

Physