + 41	11	- 121 ; - 114	55% (90 min)

Hét : se rapporte à l'hétérocoagulation

repep : se rapporte à la repeptisation.

Figure IV,1 : Courbe schématique décrivant l'hétérocoagulation entre des hydrosols 1 et 2 dont le rapport des rayons a_1/a_2 est supérieur à 3.6.

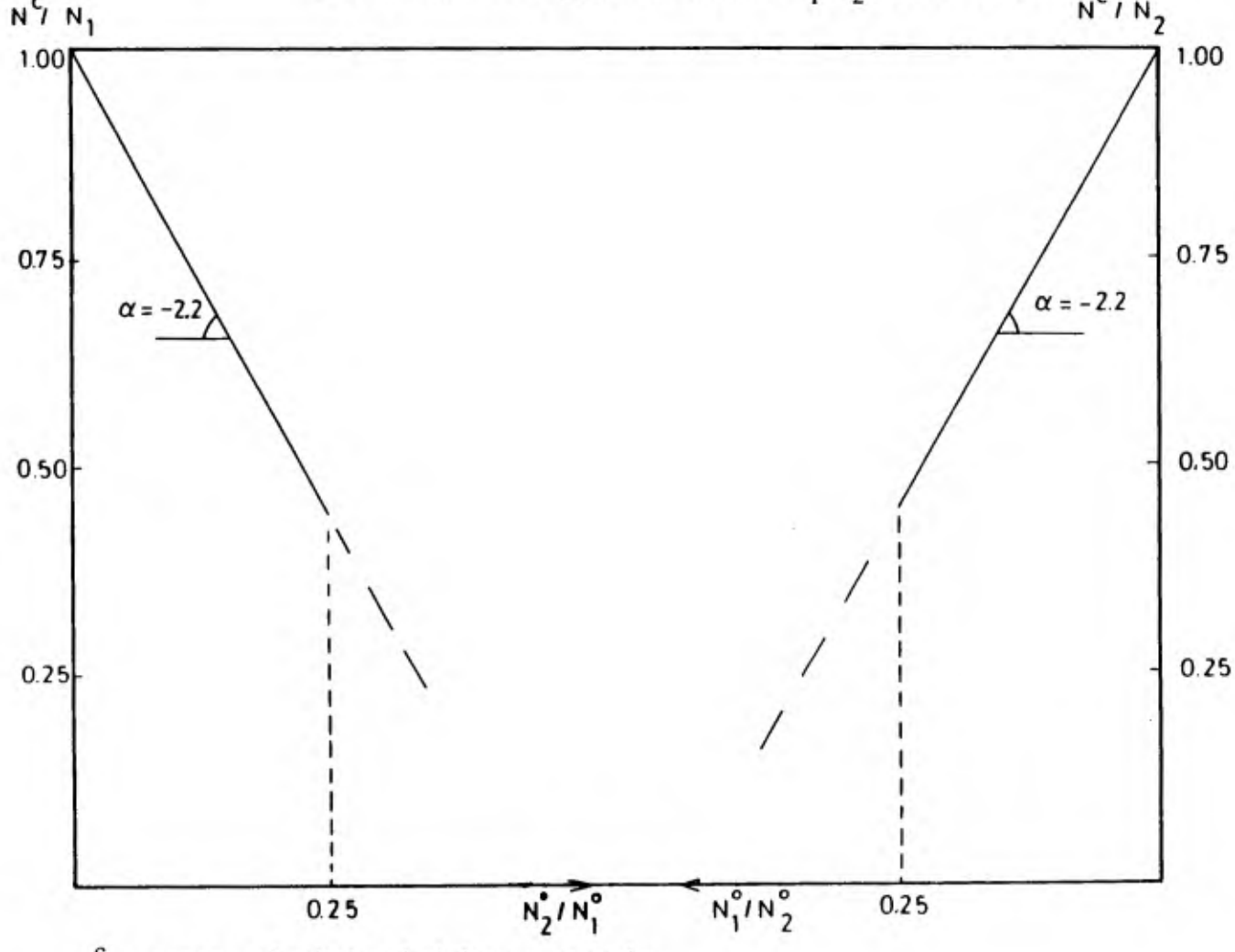


N^C : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules 1 (grosses)

N_2° : nombre initial de particules 2 (petites).

Figure IV,2 : Courbe schématique décrivant l'hétérocoagulation entre des hydrosols 1 et 2 dont le rapport de rayons a_1/a_2 est voisin de 1.



N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules 1

N_2° : nombre initial de particules 2.

II. ANALYSE DE LA STRUCTURE ET DE LA STABILITE DES HETEROPARTICULES

Les résultats rappelés au tableau IV,1 et aux figures IV,1 et IV,2 vont nous permettre de mettre en évidence l'existence d'hétéroparticules structurées et stables.

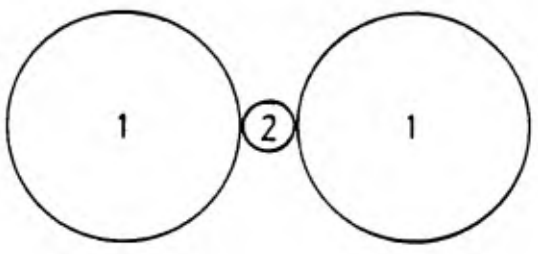
1) Cas où le rapport des rayons particulaires a_1/a_2 est supérieur ou égal à 3.6

Les systèmes étudiés dans cette zone sont les suivants :
$P_{1\text{-}7bis}$ - SiO_2 (Ludox 130 M) (a_1/a_2 = 70) ; $P_{1\text{-}7bis}$ - Al_2O_3 (a_1/a_2 = 20) ;
$P_{1\text{-}2bis}$ - Fe_2O_3 (a_1/a_2 = 16.4) ; $P_{1\text{-}5bis}$ - P^+C_1 (a_1/a_2 = 5.44) ;
$P_{1\text{-}4bis}$ - P^+F_1 (a_1/a_2 = 3.6).

a) Cas où N_2°/N_1° est inférieur à 0.5

Nous avons observé que tous les couples, dans les conditions expérimentales explorées, se comportent, globalement, de la même façon (Fig.IV,1); en effet, pour chaque petite particule positive ajoutée à un hydrosol constitué de grosses particules négatives, le compteur Coulter (qui dénombre uniquement les grosses particules des couples envisagés) compte une unité cinétique en moins ce qui se traduit par la diminution linéaire de leur nombre suivant une pente de coefficient angulaire égal, aux erreurs expérimentales près, à -1. Cette observation générale suggère que, lorsque l'on rajoute progressivement à des grosses particules négatives des petites particules positives, celles-ci servent de lien entre deux grosses particules.

L'hétéroparticule formée dans cette zone est donc du type triplet que l'on peut schématiser ainsi :

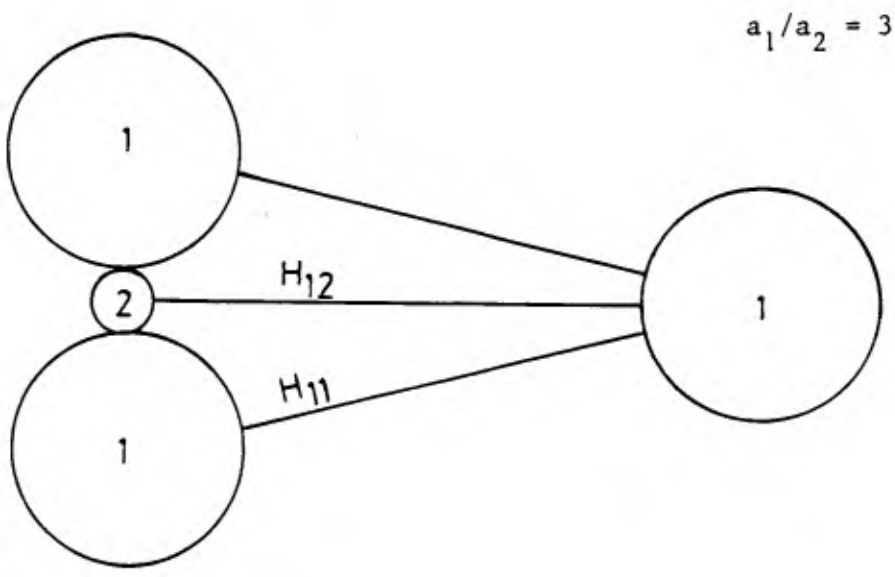


a_1/a_2 = 5.4

la particule 1 étant un polystyrène négatif et la particule 2 un oxyde ou un polystyrène positif.

Le fait que dans cette zone le rapport N^c/N_1 atteint une valeur d'équilibre, traduit le fait que l'hétérosol est constitué principalement d'hétéroparticules stables; les hétéroparticules triplets peuvent remplir cette condition si les particules extérieures 1 sont elles-mêmes stables.

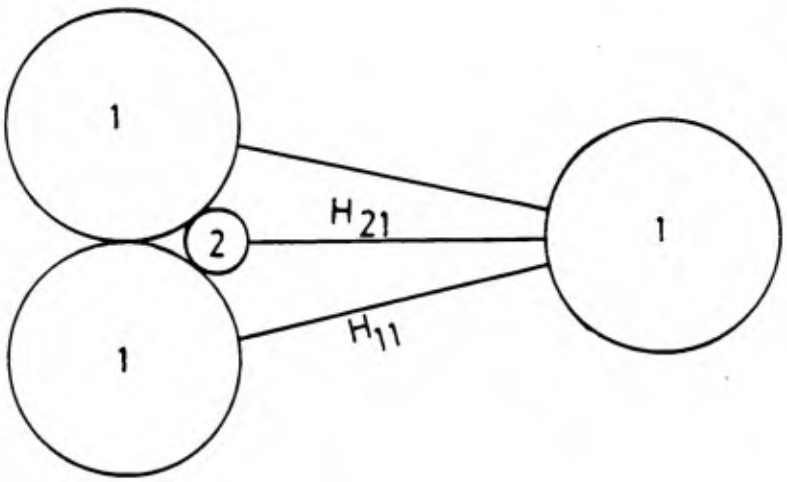
En effet, imaginons qu'une particule de type 1 s'approche d'un triplet 1-2-1 symétrique préformé ;



la distance H_{11} est plus courte que la distance H_{12} et la particule de PSL négative perçoit d'abord le champ des particules de même signe qu'elle, ce qui peut gêner, voire empêcher la formation d'une hétéroparticule quadruplet.

On pourrait également imaginer que l'hétéroparticule triplet est dissymétrique

$a_1/a_2 = 3.6$



Les distances H_{21} et H_{11} étant du même ordre de grandeur, l'approche de la particule de PSL négative isolée est favorisée par rapport à la situation précédente.

Toutefois, à priori, l'hétéroparticule triplet symétrique est certainement la plus stable puisque les répulsions électrostatiques entre les deux particules négatives du triplet symétrique empêchent la déformation de celui-ci lors de l'approche d'une particule de type 1, cette hypothèse est vérifiée par les expériences qui montrent qu'il y a formation de l'hétéroparticule triplet dans la zone où N_2°/N_1° est inférieur à 0.5; en effet, si tel n'était pas le cas, le coefficient angulaire de la pente N^c/N_1 en fonction de N_2°/N_1° aurait une valeur significativement différente de -1 (par exemple, une pente de -2 signifierait que chaque particule positive ajoutée provoque, pour le compteur Coulter, la disparition de deux unités cinétiques et que, dès lors, on observe la formation d'une hétéroparticule quadruplet).

Le fait d'observer, dans tous les cas où a_1/a_2 est supérieur ou égal à 3.6, la formation d'une hétéroparticule où deux grosses sphères encadrent une sphère plus petite, est en désaccord avec les prévisions géométriques de recouvrement d'une sphère de rayon a_2 par une sphère de rayon a_1.

En effet, le calcul effectué au chapitre I (tableau I,1) prévoyait les zones de transition suivantes :

$a_1/a_2 > 6.5$: 2 particules extérieures

$4.5 < a_1/a_2 < 6.5$: 3 particules extérieures

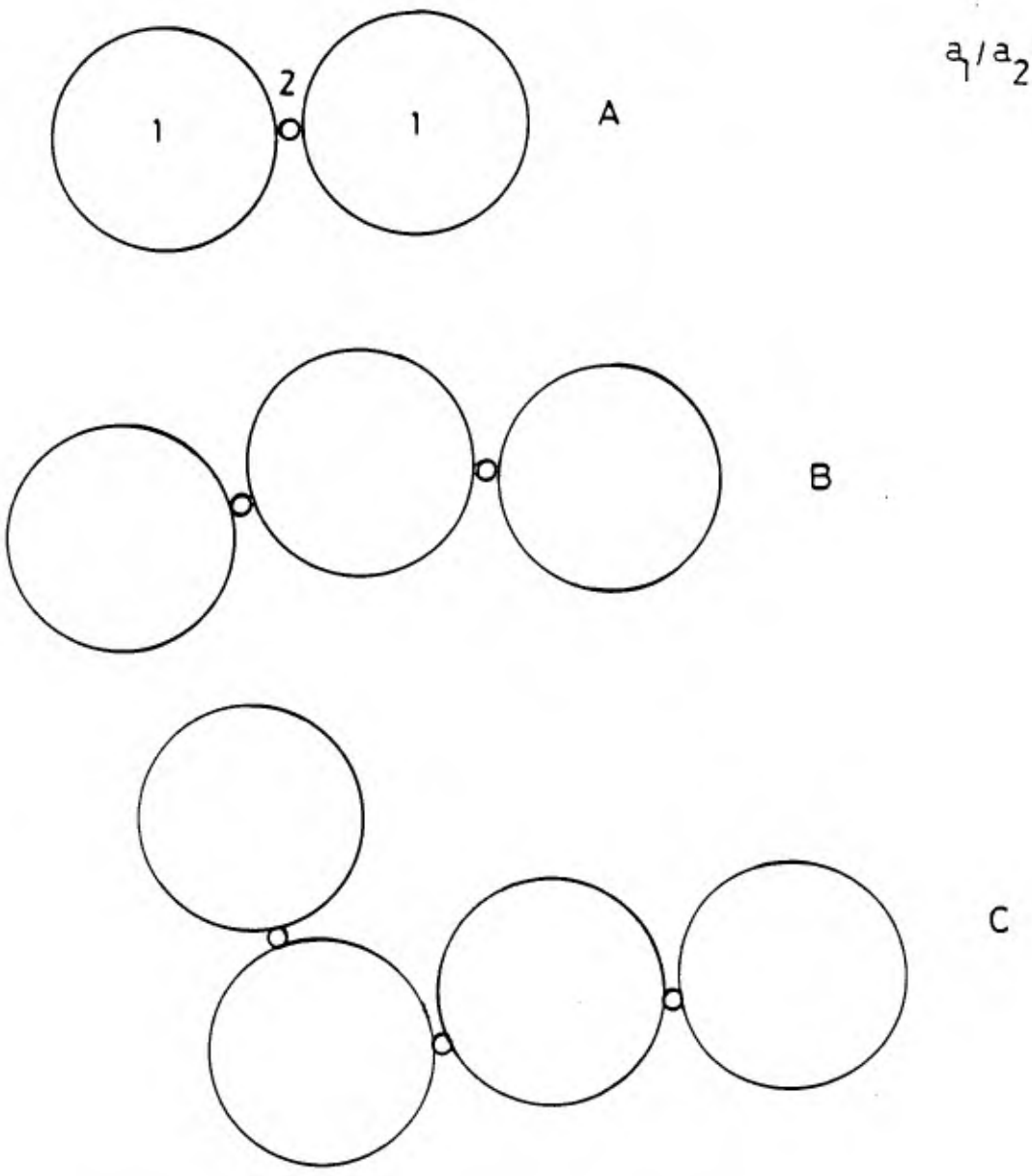
$2.5 < a_1/a_2 < 4.5$: 4 particules extérieures.

L'écart expérimental obtenu trouve son origine précisément dans le fait que le calcul ne tient pas compte des répulsions électrostatiques qui existent entre les particules extérieures de même signe et que, dès lors, dans cette gamme de rapport de rayons ($a_1/a_2 \geqslant 3.6$) on ne peut disposer que deux grosses particules périphériques autour d'une petite particule centrale.

Ce résultat important sera d'ailleurs confirmé dans la suite de ce travail grâce au calcul des énergies d'interaction.

Il est utile toutefois de s'assurer que l'hétéroparticule triplet décrite est pratiquement la seule existante dans les hétérosols obtenus ici; en effet, la technique expérimentale de comptage donne une information uniquement quantitative sur les solutions étudiées, et on pourrait imaginer d'autres interprétations des résultats :

Supposons que l'hétérosol soit constitué dans la zone qui nous intéresse d'un mélange d'hétéroparticules des types suivants :



Cet hétérosol composé d'un mélange d'hétéroparticules A,B et C ne pourrait être distingué au compteur Coulter d'un hétérosol constitué exclusivement d'hétéroparticules de type A; en effet, dans tous les cas, l'addition d'une petite particule correspond à la disparition d'une unité cinétique détectable, et de plus les hétéroparticules B et C seraient stables pour les mêmes raisons que l'hétéroparticule A.

Il est possible de résoudre ce problème d'interprétation des résultats en suivant au compteur Coulter l'évolution au cours du temps de la courbe du nombre d'unités cinétiques comptées en fonction du seuil. Cette expérience a été réalisée dans le cas du couple $P_{1\text{-}5bis}$ - P^+C_1, les résultats obtenus sont décrits à la Figure IV,3; la formation de l'hétérosol (N_2°/N_1° = 0.407) est effectuée à pH 3 et à une concentration nulle en NaCl.

En effet, nous avons vu au chapitre II que l'allure de cette courbe donne accès à la distribution volumique des particules présentes dans la solution comptée, la position du seuil étant une fonction linéaire du volume des particules comptées.

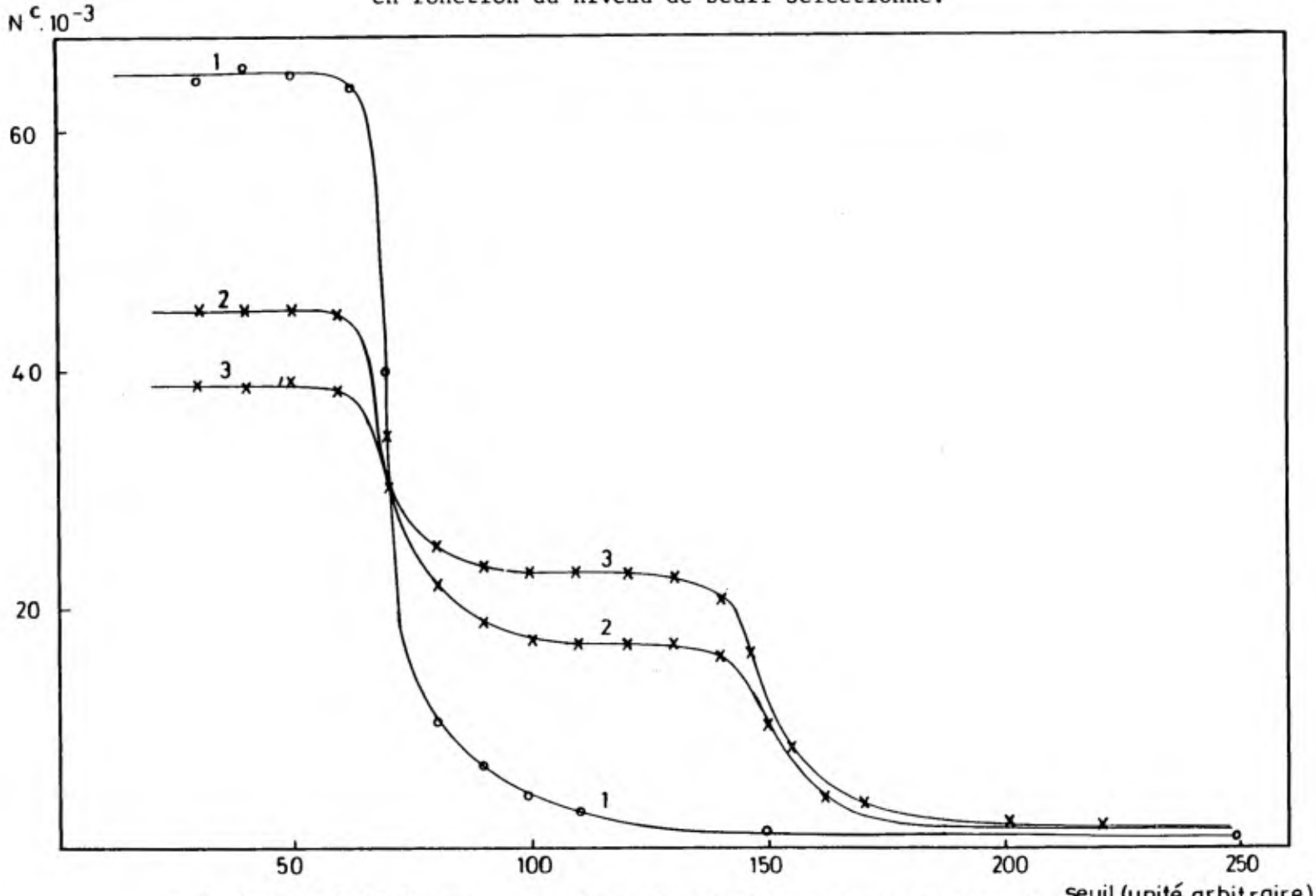
L'examen de la figure IV,3 permet d'effectuer un certain nombre d'observations :

i) L'hydrosol de $P_{1\text{-}5bis}$ (N_1) n'évolue pas au cours du temps; les particules le constituant sont donc stables dans les conditions expérimentales décrites. Le point d'inflexion de la courbe 1, proportionnel au volume des particules sphériques, se situe à une valeur de seuil égale à 70; le nombre d'agglomérats de $P_{1\text{-}5bis}$ (seuil > 70) est inférieur à 3 % du nombre de particules primaires de $P_{1\text{-}5bis}$.

ii) Les courbes 2 et 3 décrivent le mélange des hydrosols $P_{1\text{-}5bis}$ - P^+C_1, après respectivement 15 minutes et 100 minutes d'interaction; l'hétérosol évolue donc au cours du temps comme en témoigne notamment la diminution du nombre total d'unités cinétiques comptées (seuil 50). Après 100 minutes d'interaction, l'équilibre étant atteint, le rapport N^c/N_1 (seuil 50) vaut 0.598.
Ces courbes possèdent deux points d'inflexion situés respectivement aux valeurs de seuil 70 et 150; les particules constitutives de l'hétérosol sont donc essentiellement de deux types : des particules primaires de $P_{1\text{-}5bis}$ et des particules secondaires triplets qui occupent environ 2.15 fois le volume des particules de $P_{1\text{-}5bis}$.

iii) Les deux plateaux successifs (seuil 50 et seuil 120), observés dans les courbes 2 et 3, donnent respectivement le nombre d'unités cinétiques total et le nombre d'hétéroparticules présentes dans l'hétérosol à l'ins-

Figure IV,3 : Couple P_{1-5bis} - P^+C_1 : Evolution du nombre d'unités cinétiques comptées en fonction du niveau de seuil sélectionné.



o 1 hydrosol de P_{1-5bis} (pas d'évolution au cours du temps)

x 2 hétérosol de P_{1-5bis}-P^+C_1 (après 15 minutes de mélange)

x 3 hétérosol de P_{1-5bis}-P^+C_1 (après 100 minutes de mélange)

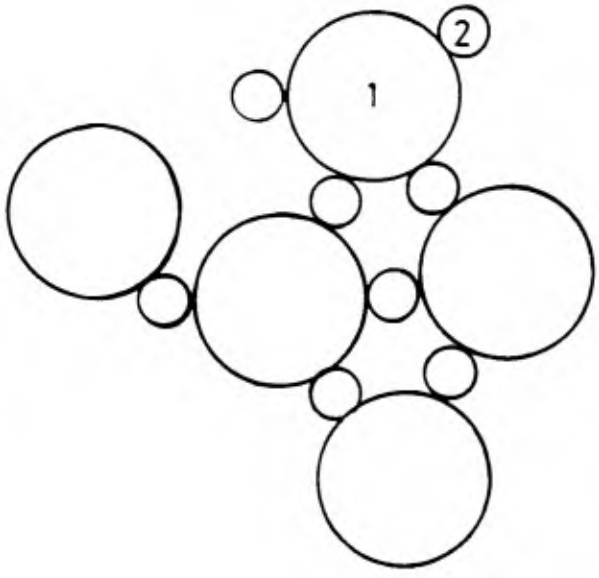
tant considéré. Dès lors, on peut dire que, si l'on ajoute à 64.800 particules de $P_{1\text{-}5bis}$, 26.500 particules de $P^{+}C_1$, nous observons, après 100 minutes d'interaction, la formation d'environ 23.000 hétéroparticules triplet (courbe 3 seuil 120), les agglomérats plus complexes représentant environ 6 % de ce nombre.
Enfin, on peut montrer que l'addition du nombre des hétéroparticules triplet (∿23.000) au nombre total d'unités cinétiques de l'hétérosol (39.000) donne bien, au nombre d'agglomérats d'ordre supérieur près, le le nombre total de particules de $P_{1\text{-}5bis}$ (64.800).

Ces observations indiquent donc que, dans la région où N_2°/N_1° est inférieur à 0.5 et pour les cas où a_1/a_2 est supérieur ou égal à 3.6, les hétéroparticules constitutives de l'hétérosol sont principalement du type triplet, deux grosses particules négatives encadrant une particule positive centrale plus petite.

b) Cas où N_2°/N_1° est compris entre 0.5 et $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$ (rapport de transition)

Lorsque le nombre des petites particules positives est compris entre la moitié du nombre des grosses particules et le rapport $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$ à partir duquel le nombre d'unités cinétiques comptées (N^C) augmente avec l'addition des petites particules (N_2°), l'hétérosol observé est instable pour tous les systèmes envisagés ($a_1/a_2 \geqslant 3.6$). En effet, le nombre d'unités cinétiques normalisé (N^C/N_1) diminue toujours au cours du temps et un état d'équilibre n'est jamais atteint dans nos conditions expérimentales.

La structure des hétéroparticules dans cette zone est complexe et non définie; elle résulte de l'agglomération aléatoire de grosses particules négatives 1 par des petites particules positives 2 qui servent "d'agent de liaison" :



$a_1/a_2 = 3.6$

ce qui explique notamment la moins bonne reproductibilité des résultats dans cette région.

Il est évident que de telles hétéroparticules sont instables puisqu'il est toujours possible d'imaginer que la rencontre de deux d'entres elles conduise à la formation d'une nouvelle unité cinétique encore plus volumineuse, l'équilibre hypothétique et cinétiquement impossible serait atteint lorsque l'hétérosol serait constitué d'une unique hétéroparticule ! Bien que certains auteurs (Vincent) se soient intéressés à la formation des hétérosols dans cette gamme de rapport de rayons, l'étude de ces systèmes est difficilement interprétable en ce qui concerne l'interaction des particules.

Par contre, son intérêt technique est important; en effet, nous assistons à un phénomène de coagulation, sans l'addition d'électrolyte, de grosses particules négatives, les petites particules positives servant d'agent coagulant par pontage.

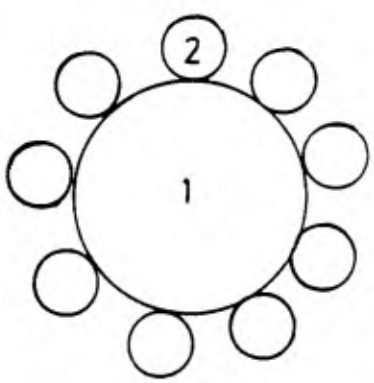
L'application de ce phénomène pourrait s'avérer être, notamment, une méthode efficace de coagulation sélective.

c) Cas où N_2°/N_1° est supérieur au rapport de transition $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$

Lorsque, grâce à l'addition de petites particules 2, le rapport N_2°/N_1° dépasse une valeur seuil que nous avons appelé de transition, le nombre d'unités cinétiques comptées augmente progressivement avec le nombre de petites particules ajoutées. Dans cette zone, les hétérosols observés pour tous les systèmes étudiés, sont stables lorsque l'équilibre d'interaction est atteint.

La récupération progressive du nombre d'unités cinétiques comptables suggère la formation d'une hétéroparticule constituée d'une grosse particule centrale de polystyrène négative 1 tapissée de petites particules positives 2 (oxyde ou polystyrène).

Cette hétéroparticule qui se comporte, à l'analyse au compteur Coulter, comme une particule isolée peut être schématisée de la manière suivante :



$a_1/a_2 \simeq 3.6$

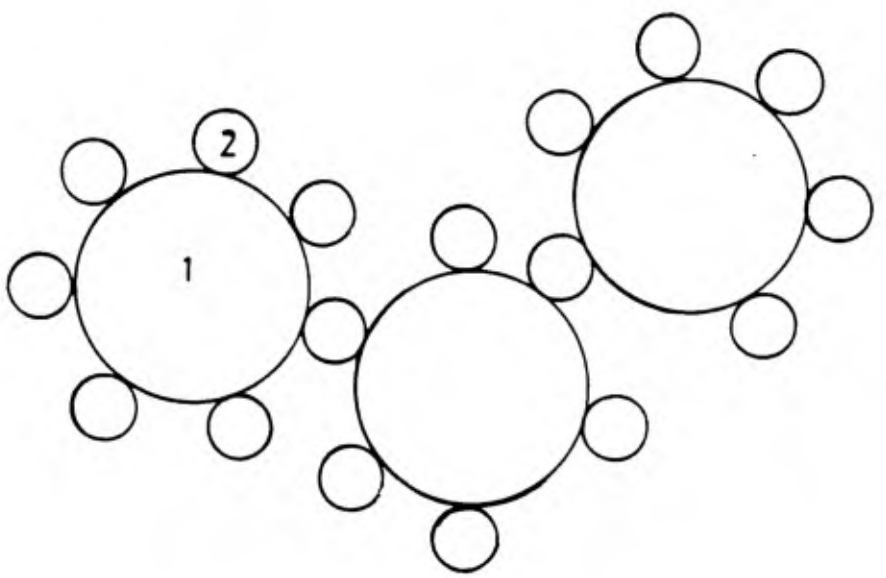
Type "sphères sur sphère"

La stabilité d'un hétérosol constitué de telles hétéroparticules s'explique par le fait que les unités cinétiques en interaction sont globalement de même signe et qu'il existe donc entre-elles des forces de répulsion électrostatique .

Le recouvrement d'une grosse particule de polystyrène négative par des petites particules positives (polystyrène ou alumine) a été étudié en termes d'isotherme d'adsorption par l'équipe de Vincent-Tadros (polystyrène) (42-43) et par Matijevic (36); les isothermes d'adsorption obtenus sont décrits par les auteurs comme étant de type LANGMUIR.

Bien que la technique expérimentale employée dans notre travail ne nous ait pas permis d'étudier l'évolution du taux de recouvrement des grosses particules par les petites avec l'augmentation de la concentration de ces dernières, nous observons, pour tous les systèmes envisagés ($a_1/a_2 \geqslant 3.6$) et à partir d'une valeur seuil $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$, l'augmentation du nombre de particules comptées en fonction du nombre de petites particules ajoutées, suivant une courbe qui a l'allure d'un isotherme d'adsorption (Fig.IV,1).

Cette courbe traduit l'existence, dans cette zone, d'hétéroparticules complexes mais stables dans nos expériences, du type



$a_1/a_2 = 3.6$

La proportion de ces hétéroparticules est d'autant plus faible que le nombre de petites particules disponibles en solution est élevé .

On peut aussi remarquer que la valeur expérimentale $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$ à partir de laquelle les grosses particules centrales se tapissent de petites particules périphériques dépend du rapport des rayons des particules en interaction; ce résultat est d'ailleurs prévisible à partir du modèle purement géométrique de recouvrement d'une sphère de rayon normalisé par une autre de rayon variable (Tableau I,1).

Le tableau IV,3 donne les valeurs expérimentales des rapports $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$ et le nombre N maximum, obtenu par calcul, de petites sphères pouvant recouvrir la grosse sphère centrale pour les différents systèmes étudiés ($a_1/a_2 \geqslant 3.6$)

Il est important de rappeler que la technique expérimentale utilisée ne nous permet pas d'accéder au nombre de petites particules contenues dans la solution et que dès lors nous ne pouvons déterminer le nombre de petites particules adsorbées sur la particule centrale; tout au plus pouvons-nous dire que ce nombre est supérieur à celui obtenu à partir du rapport $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$. Le phénomène d'hétérocoagulation d'une petite particule positive sur une grosse particule négative entraînera une diminution de la charge superficielle globale de la nouvelle unité formée.

La charge nette d'une particule peut être estimée à partir des données électrophorétiques; en effet, la charge diffuse par unité de surface σ_d est donnée par la théorie de Gouy-Chapman

$$\sigma_d = \frac{\varepsilon\kappa}{4\pi} \frac{2kT}{ve} \sinh \frac{ve\psi_d}{kT} \qquad \text{IV,1}$$

Dès lors la charge Q_d d'une particule de rayon a sera donnée par

$$Q_d = -4\pi a^2 \sigma_d \qquad \text{IV,2}$$

Il est donc possible de calculer la charge résiduelle portée par exemple par une particule de $P_{1\text{-}2bis}$(PSL) en fonction du nombre de particules de Fe_2O_3 adsorbées sur celle-ci. Les résultats de ce calcul sont résumés à la figure IV,4 où ils sont comparés aux données de stabilité des hétéroparticules. Cette comparaison met en évidence un fait majeur : au point de charge nulle de l'hétéroparticule, le système est stable, tandis que la charge globale négative est relativement élevée dans la région où le système est instable. Ce résultat signifie essentiellement que le mécanisme de déstabilisation de l'hétérosol n'est lié en aucun cas à la théorie classique de DLVO expliquant la coagulation des hydrosols colloïdaux, ceci confirme également la validité du modèle de pontage implicite dans le modèle géométrique.

TABLEAU IV,3

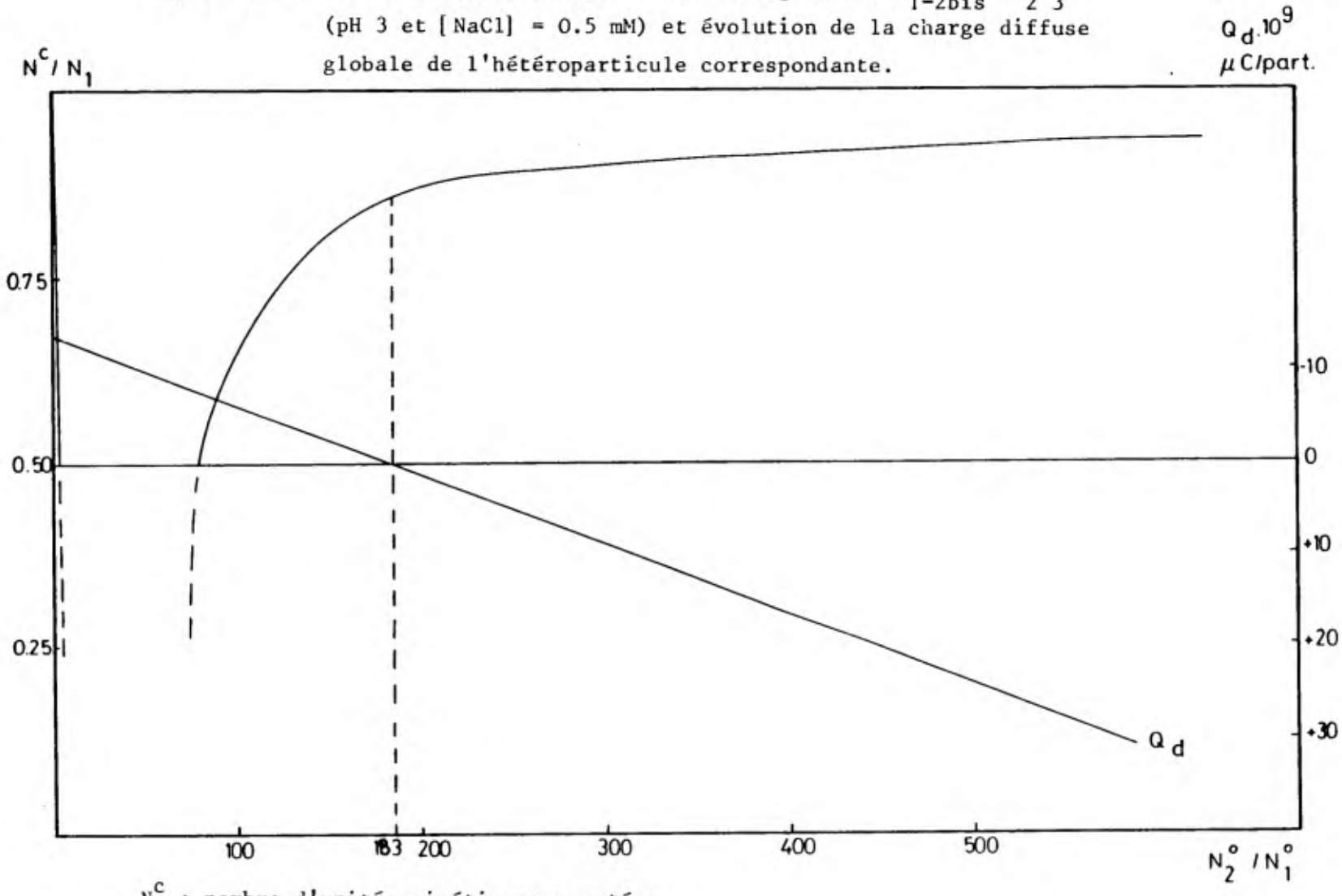
Système a_1 (nm)	a_2 (nm)	a_1/a_2	pH	Concentration en NaCl (mM)	N	N_2°/N_1° *
P_{1-2bis} (1)	Fe_2O_3 (2)	16.4	3	0.5	994	100
410	25					
P_{1-7bis} (1)	Al_2O_3 (2)	20	3	-	1400⊛	100
1050	52					
P_{1-7bis} (1)	SiO_2 (2)	70	4	-	17000⊛	500
1050	15					
P_{1-5bis} (1)	P^+C_1 (2)	5.44	3	-	135	40
925	170			10		50
P_{1-4bis} (1)	P^+F_1 (2)	3.6	3	-	69	8
775	215			10		13

⊛ résultat obtenu par extrapolation.

N est le nombre maximum, obtenu par calcul, de petites sphères pouvant recouvrir la sphère centrale.

N_2°/N_1° * valeur à partir de laquelle la seconde forme d'hétérosol stable commence à apparaître.

Figure IV,4 : Résultats expérimentaux d'hétérocoagulation P_{1-2bis}-Fe_2O_3 (pH 3 et [NaCl] = 0.5 mM) et évolution de la charge diffuse globale de l'hétéroparticule correspondante.



N^c : nombre d'unités cinétiques comptées

N_1° : nombre initial de particules de P_{1-2bis}

N_2° : nombre initial de particules de Fe_2O_3

Q_d : charge diffuse globale de l'hétéroparticule (ramenée à une particule de P_{1-2bis}).

Enfin, l'examen du tableau IV,3 montre également que les valeurs expérimentales $N_2^\circ/N_1^{\circ *}$ augmentent, pour un système donné, avec la concentration en électrolyte; ces observations suggèrent que l'augmentation de la concentration en électrolyte diminue, par compression des atmosphères ioniques, la portée des répulsions latérales existant entre les particules de même signe, augmentant ainsi le nombre de sites accessibles; ces observations ont également été effectuées par Vincent et coll (41).

La possibilité d'obtenir des hétéroparticules stables, constituées de grosses particules d'un signe donné couvertes de petites particules de signe opposé, ouvre des perspectives intéressantes notamment quant à la stabilisation d'un système colloïdal par un autre.

Enfin, de manière plus générale, un grand nombre de phénomènes de déposition peuvent être traités en termes d'hétérocoagulation, la surface de la grosse particule étant assimilé à un plan.

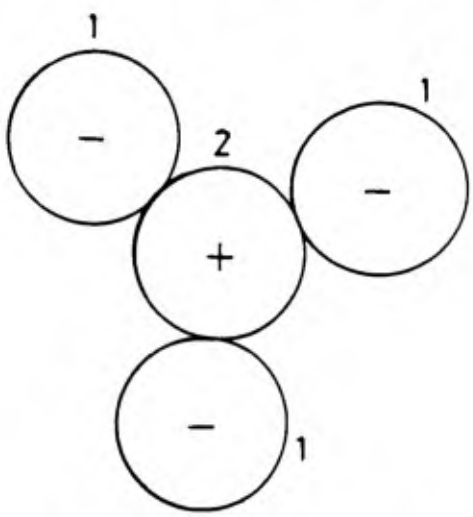
2) Cas où le rapport des rayons particulaires a_1/a_2 est voisin de 1.

Le système étudié dans cette zone est le couple $P_{1-7bis} - P^+A_5$ ($a_1/a_2 = 0.98$).

Lorsque l'on envisage un arrangement compact de particules sphériques de rayons identiques, on sait que l'on peut disposer douze premiers voisins autour d'une particule centrale (cf. Tableau I,1). Dans le cadre du problème de l'hétérocoagulation de particules de signe opposé et de rayon identique, on pouvait donc s'attendre à obtenir, suivant les populations respectives des particules en interaction, des hétéroparticules constituées d'une particule centrale d'un signe couverte au plus de douze particules de l'autre signe.
L'examen des résultats expérimentaux de l'hétérocoagulation du couple $P_{1-7bis} - P^+A_5$ nous montre que :

1°) Le fait de mettre en présence des particules 1 et 2 de rayon identique et de signe opposé conduit, dans le cas où les rapports N_2°/N_1° et N_1°/N_2° sont inférieurs à 0.250, à des résultats symétriques; en effet dans ces

zones les rapports N^c/N_1 et N^c/N_2 diminuent linéairement avec l'augmentation respective de N_2°/N_1° et de N_1°/N_2° .
Les coefficients angulaires des pentes sont égaux, aux erreurs expérimentales près et valent ~ -2.2 .
L'évolution très lente, après 100 minutes d'hétérocoagulation, des rapports N^c/N_1 et N^c/N_2 suggère que, dans cette région, bien que l'équilibre expérimental ne soit pas atteint, l'hétérosol finalement formé sera stable et donc constitué d'hétéroparticules bien structurées.
Le coefficient angulaire des deux droites envisagées suggère l'existence prépondérante d'une hétéroparticule de type quadruplet, une particule d'un signe étant entourée de trois particules du signe opposé :



En effet, imaginons par exemple, un hydrosol de polystyrène anionique contenant N_1 particules; lorsque le nombre de particules de polystyrène cationique N_2 ajouté est nul, le rapport N_2°/N_1° vaut 0 et le rapport N^c/N_1 vaut 1; ensuite, chaque fois que nous ajouterons une particule positive et que l'hétéroparticule de type 4 se formera, le compteur Coulter dénombrera deux unités cinétiques en moins et dès lors, le rapport N^c/N_1 diminuera linéairement, suivant une pente de - 2, avec l'augmentation du rapport N_2°/N_1°.
L'hétéroparticule de type 4 la plus symétrique, et donc la plus stable, est plane et l'on pourrait envisager l'approche, par l'un des deux côtés du plan, d'une quatrième particule de type 1.

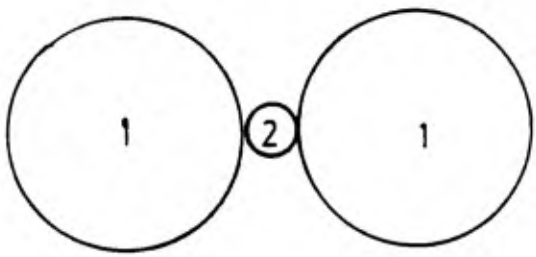
Expérimentalement, on observe que les coefficients angulaires des pentes N^c/N_1 et N^c/N_2 en fonction de N_2°/N_1° et N_1°/N_2° sont en valeur absolue supérieurs à 2 (tableau IV,1 ; Figure IV,2); il est donc probable qu'à cet instant, coexistent des hétéroparticules quadruplets décrites précédemment et un plus petit nombre d'hétéroparticules quintuplets tétraédriques constituées de quatre particules négatives entourant une particule positive. De plus, l'équilibre n'étant pas atteint, les particules quadruplets peuvent encore se transformer en quintuplets après un choc efficace avec une particule négative. Pour des raisons expérimentales déjà évoquées, nous n'avons pas pu explorer totalement la cinétique de cette étape.

2°) Nous avons montré précédemment l'influence que pouvait avoir la concentration en électrolyte, dans certaines conditions expérimentales, sur le taux de recouvrement d'une grosse particule par des particules plus petites ($a_1/a_2 \geqslant 3.6$).
Dans le cas du couple $P_{1\text{-}7bis}$ - P^+A_5 ($a_1/a_2 = 0.98$) la concentration en NaCl n'a pas, dans les limites considérées (de 0 à 10 mM), d'influence sur le nombre de particules de type 1 ou 2 que l'on peut disposer autour d'une particule de type 2 ou 1.
La concentration en électrolyte varie de 1 mM à 11 mM et dès lors $1/\kappa$, l'épaisseur de la double couche, passe de 10 nm à 3 nm; le rayon des particules étant supérieur à 1000 nm, on comprend que la concentration en électrolyte ne joue pas, dans ce cas, de rôle important sur la structure de l'hétéroparticule, les distances d'interaction étant petites par rapport au diamètre des particules.

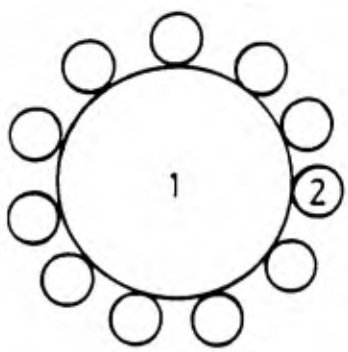
3°) Dans la zone où N_1°/N_2° et N_2°/N_1° sont compris entre 0.250 et 4, le nombre d'unités cinétiques diminue toujours au cours du temps et l'hétérosol observé est instable. La structure des hétéroparticules doit être fonction de la proportion des différentes particules mises en présence et sa complexité doit augmenter avec le temps.

III. ETUDE DE LA FORMATION DES HETEROPARTICULES EN TERMES D'ENERGIE D'INTERACTION

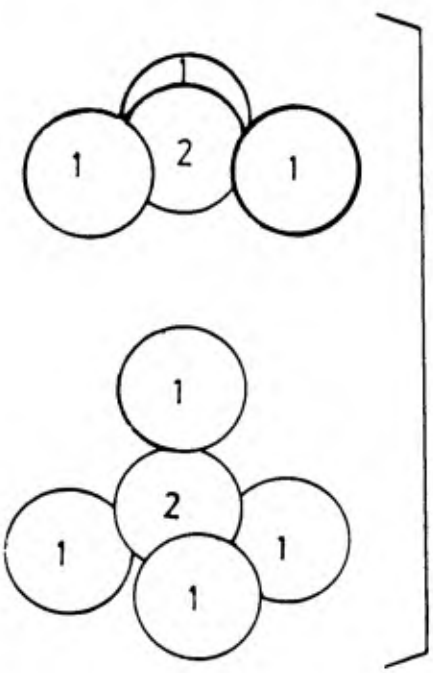
Les résultats obtenus lors des expériences d'hétérocoagulation (Tableau IV,1 et Figures IV,1 et 2) nous ont permis de décrire des hétéroparticules de structures définies par le rapport des rayons des particules en interaction et par la population respective de ces particules.
Pour rappel :



cas où $a_1/a_2 \geqslant 3.6$
et $N_2^\circ/N_1^\circ < 0.5$
(coupe médiane)



cas où $a_1/a_2 \geqslant 3.6$
$N_2^\circ \gg N_1^\circ$
(coupe médiane)



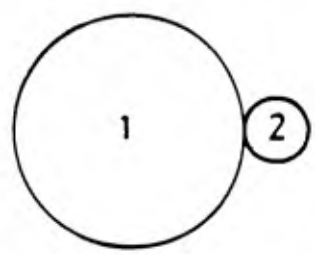
cas où $a_1 \simeq a_2$
$N_2^\circ/N_1^\circ < 0.250$
(perspective)

La stabilité de ces hétéroparticules, déjà évoquée précédemment, peut être étudiée en terme d'énergie d'interaction, toutefois, au préalable, il est utile d'introduire une nouvelle notion qui tient compte de l'orientation d'approche des particules ou hétéroparticules lors de leur hétérocoagulation.

1) Description d'un cône d'approche favorable à l'hétérocoagulation

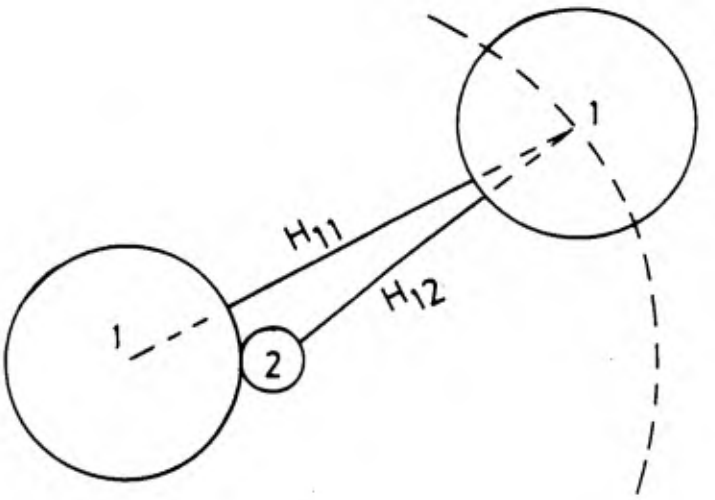
Imaginons un mélange d'hydrosols constitué de particules 1 et 2, de signe opposé, dont le rapport des rayons (a_1/a_2) est supérieur ou égal à 3.6 et dont le nombre de petites particules est largement inférieur au nombre de grosses particules.

Toutes les collisions entre les particules 1 et 2 vont donner naissance à une hétéroparticule doublet du type :

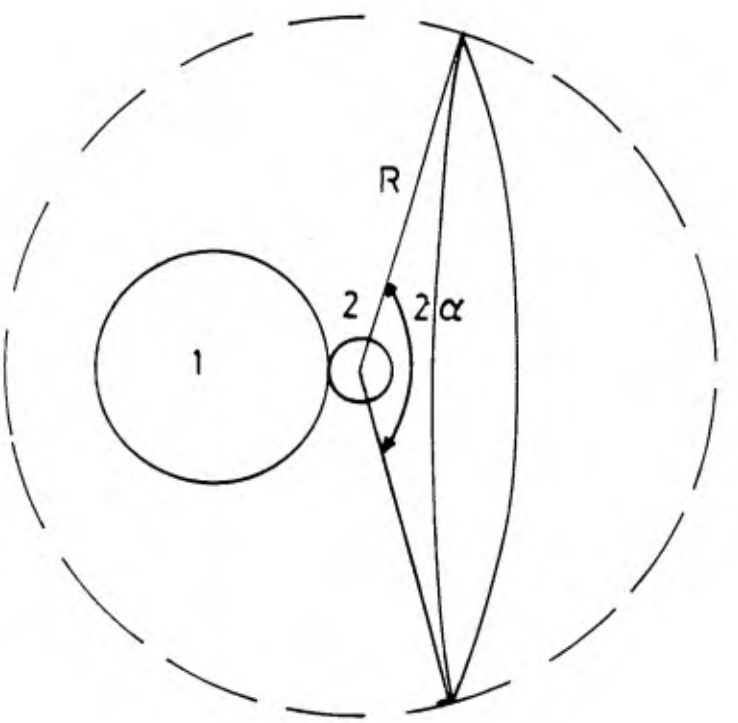


Après cette étape, pour que l'approche d'une deuxième particule 1 conduise à la formation de l'hétéroparticule triplet décrite précédemment, il faut que la ré pulsion entre la particule 1 libre et la particule 1 du doublet soit inférieure à l'attraction entre la particule 1 libre et la particule 2 du doublet.

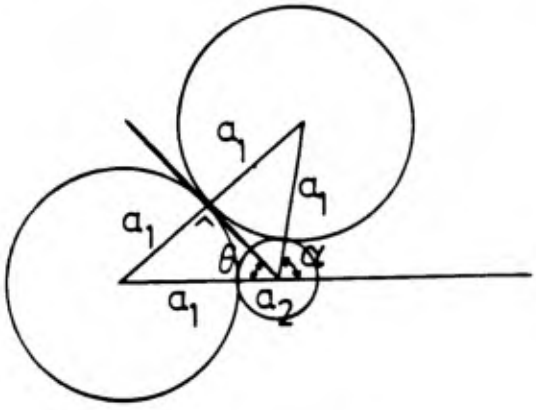
Nous pouvons faire l'hypothèse, à priori, que cette condition ne sera remplie que si la distance H_{12} qui sépare la particule 1 de la particule 2 en approche est inférieure ou égale à la distance qui sépare les deux particules 1, H_{11}, ces distances étant définies de surface à surface et suivant un axe reliant le centre des particules en interaction :



Dès lors il apparaît qu'il existe dans ces circonstances un cône d'approche favorable à l'hétérocoagulation entre l'hétéroparticule doublet 1-2 et la particule 1 libre.



Ce cône, caractérisé par un angle d'ouverture 2α, fonction du rapport a_1/a_2, intercepte, sur une sphère de rayon R centrée sur la particule 2, une calotte sphérique dont la surface peut être calculée à partir de α . La comparaison de cette surface avec la surface totale de la sphère pourra donc donner, si notre hypothèse est vérifiée, une information sur la proportion du nombre de chocs efficaces conduisant à la formation de l'hétéroparticule triplet. Ainsi, par exemple, pour le couple $P_{1-4bis} - P^+F_1$ (a_1 = 775 nm; a_2 = 215 nm et a_1/a_2 = 3.6)

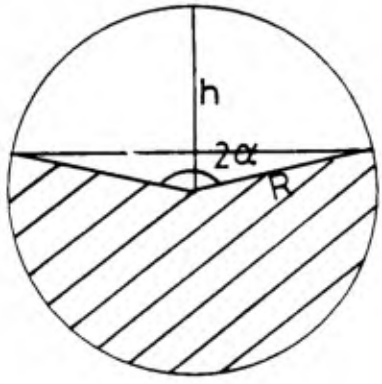


soit une section médiane dans la particule triplet jointif

$$\sin \Theta = \frac{a_1}{a_1+a_2}$$

$$\Theta = \text{arc sin } \frac{a_1}{a_1+a_2} = 51°.5$$

et $\alpha = 180° - 2\Theta = 77°$



Surface non hachurée = $2\pi Rh$

et $h = R - (R-h)$

avec $R-h = R \cos \frac{2\alpha}{2}$

donc $h = R(1-\cos\alpha) = xR$

dès lors le rapport $\frac{\text{Surface non hachurée}}{\text{Surface totale}} = \frac{2\pi R^2 x}{4\pi R^2} = \frac{x}{2}$

si α vaut 77°, x vaut 0.78 et la surface non hachurée représente 39 % de la surface totale.

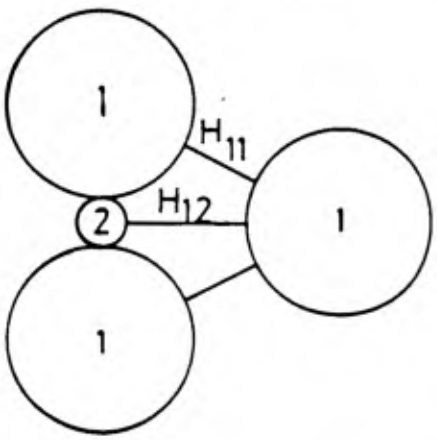
Le tableau IV,4 donne, pour chaque couple d'hydrosols étudié dans ce travail, la valeur de l'angle d'ouverture α du cône d'approche favorable et la surface de la calotte sphérique S (en pourcentage de la surface totale

TABLEAU IV,4

Couple	a_1 nm	a_2 nm	a_1/a_2	2α	S
$P_{1\text{-}2bis}$ (1) / Fe_2O_3 (2)	410	25	16.4	80°	12 %
$P_{1\text{-}7bis}$ (1) / Al_2O_3 (2)	1050	52	20	70°	9 %
$P_{1\text{-}7bis}$ (1) / SiO_2 (2)	1050	15	70	40°	3 %
$P_{1\text{-}5bis}$ (1) / P^+C_1 (2)	925	170	5.44	130°	29 %
$P_{1\text{-}4bis}$ (1) / P^+F_1 (2)	775	215	3.6	154°	39 %
$P_{1\text{-}7bis}$ (1) / P^+A_5 (2)	1050	1025	0.98	238°	74 %
P^+A_5 (1) / $P_{1\text{-}7bis}$ (2)	1025	1050	1.02	242°	76 %

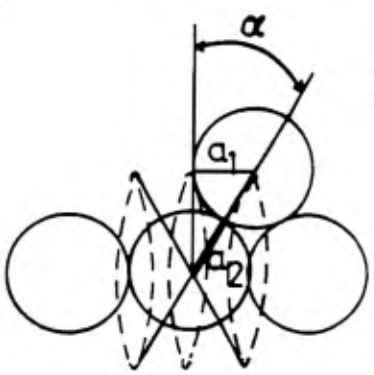
de la sphère de rayon R) qui donne donc, dans notre hypothèse, la proportion des chocs efficaces conduisant à l'hétérocoagulation.

L'examen du tableau IV,4 montre que, dans le cas du passage d'une hétéroparticule doublet à une hétéroparticule triplet, le rapport des rayons des particules en interaction a un effet important sur la valeur de l'angle d'ouverture du cône d'approche favorable et donc sur la surface relative de la calotte sphérique que ce cône intercepte. Supposons à présent, que l'hétéroparticule triplet est formée, et examinons la possibilité de décrire, dans cette configuration, un nouveau cône d'approche favorable :



$a_1/a_2 = 3.6$

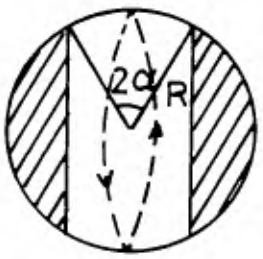
Nous voyons que dans les cas où le rapport de rayons a_1/a_2 est supérieur ou égal à 3.6, il est impossible d'observer un cône d'approche répondant à la condition $H_{12} \leqslant H_{11}$.
Expérimentalement nous avons également étudié la situation où a_1/a_2 est voisin de 1 (couple $P_{1\text{-}7bis}$ - P^+A_5). Dans ce cas, la condition peut être remplie et α peut être calculé :



$$\sin \alpha = \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

$$\alpha = \text{arc sin} \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

si a_1 = 1050 nm et a_2 = 1025 nm $\alpha = 30°39$ et la surface relative interceptée par le cône de révolution d'approche favorable est donnée par :



Surface non hachurée / Surface totale =

$$2\alpha \; R \; . \; 2\pi R \; / \; 4\pi R^2$$

(α étant exprimé en radians)
pour le couple $P_{1\text{-}7bis}$ - P^+A_5 ce rapport vaut donc 53 %.

De manière générale, chaque fois que l'on étudie l'approche d'une particule isolée, de type 1, vers une hétéroparticule constituée d'une particule centrale de type 2 recouverte d'une ou de plusieurs particules de type 1 (les particules 1 et 2 étant de signe opposé), on peut envisager l'existence d'une orientation d'approche favorable qui permettra à la particule 1 d'être finalement tangente à la particule 2.

Cette méthode a été utilisée pour l'étude, en termes d'énergie d'intéraction, de la formation des hétéroparticules structurées.

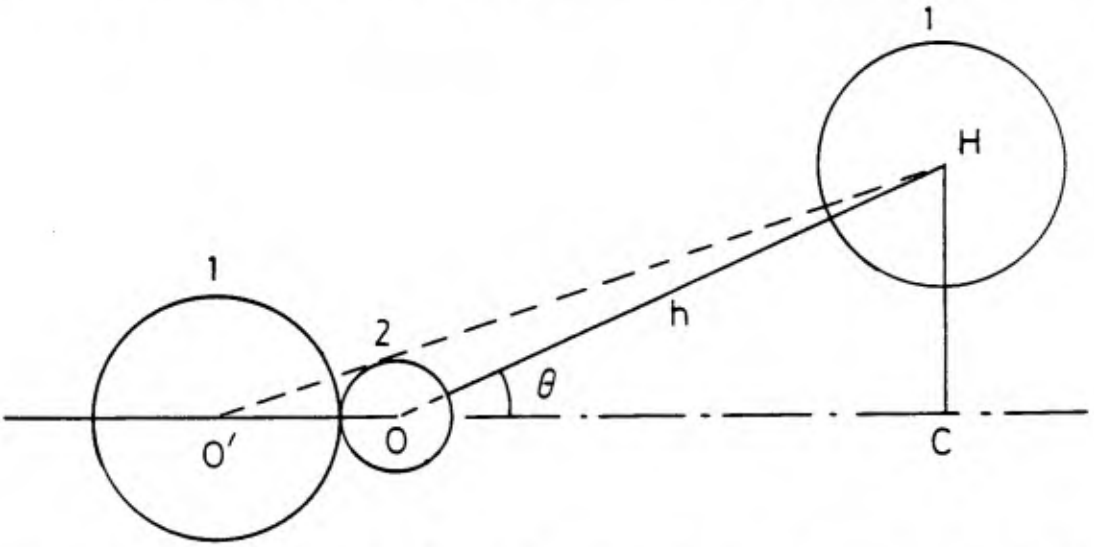
2) Calcul des énergies d'interaction

Grâce à la connaissance des potentiels électrocinétiques des particules colloïdales dans les conditions expérimentales de l'hétérocoagulation, il a été possible de calculer les énergies d'interaction lors de la formation des hétéroparticules.

Dans ce but, nous avons utilisé les équations d'énergie de répulsion électrostatique de Hogg, Healy et Fuerstenau (Eq.I.13) et d'attraction de London-Van der Waals (Eq.I.18) décrites au chapitre I. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la formation des hétéroparticules triplets, quadruplets et quintuplets décrites en détail précédemment. Tous les calculs ont été réalisés sur l'ordinateur Hewlett-Packard de type PC Vectra du laboratoire.

a) Formation de l'hétéroparticule triplet

Le principe du calcul des énergies d'interaction existant lors de la formation de l'hétéroparticule triplet linéaire (les particules 1 et 2 étant de signe opposé) peut être décrit en se référant au schéma suivant :



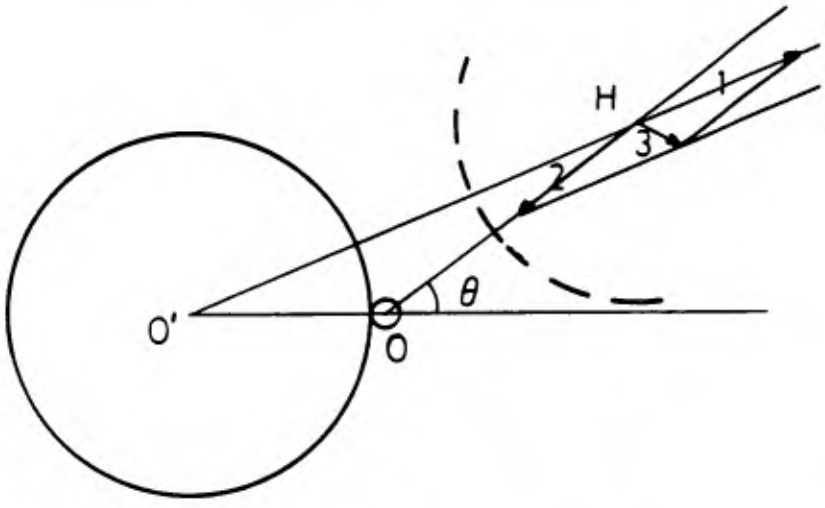
La distance O'H est calculée en fonction de la distance OH et de l'angle Θ imposés; Θ sera l'angle réel d'approche par rapport à la particule centrale donc il sera toujours compris entre 0 et α ; a vaut $a_1 + a_2$

On peut montrer que $O'H = \sqrt{h^2 + a^2 + 2ah \cos \Theta}$

En pratique, les calculs sont effectués en termes de forces d'intéraction orientées suivant la direction reliant les centres des particules en interaction (OH, O'H); pour obtenir l'expression des forces, nous avons dérivé les énergies d'interaction par rapport à la distance de séparation des particules. Ensuite, pour pouvoir sommer les effets, les forces ont été projetées sur l'axe OH, et enfin, le profil énergie-distance a été obtenu en intégrant la force d'interaction résultante en fonction de la distance séparant la particule en approche et la particule centrale.

Ce principe de calcul a été appliqué systématiquement pour l'obtention des énergies d'interaction existant lors de la formation des hétéroparticules.

La figure IV,5 fournit le profil de l'énergie d'interaction (exprimée en kT) ainsi obtenu en fonction de la distance interparticulaire (exprimée en Angstroem) suivant un angle d'approche défini, pour l'hétérocoagulation du couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3. Signalons que chaque solution est valable pour toutes les directions d'approche d'angle θ constituant les génératrices d'un cône d'ouverture 2θ inscrit dans le cône limite d'ouverture 2α . Les potentiels électrocinétiques à pH 5 et à concentration en NaCl égale à 0.5 mM valent respectivement + 64 mV pour la particule centrale (Fe_2O_3) et - 92 mV pour la particule périphérique (P_{1-2bis}) ; les indices 1,2 et 3 se rapportent aux angles d'approche θ = 0°, 37° et 39°, c'est-à-dire respectivement au centre et au voisinage de la limite du cône d'approche favorable décrit précédemment (rappel α = 40°). Il apparaît que l'énergie d'interaction est attractive au centre du cône et répulsive sur les bords. Toutefois, l'examen du schéma suivant, nous montre que la force de répulsion



1. Force de répulsion
2. Force d'attraction
3. Force résultante.

résultante au voisinage de l'angle limite guide la particule vers le centre du cône où l'énergie d'interaction est attractive; il y a donc toujours formation de l'hétéroparticule triplet lorsque la particule isolée est dans le cône d'approche favorable à l'hétérocoagulation. De manière générale, lors de l'étude de la formation de l'hétéroparticule triplet, pour tous les couples étudiés et dans toutes les conditions expérimentales d'hétérocoagulation envisagées, nous avons observé un profil d'énergie d'interaction conduisant à l'attraction de la troisième particule exclusivement dans le cône d'approche favorable.

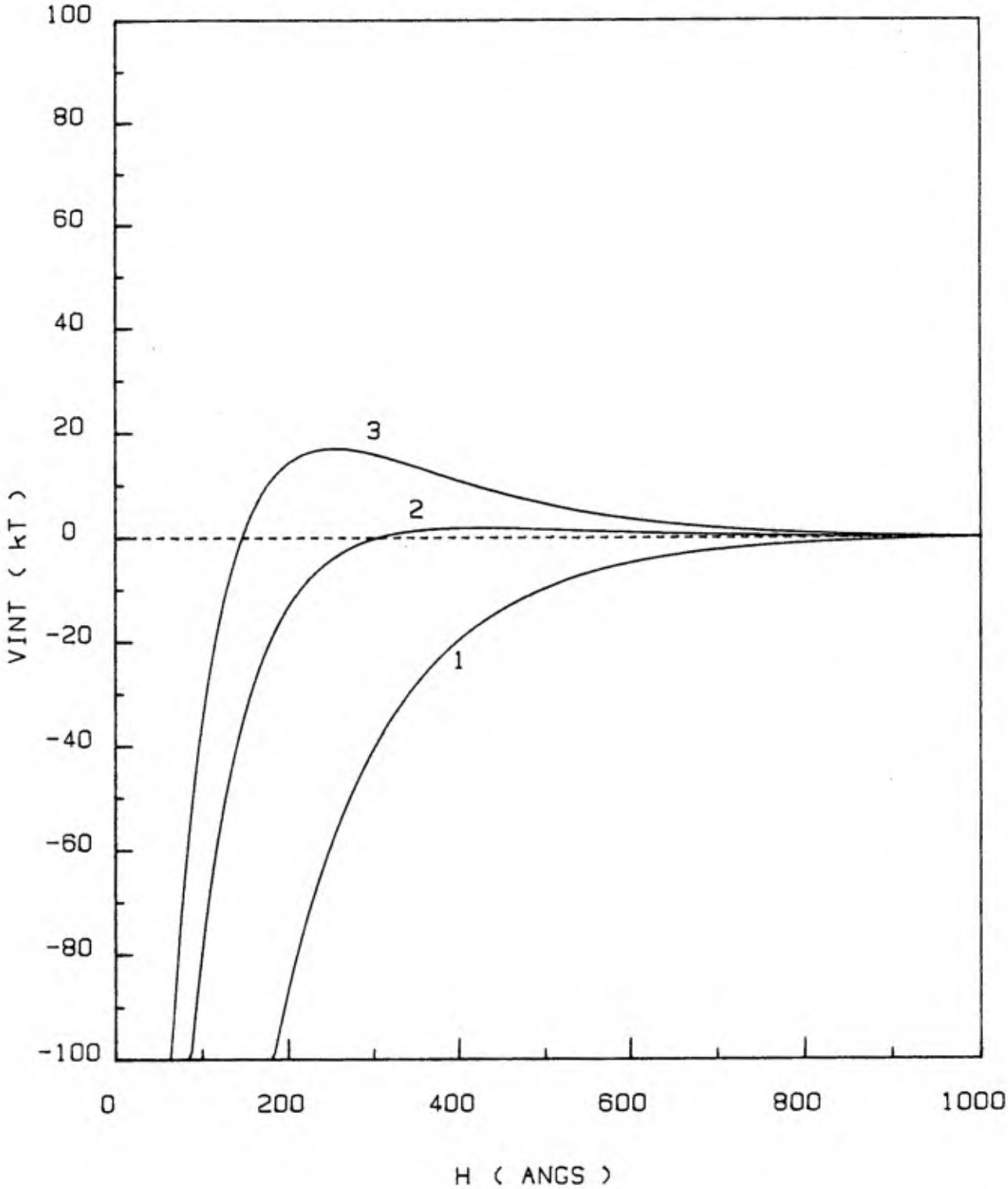


Figure IV,5

FD

Couple P_{1-2bis} -Fe_2O_3 : formation de l'hétéroparticule triplet (pH 3, [NaCl] = 0.5 mM), profil de l'énergie d'interaction (kT) en fonction de la distance inter-particulaire (H) suivant un angle d'approche θ = 0° (1), θ = 37° (2) et θ = 39° (3) (α valant 40°)

Potentiels électrocinétiques : P_{1-2bis} = - 92 mV

Fe_2O_3 = + 64 mV.

Cette conclusion remarquable explique la formation systématique de ce type d'hétéroparticule lors de l'hétérocoagulation entre deux hydrosols de type 1 et 2 de signe opposé, ayant un rapport de rayons a_1/a_2 inférieur ou égal à 3.6, dans la région où N_2°/N_1° est inférieur à 0.5.

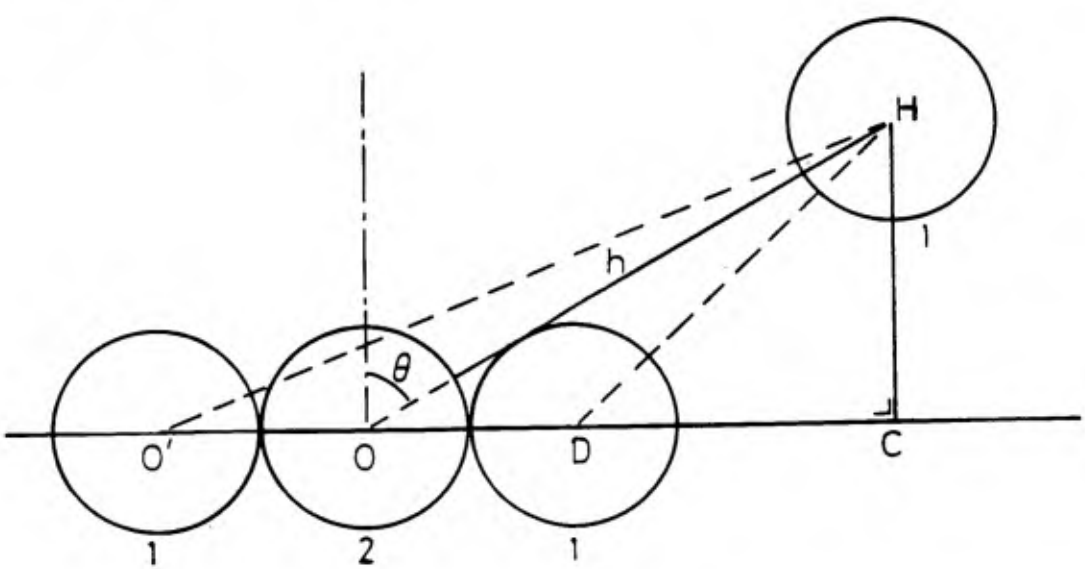
La stabilité de cette hétéroparticule, dans cette gamme de rapport de rayons, est due au fait, comme nous l'avons montré au paragraphe 1, qu'il n'existe pas de cône d'approche favorable (force d'interaction à résultante attractive) à l'hétérocoagulation entre une grosse particule isolée et le triplet existant.

Toutefois, si le rapport des rayons a_1/a_2 augmente, il est possible d'imaginer la formation d'une hétéroparticule quadruplet.

b) Formation de l'hétéroparticule quadruplet

La formation de ce type d'hétéroparticule plane a été observée expérimentalement lors du mélange de deux hydrosols 1 et 2 (de signe opposé) ayant un rapport de rayon a_1/a_2 voisin de 1 et pour un rapport de population N_1°/N_2° ou N_2°/N_1° inférieur à 0.250.

Le principe du calcul des énergies d'interaction est identique à celui employé dans le cas du triplet, les distances d'interaction étant décrites sur le schéma suivant :



OH(h) et Θ sont imposés, a vaut $a_1 + a_2$, on peut montrer que

$$DH = \sqrt{h^2 + a^2 - 2\,ah \cos(\pi/2-\Theta)} \text{ et } O'H = \sqrt{h^2 + a^2 + 2ah \cos(\pi/2-\Theta)}.$$

La figure IV,6 montre le profil d'énergie d'interaction existant entre une hétéroparticule triplet (1-2-1) et une particule libre 1, suivant un angle d'approche défini, dans le cas du couple $P_{1-7bis} - P^+A_5$. L'hétérocoagulation se fait à pH 3 et à concentration nulle en NaCl, la particule centrale (P^+A_5) a un potentiel électrocinétique de + 41 mV et les particules périphériques un potentiel de - 48 mV; les indices 1, 2 et 3 représentent des angles d'approche (Θ) valant respectivement 0°, 28° et 29°. Si l'on se souvient que l'angle d'ouverture du cône d'approche favorable vaut α = 30°.39, on se trouve donc au centre et à la limite de celui-ci.

Les résultats obtenus suggèrent que l'on a bien formation de l'hétéroparticule quadruplet dans toute la zone d'approche favorable définie précédemment; en effet, tout comme pour la formation de l'hétéroparticule triplet, les répulsions qui apparaissent sur les bords extrêmes de cette zone guident la particule libre dans la zone centrale où se produit l'attraction. Ces conclusions peuvent être généralisées à l'ensemble des expériences réalisées avec le couple $P_{1-7bis} - P^+A_5$ que l'on soit dans la région où N_2°/N_1° est inférieur à 0.250 ou dans la région où N_1°/N_2° est inférieur à 0.250.

Il reste à montrer que dans ces régions, il est également possible, comme nous l'avons observé expérimentalement, de former des hétéroparticules quintuplets.

c) Formation de l'hétéroparticule quintuplet

Le principe de calcul de l'énergie d'interaction étant déjà décrit, il reste à définir les distances d'interaction, les conditions expérimentales étant identiques à celles de la formation de l'hétéroparticule quadruplet plane.

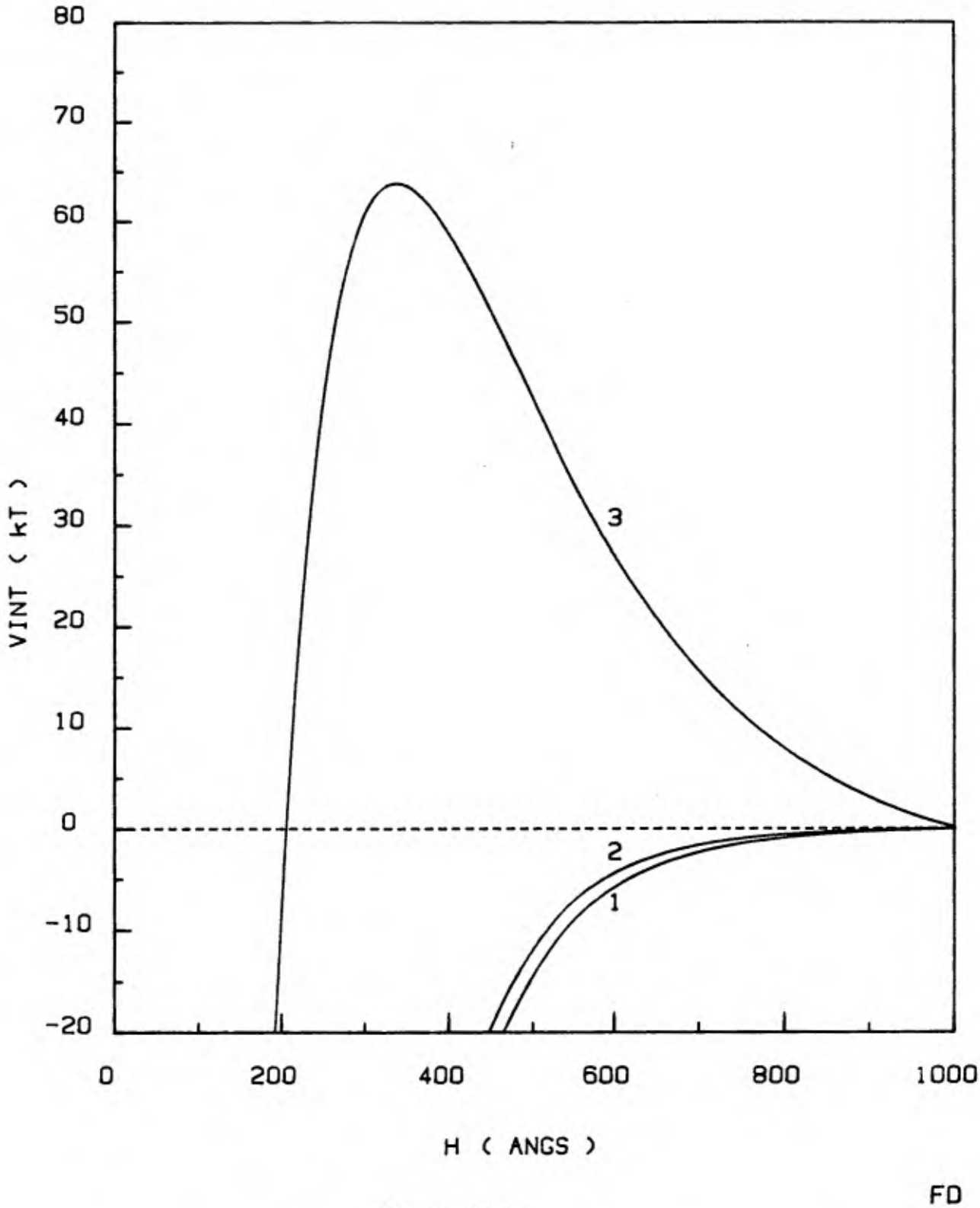
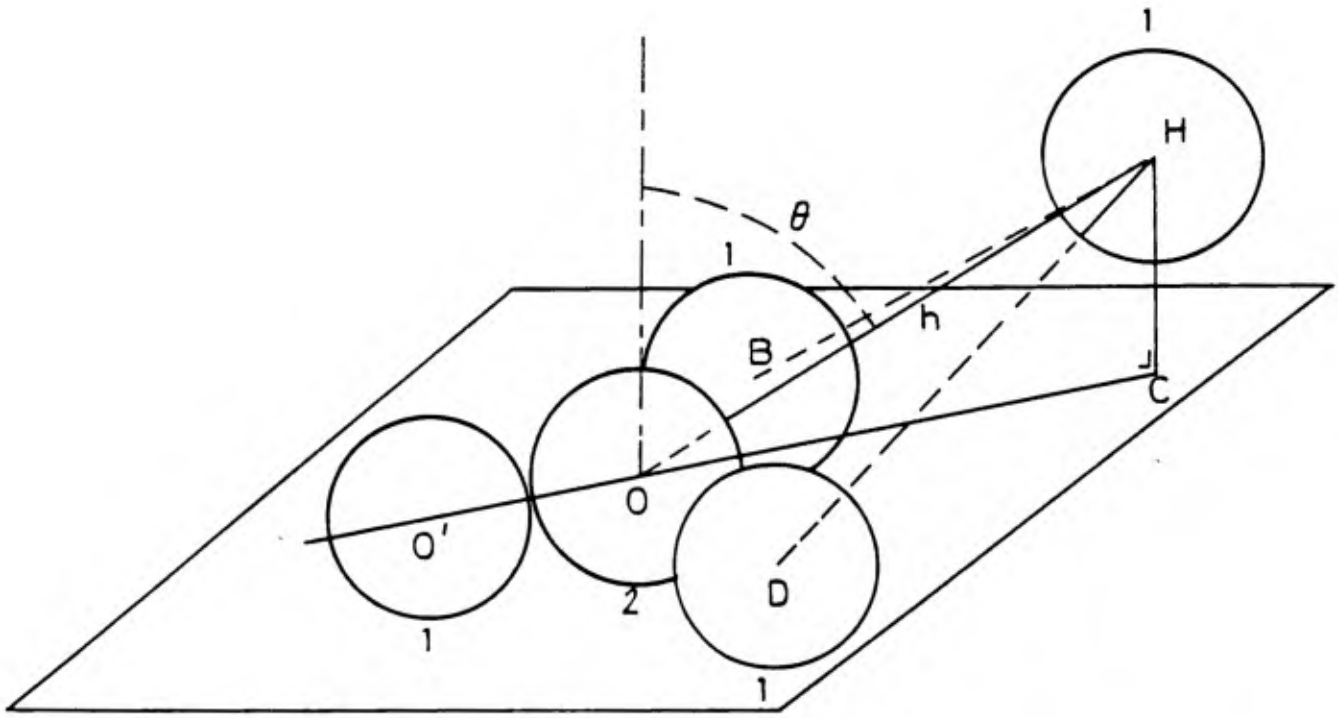


Figure IV,6

Couple P_{1-7bis}-$P^{+}A_5$: formation de l'hétéroparticule quadruplet (pH 3, [NaCl] = 0 mM), profil de l'énergie d'interaction (kT) en fonction de la distance interparticulaire (H) suivant un angle d'approche $\Theta = 0°$(1), $\Theta = 28°$ (2) et $\Theta = 29°$ (3) (α valant 30°)

Potentiels électrocinétiques : P_{1-7bis} = - 48 mV

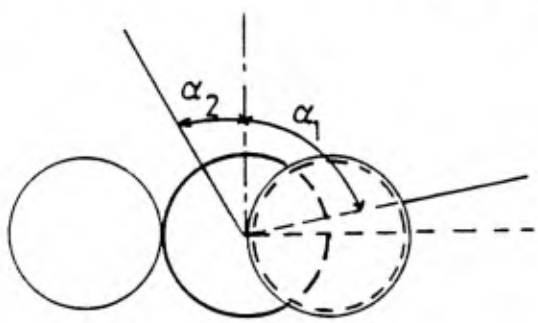
$P^{+}A_5$: + 41 mV

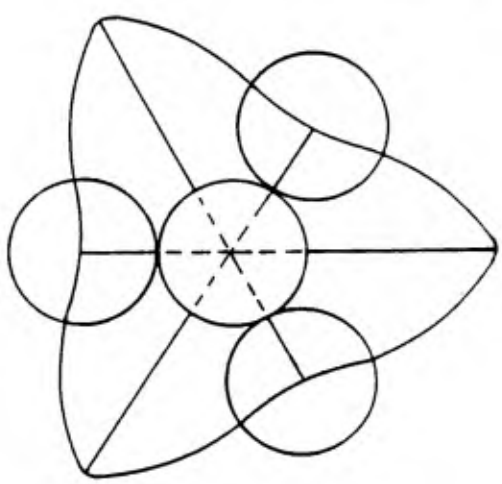


OH (h) et Θ sont imposés, a vaut $a_1 + a_2$ et HB = HD; on peut montrer, suivant le raisonnement de la formation de l'hétéroparticule triplet que

$OH' = \sqrt{a^2 + h^2 + 2\,ah\cos(\pi/2-\Theta)}$ et $HD = \sqrt{h^2 + a^2 - 2\,ah\cos(\pi/2-\Theta)}\sin 30°$.

L'angle d'approche maximum va de $\alpha_1 = 78°$ à $\alpha_2 = 30°$, angles auxquels correspondent des directions d'approche Θ_1 et Θ_2, et définit, de part et d'autre de la particule quadruplet plane, un cône déformé d'approche favorable de 60° d'ouverture minimale et de 108° d'ouverture maximale . Ces deux cônes interceptent globalement sur une sphère centrée sur la particule centrale un peu moins de 40 % de la surface totale.





Les profils d'énergie d'interaction existant entre la particule centrale (P^+A_5) du quadruplet et la particule libre (P_{1-7bis}) sont décrits à la figure IV,7. L'hétérocoagulation étant effectuée à pH 3 et concentration nulle en NaCl, les potentiels électrocinétiques valent + 41 mV pour la particule centrale et - 48 mV pour les particules périphériques; les courbes 1, 2, 3, et 4 représentent des valeurs de θ_1 respectivement égales à 77°, 75°, 73° et 0° alors que les courbes 5 et 6 représentent les valeurs de θ_2 égales à 28° et 29°.

On observe des profils d'énergie d'attraction dans une zone importante du cône d'approche favorable et un profil d'énergie répulsif aux angles extrêmes d'approche autorisée. Toutefois, comme dans les cas précédents,la répulsion, qui est ici plus importante aux grands angles, à cause de la présence de deux particules de même signe dans cette zone, est orientée vers le centre du cône d'approche favorable et donc guide la particule en approche vers des zones où l'énergie d'interaction est attractive.

Ces conclusions peuvent être étendues à toutes les expériences réalisées avec le couple P_{1-7bis} - P^+A_5 pour autant que les rapports N_2°/N_1° ou N_1°/N_2° soient inférieurs à 0.250.

d) Repeptisation des hétéroparticules

Le phénomène de repeptisation correspond à la désagrégation des hétéroparticules en leurs constituants de départ. On peut donc s'attendre à ce que la durée du phénomène soit du même ordre de grandeur que le temps que mettrait une particule pour parcourir une distance égale à la distance interparticulaire moyenne existant dans l'hydrosol stable.

Chandresekhar (66) a montré que celle-ci est égale à :

$$\bar{x} = \frac{0.5}{\sqrt[3]{n}}$$

où n est le nombre de particule par unité de volume.
Le temps moyen pourra être aisément calculé grâce à l'équation d'Einstein

$$\bar{x}^2 = 2\,Dt$$

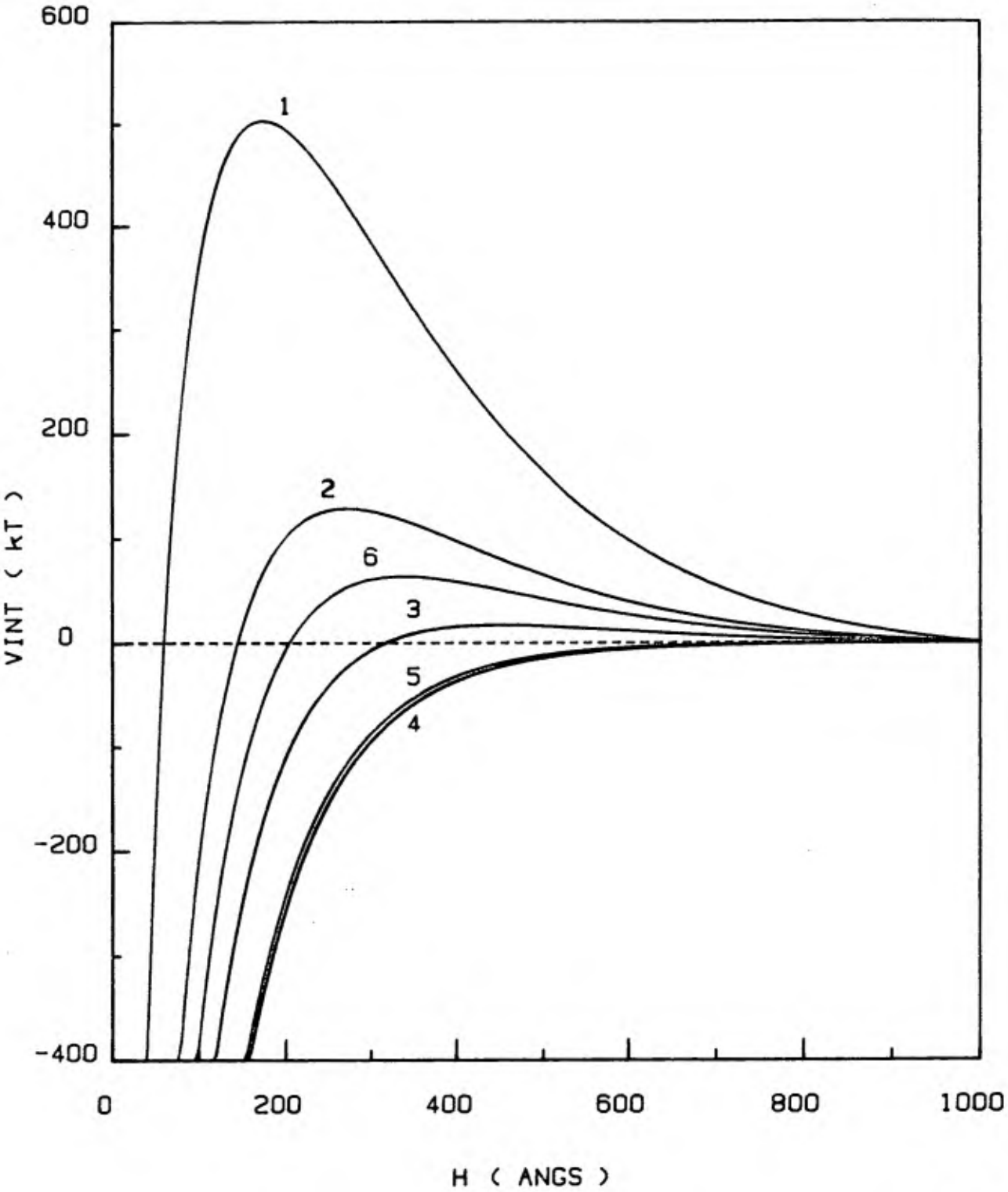


Figure IV,7

Couple P_{1-7bis}-P^+A_5 : formation de l'hétéroparticule quintuplet (pH 3, [NaCl] = 0 mM), profil de l'énergie d'interaction (kT) en fonction de la distance interparticulaire (H) suivant un angle d'approche θ_1 = 0° (4), θ_1 = 73°(3) θ_1 = 75°(2) et θ_1 = 77°(1) ou θ_2 = 28°(5) et θ_2 = 29°(6) (α_1 valant 78° et α_2 valant 30°).

Potentiels électrocinétiques : P_{1-7bis} = - 48 mV

P^+A_5 = + 41 mV.

Dans le cas des suspensions étudiées dans ce travail, ce calcul montre que si la particule se déplaçait selon un mécanisme de diffusion libre, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de repeptisation ne devrait pas dépasser une seconde; or on constate expérimentalement (Tableau IV,2) qu'il varie entre 500 et 5000 secondes selon les systèmes. On peut donc en conclure qu'au cours du processus de séparation, les particules doivent franchir une barrière de potentiel dont la hauteur dépend du système étudié, celle-ci devant être d'autant plus élevée que le temps de repeptisation est grand.

A titre d'exemple nous avons calculé deux profils de l'énergie d'interaction interparticulaire dans les conditions de pH et de concentration en électrolyte imposées lors de la repeptisation. Les courbes 1 et 2 de la figure IV, 8 correspondent au couple $P_{1\text{-}7bis}$ - $P^{+}A_5$ à pH 11 à une concentration nulle et égale à 10 mM de NaCl respectivement. On constate l'existence de barrières de potentiel extrêmement importantes ($\sim$ 10000 kT et $\sim$ 3500 kT), ce qui explique la stabilité des mélanges d'hydrosols à ce pH. Le maximum de cette barrière se situe à environ 3 Å de la surface; aux distances plus petites, l'énergie diminue d'une manière extrêmement importante, ce phénomène est essentiellement dû à la variation en 1/H des énergies de London-Van der Waals aux petites distances.

On peut donc en conclure que dans l'hétéroparticule, la distance entre les surfaces des différents partenaires doit être de peu inférieure à 3 Å ; en effet, si elle était de l'ordre de 1 Å par exemple, la hauteur de la barrière vue par la particule (quelques centaines ou milliers de kT) serait telle que toute repeptisation serait impossible.

Expérimentalement, on constate que toutes les unités cinétiques stables, formées lorsque le rapport des populations entre les petites et les grosses particules individuelles est inférieur à 0.25, repeptisent entièrement; cependant le temps nécessaire pour que la réaction soit complète est notablement plus élevé quand les particules constituant l'hétéroparticule sont de dimensions voisines que lorsque leurs rayons sont très différents. Si on admet en première approximation que la distance d'équilibre dans l'hétéroparticule

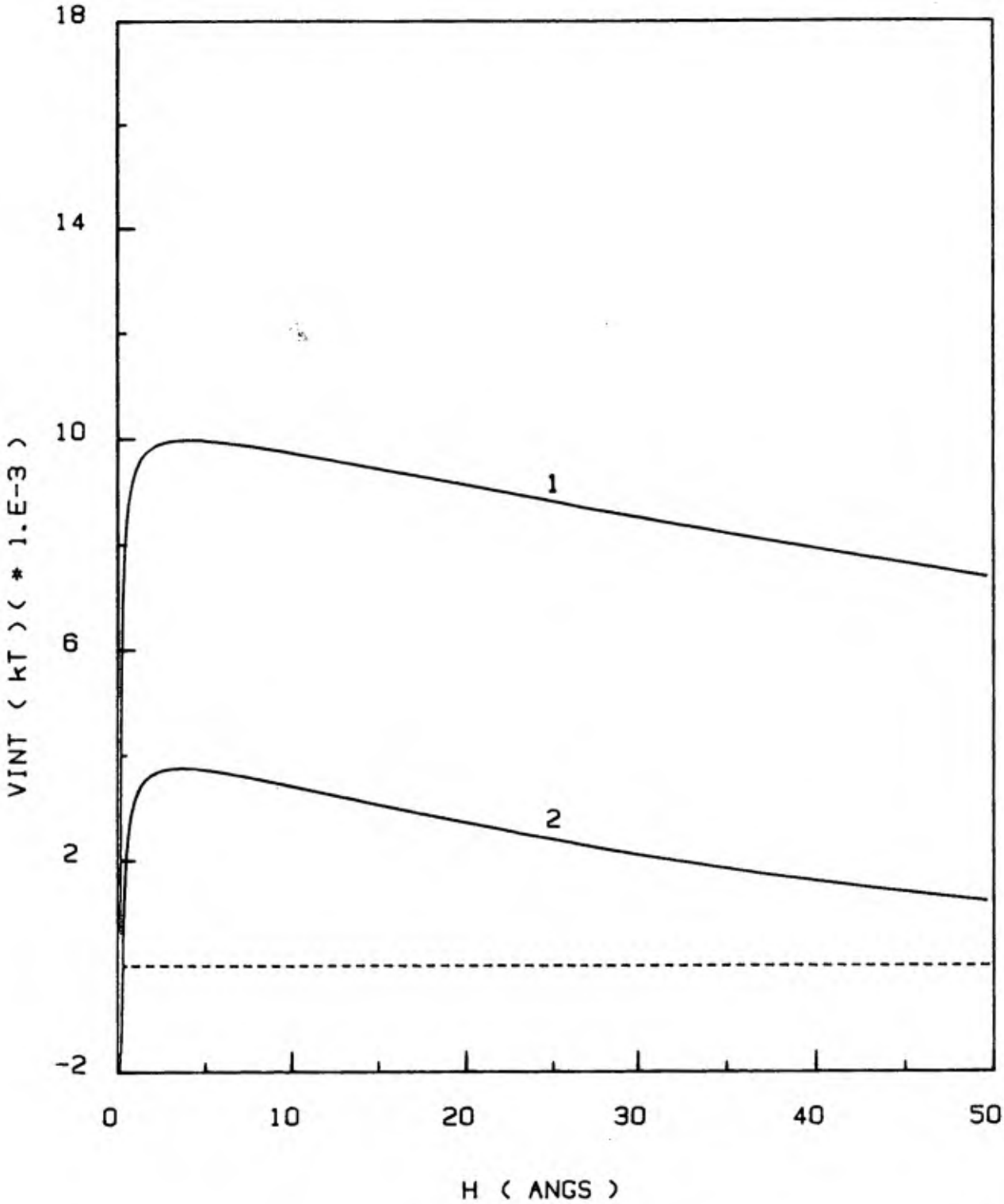


Figure IV,8

Couple P_{1-7bis}-$P^{+}A_5$: repeptisation de l'hétéroparticule quintuplet (pH 11) profil de l'énergie d'interaction (kT) en fonction de la distance interparticulaire à [NaCl] = 0 mM (1) et 10 mM (2)

Potentiels électrocinétiques P_{1-7bis} = -117 mV ([NaCl] = 0 mM)
- 70 mV ([NaCl] = 10 mM)

$P^{+}A_5$ = -123 mV ([NaCl] = 0 mM)
- 83 mV ([NaCl] = 10 mM)

stable est la même pour chaque système étudié, on en déduit que la hauteur de la barrière est plus élevée lorsque les rayons particulaires sont voisins et grands. Ainsi, en choisissant une même distance interparticulaire pour tous les couples de particules, l'équation de Hogg, Healy et Fuerstenau (équation I,13) montre que l'énergie électrostatique est proportionnelle au facteur

$$\frac{a_1 a_2}{a_1+a_2} \cdot (\psi_1+\psi_2)^2.$$

Au tableau IV,5, on a comparé le temps de repeptisation au facteur

$$\frac{a_1 a_2}{a_1+a_2} \cdot (\psi_1+\psi_2)^2$$

Le parallèlisme observé entre ces deux paramètres est en accord avec l'hypothèse précitée. Cependant, une analyse plus fine des résultats nous semble impossible car elle nécessiterait la connaissance précise des données cinétiques de repeptisation dans un domaine inaccessible expérimentalement, du moins à l'aide de la technique utilisée dans ce travail.

D'autre part, le taux de repeptisation des hétéroparticules non structurées et instables dépend fortement du rapport des rayons des particules en présence; en effet, ce taux de repeptisation va de 1 % pour le couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3 (a_1/a_2 = 16.4) à 55 % pour le couple P_{1-7bis} - P^+A_5 (a_1/a_2 = 0.98). Cette différence peut s'expliquer de la manière suivante : lorsque des particules négatives sont liées entre elles par des particules positives beaucoup plus petites, on peut concevoir que certaines particules négatives sont très proches les unes des autres et subissent une forte attraction de London - Van der Waals et que la complexité de l'agglomérat favorise les courtes distances d'interaction , ce qui empêcherait la repeptisation.

Schématiquement : a_1/a_2 = 16

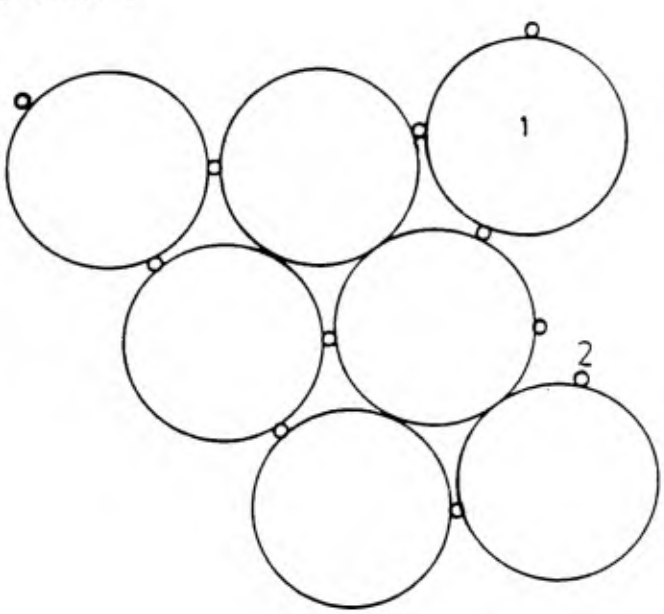
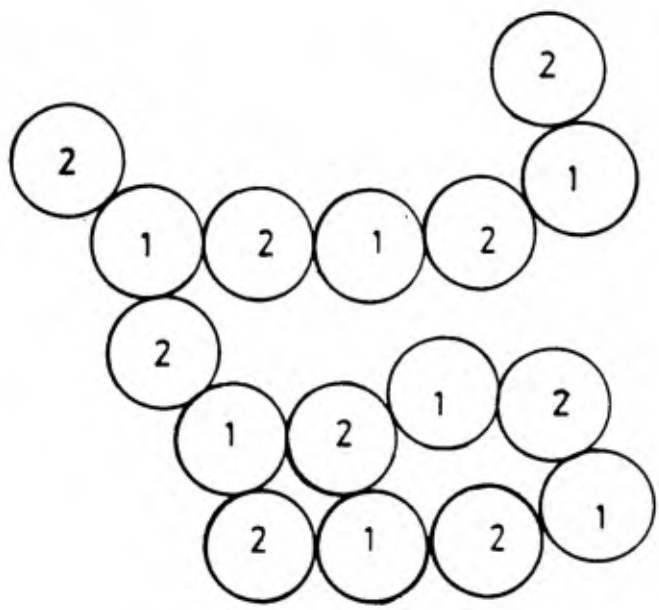


TABLEAU IV, 5

Système	$\frac{a_1 a_2}{a_1+a_2} \cdot (\psi_1+\psi_2)^2$	$t_{réaction}$ (sec)
$P_{1\text{-}2bis} - Fe_2O_3$	85	< 600
$P_{1\text{-}5bis} - P^+C_1$	645	∿ 600
$P_{1\text{-}4bis} - P^+F_1$	890	∿ 600
$P_{1\text{-}7bis} - P^+A_5$	2864	∿ 5400

Par contre si les particules positives ont un diamètre voisin des particules négatives, les agglomérats seront plus aérés et la repeptisation probablement plus aisée.

Schématiquement :



e) Conclusions

L'examen du calcul des énergies d'interaction existant au sein des hétéroparticules lors de l'hétérocoagulation entre deux hydrosols usuels permet de tirer une conclusion extrêmement générale.

Lorsque l'on envisage la formation d'une hétéroparticule constituée d'une particule centrale d'un signe, recouverte de particules périphériques du signe opposé, le profil d'énergie d'interaction permettra l'adsorption sur la particule centrale d'une nouvelle particule périphérique pour autant que celle-ci dispose d'un espace géométrique suffisant.

L'hétéroparticule sera stable pour autant qu'elle ne puisse plus adsorber une nouvelle particule périphérique.

Cette conclusion explique notamment les absences d'effets expérimentaux importants de la concentration en électrolyte, du pH ou du rapport de rayons sur la formation de l'hétéroparticule triplet dans les cas où a_1/a_2 est inférieur ou égal à 3.6 (tableau IV,1).

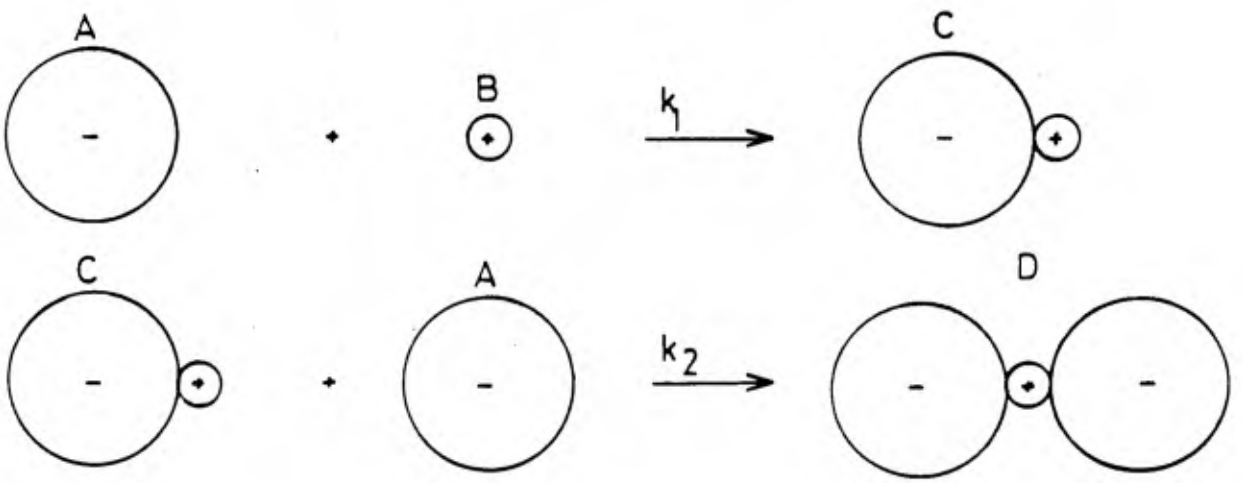
De plus, pour observer la repeptisation de ces hétéroparticules, il suffit que les potentiels de surface soient de même signe tandis que dans le cas de la repeptisation des hétéroparticules complexes et instables, cette condition, toujours nécessaire, n'est plus suffisante; il semble en effet que le rapport des rayons a_1/a_2 a une influence prépondérante sur le taux de repeptisation des agglomérats (Tableau IV,2).

IV. ASPECT CINETIQUE DE L'HETEROCOAGULATION

Nous avons jusqu'à présent montré l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la structure, la formation, la stabilité et la réversibilité des hétéroparticules; pour terminer, nous nous proposons d'examiner l'aspect cinétique de l'hétérocoagulation.

1) Cinétique de formation des hétéroparticules stables

Il est possible d'analyser, au point de vue cinétique, l'importance relative des étapes successives qui conduisent aux hétéroparticules finales; ainsi, par exemple, la formation de l'hétéroparticule triplet se fait en deux étapes : la première, inaccessible à l'expérience, correspond à la rencontre de deux particules de signe opposé; la seconde, qui, elle, peut être étudiée expérimentalement, résulte de la collision entre l'hétéroparticule formée lors de la première étape et d'une grosse particule négative primaire :



Le système d'équations décrivant les deux étapes de formation de l'hétéroparticule peut s'écrire

$$\frac{d[A]}{dt} = - k_1[A][B] - k_2[A][C] \qquad \text{IV, 1}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = - k_1[A][B] \qquad \text{IV, 2}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[A][C] \qquad \text{IV, 3}$$

Malgré son apparente simplicité, ce système d'équations ne possède pas de solution analytique; cependant, si la constante cinétique k_1 de la première réaction est beaucoup plus grande que k_2, celle de la seconde ($k_1/k_2 > 10$), on peut considérer que la première étape est pratiquement terminée avant que les effets de la seconde ne commencent à se manifester. Il en résulte, en accord avec le traitement de Frost et Pearson, que ces deux étapes peuvent être traitées séparément (66). Le même type de séparation est également possible dans la situation inverse ($k_2 >> k_1$), cependant nous ne nous y arrêterons pas car elle ne présente pas d'intérêt dans ce travail.

Supposons, en première approximation, que nous nous trouvons dans le domaine de coagulation rapide qui, rappelons-le, correspond aux conditions suivantes : l'énergie d'interaction est nulle quand la distance interparticulaire H_o est supérieure à 0 et elle vaut $-\infty$ quand H_o est égal à 0. Dès lors, les constantes k_1 et k_2 calculées dans le modèle de Smoluchowski (3) s'écrivent :

$$k_1 = 4\pi \; D_{AB} \; R_{AB} \qquad \text{IV,4}$$

$$k_2 = 4\pi \; D_{AC} \; R_{AC} \qquad \text{IV,5}$$

où $D_{AB} = D_A + D_B = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{a_A} + \frac{1}{a_B}\right)$ la somme des coefficients de diffusion des particules A et B

et $R_{AB} = a_A + a_B$ la somme des rayons respectifs des particules A et B.

Si on admet que la très petite particule B adhérant à la surface de la grosse particule A ne modifie pas d'une manière appréciable le coefficient de diffusion de celle-ci ($D_{AC} \simeq D_{AA}$), alors le rapport des constantes cinétiques est donné par

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{D_{AB} \; R_{AB}}{D_{AA} \; R_{AA}} \qquad \text{IV,6}$$

Cependant, l'équation IV,6 n'est valable que si toutes les collisions conduisent à la coagulation et nous avons montré précédemment que, au cours de la seconde étape, seules les particules pour lesquelles l'approche se fait dans l'angle solide défini par la géométrie du système donnent lieu à un choc efficace. Dès lors, si nous appelons S le rapport de cet angle solide à 4π steradians, l'équation IV,6, devient :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{D_{AB}\, R_{AB}}{D_{AA}\, R_{AA} S} \qquad \text{IV,7}$$

qui, en remplaçant les différents facteurs par leur valeur, s'écrit :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(a_A + a_B)^2}{4 a_A\, a_B\, S} \qquad \text{IV,8}$$

Le système pour lequel nous avons des données cinétiques est le système $P_{1\text{-}2bis}$ - Fe_2O_3; avec a_A = 410 nm, a_B = 25 nm et S = 0.12, le rapport k_1/k_2 vaut 38 et il en résulte que, dans ce cas, les deux étapes peuvent être considérées comme séparées.
Dès lors il est possible de calculer la proportion P(i) de grosses particules couvertes de i petites particules; en effet, dans le cas d'une distribution de Poisson

$$P(i) = \frac{(\bar{n})^i}{i!}\, e^{-\bar{n}} \qquad \text{IV,9}$$

$\bar{n}$ représente ici le rapport des populations entre les petites et les grosses particules (ν_B/ν_A).

Le tableau IV,5 représentant les valeurs de P(i) en fonction de i et de $\bar{n}$ montre, par exemple, que le rapport (en %) entre le nombre des grosses particules couvertes de deux petites particules et le nombre des grosses particules couvertes d'une petite particule va de 23 % à 4 % lorsque le rapport $\bar{n} = \nu_B/\nu_A$ passe de 0.5 à 0.1.

Dès lors on peut dire que la probabilité d'obtenir, à l'équilibre, des hétéroparticules d'un type différent du triplet diminue fortement avec la diminution de ν_B/ν_A.

TABLEAU IV,5

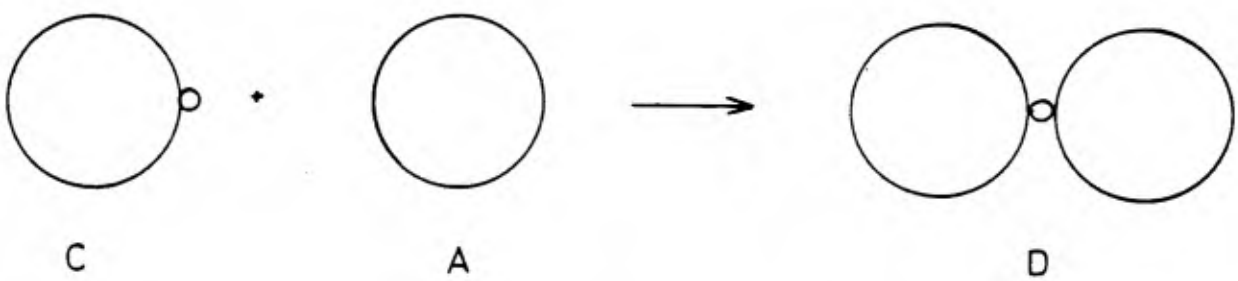
P(i)

i \ $\bar{n} = \nu_B/\nu_A$	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
0	0.61	0.67	0.74	0.82	0.90
1	0.30	0.27	0.22	0.16	0.09
2	0.07	0.05	0.03	0.016	0.004
3	0.01	0.007	0.003	0.001	0.0002

2) Evaluation de la constante cinétique de formation de l'hétéroparticule triplet (a_1/a_2 = 16.4)

Nous venons de montrer, dans le cas du couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3, que lors de la formation de l'hétéroparticule triplet, la vitesse de la première étape est beaucoup plus rapide que celle de la seconde.

Dès lors, sachant que le déroulement de cette étape est précisément suivi expérimentalement au compteur Coulter, il est possible de calculer la constante cinétique du phénomène à partir des résultats expérimentaux obtenus. Décrivons la cinétique de cette étape :



Examinons le cas où C = A, A et C étant le nombre de particules de type A et C par unité de volume; dès lors :

$$\frac{dA}{dt} = - k\, C.A = - k\, C^2 \qquad \text{IV,10}$$

On peut montrer que la solution de l'équation cinétique IV,10 s'écrit

$$C = \frac{C_o}{1 + C_o\, k\, t} \qquad \text{IV,11}$$

et à la demi-hétérocoagulation :

$$k = \frac{1}{C_o\, t_{1/2}} \qquad \text{IV,12}$$

La courbe expérimentale décrivant l'évolution de l'hétérosol de P_{1-2bis} - Fe_2O_3 dans la région où l'on observe la formation de l'hétéroparticule triplet et qui correspond le plus à la condition A = C est décrite à la figure III,7. Sachant que dans ces expériences $N° = 2.5\ 10^9$ particules/ml et donc que $C_o = 1.25\ 10^9$ particules/ml et que le temps de demi-hétérocoagulation expérimental vaut 720 secondes, on obtient directement la valeur expérimentale de la constante cinétique.

$$k_{exp} = 1.11\ 10^{-12}\ cm^3\ sec^{-1}$$

La valeur expérimentale de cette constante cinétique représente environ 18 % de la constante cinétique théorique de Smoluchowski ($\sim 6\ 10^{-12} cm^3 sec^{-1}$) Cette observation indique que, dans le cas du couple P_{1-2bis} - Fe_2O_3, seules 18 % des collisions entre un doublet et une particule de P_{1-2bis} libre sont efficaces et conduisent à la formation d'un triplet. Ce résultat expérimental confirme les prévisions résultant du modèle géométrique qui montre que seule l'approche se faisant dans un angle solide égal à 12 % de l'angle solide maximum, 4π steradians, mène à la formation de l'hétéroparticule triplet.

C O N C L U S I O N S

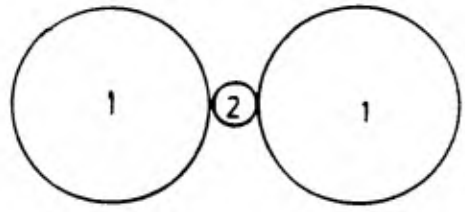
Au cours de ce travail nous avons proposé une description des unités cinétiques qui se forment lors du mélange de deux hydrosols, l'un composé de particules porteuses d'une charge électrique donnée, et l'autre constitué de particules ayant une charge électrique de signe opposé, dans des conditions expérimentales où chaque hydrosol est stable.

Nous avons tenté de prévoir la structure des hétéroparticules formées en mettant en évidence le rôle joué par les rayons et le nombre relatif des particules élémentaires en interaction, et nous avons décrit des structures idéales d'hétéroparticules stables sur base d'un modèle géométrique calculant le recouvrement d'une sphère de rayon normalisé par une sphère de rayon variable .

Cette description géométrique est confirmée par les résultats expérimentaux qui ont été observés dans ce travail lors de l'étude de l'hétérocoagulation des couples d'hydrosols suivants :

PSL^- (1)	- $Fe_2O_3^+$	(2)	$a_1/a_2 = 16.4$
PSL^- (1)	- $Al_2O_3^+$	(2)	$a_1/a_2 = 20$
PSL^- (1)	- $S_iO_2^+$ (Ludox 130M)	(2)	$a_1/a_2 = 70$
PSL^- (1)	- PSL^+	(2)	$a_1/a_2 = 5.4$; 3.6 et 0.98

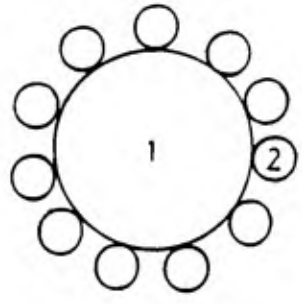
Il est en effet apparu que l'on peut former expérimentalement des hétéroparticules stables constituées d'une particule centrale d'un signe recouverte d'un nombre donné de particules périphériques de l'autre signe, ce nombre dépendant du rapport des rayons des particules en interaction. Ainsi, par exemple, dans tous les cas où le rapport des rayons a_1/a_2 est supérieur ou égal à 3.6 et où le nombre de petites particules est beaucoup plus petit que le nombre de grosses particules, l'hétéroparticule stable formée a la structure suivante :



Par contre, si le rayon de la particule centrale augmente et devient voisin de celui de la particule extérieure, on pourra placer expérimentalement jusqu'à quatre particules extérieures sur la particule centrale et obtenir un nouveau type d'hétéroparticule stable.

De la même façon si les rayons des particules en interaction sont différents mais que les petites particules sont beaucoup plus nombreuses que les grosses, l'hétéroparticule stable aura la structure schématique suivante :

coupe médiane



De manière générale, lorsque l'on s'écarte des conditions de rapport de populations précitées et que les quantités de particules positives et négatives sont, par exemple, du même ordre de grandeur, le système résultant est constitué de gros agglomérats qui sédimentent rapidement le surnageant de l'hétérosol étant dépourvu de particules colloïdales.
Les résultats expérimentaux ont démontré que la nature des hydrosols individuels de départ, le pH et la concentration en électrolyte du mélange ne jouent qu'un rôle très secondaire pour autant que les particules en interaction soient de signe opposé et que les hydrosols séparés soient stables.

Enfin nous avons montré que la formation de toutes les hétéroparticules stables décrites au cours de ce travail est réversible et qu'il est possible,en plaçant l'hétérosol dans des conditions de pH où les signes des parti-

les en interaction sont identiques, de repeptiser entièrement l'hétéroparticule formée en ses différents constituants.

Une étude quantitative du phénomène d'hétérocoagulation a pu être entreprise, moyennant la mesure des mobilités électrophorétiques et la détermination des potentiels électrocinétiques des particules étudiées.

Le calcul des énergies d'interaction, complété par l'étude cinétique du comportement de l'hétérosol, ont permis de confirmer la validité des modèles proposés tant du point de vue de leur formation et de leur structure à l'équilibre que du point de vue de leur stabilité.

Dès lors, nous pouvons conclure que dans les mélanges d'hydrosols positifs et négatifs, le rapport de taille et le nombre relatif des unités cinétiques en interaction sont les seuls paramètres qui, dans l'ensemble, déterminent la structure des hétéroparticules résultantes; ainsi la nature chimique des partenaires ne semble pas jouer de rôle important si ce n'est dans la détermination de la gamme de pH où les particules sont de signe opposé.

BIBLIOGRAPHIE

1. Derjaguin V.V., Kolloid Z, 69, 155 (1934).
2. Hamaker H.L., Physica, 4, 1058 (1937).
3. Von Smoluchowski M., Physik Zeitschr 17, 557 (1916).
4. Fuchs N.,Z.Physik 89, 736, (1934).
5. Derjaguin B.V. and Landau L.D., Acta Physicochim. URSS 14, 633 (1941).
6. Verwey E.J. and Overbeek J.Th.G., "Theory of the stability of lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, (1948).
7. Derjaguin, B.V., Disc.Faraday Soc.,18, 85 (1954).
8. Devereux D.F. and De Bruyn P.L. "Interaction of Plane-Parallel Double layers" The M.I.T. Press, Cambridge, Mass., (1963).
9. Hogg G.R., Healy T.W. and Fuerstenau D.W., Trans. Faraday Soc., 62, 1638 (1966).
10. Bleier A. and Matijevic E., J.Colloid Interface Sci. 55, 3, 510 (1976).
11. Wiese G.R. and Healy T.W., Trans. Faraday Soc.,66, 490 (1970).
12. Kar G., Chander S. and Mika T.S., J.Colloid Interface Sci, 44, 347 (1973).
13. USUI S., J·Colloid Interface Sci., 44 (1), 107 (1973).
14. Gregory J., J·Colloid Interface Sci., 51, 44 (1975)
15. Bell G.M., Levine S. and Mc Cartney L.N., J.Colloid Interface Sci, 33 (3), 335, (1970).
16. Pugh R.J. and Kitchener J.A., J.Colloid Interface Sci 35, 656, (1971)
17. Bell G.M. and Peterson G.C., J.Colloid Interface Sci. 41, 542 (1972).
18. Barouch E., Matijevic E., Ring T.A. and Finlan J.M., J.Colloid Interface Sci. 67, 1 (1978).
19. Barouch E. and Matijevic E. J.C.S. Faraday Trans.I 81, 1797 (1985).
20. Barouch E., Matijevic E. and Wright T.H., J.C.S. Faraday Trans.I 81 1819 (1985)
21. Ohshima H., Healy T.W. and White L.R.,J. Colloid Interface Sci. 89, 2, 484 (1982).
22. Chan D.Y.C. and White L.R., J.Colloid Interface Sci 74, 1, 103 (1980).
23. Sasaki H., Matijevic E. and Barouch E., J.Colloid Interface Sci 76, 2, 319, (1980).
24. Chan B.K.C. and Chan D.Y.C.,J.Colloid Interface Sci 92, 1, 281, (1983).
25. Oshima H., Chan D.Y.C., Healy T.W. and White L.R., J.Colloid Interface Sci. 92,(1), 232, (1983).

26. Barouch E., and Matijevic E., J.Colloid Interface Sci.,105, 2, 552,(1985).
27. Barouch E., Matijevic E. and Parsegian V.A., J.C.S. Faraday Trans.I 82, 2801, (1986).
28. Schenkel J.H. and Kitchener J.A., Trans Faraday Soc.,56, 161, (1960).
29. Wiese G.R. and Healy T.W., J.Colloid Interface Sci., 52, 3, 458 (1975).
30. Harding D.R., J.Colloid Interface Sci 40 (2), 164 (1972).
31. James R.O.,Homola A. and Healy T.W. J.C.S. Faraday Trans.I 73, 1436 (1977).
32. Marmur A.,J.Colloid Interface Sci, 72 (1) 41 (1979).
33. Yato A. and Papadopoulos H.D., J.Colloid Interface Sci 98 (1) 286 (1984).
34. Bleier A. and Matijevic E., J.C.S. Faraday Trans.I, 74 (6), 1346 (1978).
35. Kolakowski J.E. and Matijevic E., J.C.S. Faraday Trans.I, 75, 65 (1979).
36. Hansen K.F. and Matijevic E., J.C.S. Faraday Trans.I, 76, 1240 (1980).
37. Kuo R.J. and Matijevic E., J.C.S. Faraday Trans.I 75, 2014 (1979).
38. Kuo R.J. and Matijevic E., J.Colloid Interface Sci.,78, 407 (1980).
39. Kallay N. and Matijevic E., J.Colloid Interface Sci.,83, 289 (1981).
40. Nelligan J.D., Kallay N. and Matijevic, J.Colloid Interface Sci.,89, 9 (1982).
41. Vincent B., Young CA. and Tadros Th.F., Faraday Disc.Chem.Soc. 65, 296 (1978).
42. Vincent B., Young C.A. and Tadros Th.F., J.C.S. Faraday Trans.I 76, 665 (1980).
43. Vincent B., Jafelicci M., Luckham P.J. and Tadros Th.F., J.C.S. Faraday Trans.I, 76, 674 (1980).
44. Luckham P.J. Vincent B., Hart C.A. and Tadros Th.F., Colloids and Surfaces 1, 281 (1980)
45. Luckham P.F., Vincent B., McMahon J. and Tadros Th.F., Colloids and Surfaces 6, 83 (1983).
46. Luckham P.F., Vincent B. and Tadros Th.F., Colloids and Surfaces 6, 101 (1983).
47. Luckham P.F., Vincent B. and Tadros Th.F., Colloids and Surfaces 6, 119 (1983).
48. Princen H. and Kwolek W.F. review of Scientific instruments 36, 646,(1969).
49. Von Smoluchowski M., Z. phys. chem. 92, 129 (1918).
50. Hüchel E., Phys.Z., 25, 204, (1924).
51. O'Brien R.W. and White L.R., J.C.S. Faraday Trans.II, 74,1605 (1978)
52. Rutgers A.J., Farcq L. and Van der Minne, Nature, 166,100 (1950).
53. Dumont F., Thèse de doctorat, ULB, 1973.
54. Watillon A. and Van Grunderbeek F., Bull. Soc.Chim.Belg. 63, 115, (1954).
55. Dauchot J.,Thèse de doctorat, ULB, 1964.

56. GLADE G.,Thèse de doctorat, ULB, 1985.
57. Depireux T.,Thèse de doctorat, ULB, 1986
58. Kotera A., Kurusawa K. and Takeda Y., Kolloid-Z u Z. Polymere,239, 677, (1970).
59. Delfosse J., Thèse de doctorat à paraître.
60. Goodwin J.W., Ottewill R.H. and Pelton R., Colloid and Polymer Sci. 257, 61 (1979).
61. Dumont F., Joseph-Petit A.M. and Watillon A. à paraître.
62. Ameryckx G., Mémoire de licence, ULB, (1979).
63. Dang Van Tan, Thèse de doctorat, ULB, (1975).
64. Van der Put A.G., Electrokinetic investigations on the system Polystyrene/ aqueous electrolyte solution, Thèse de doctorat,Wageningen (1980).
65. Goodwin J.W., Ottenwill R.H., Pelton R., Vianello G. and Yates D.E., The British Polymer Journal, 10, 173 (1978).
66. Chandrasekhar S., Rev. of M.Physics 15, 1, (1943).
67. Frost A.A. and Pearson R.G.,Kinetics and Mechanism, John Wiley and Sons, p.165 (1953).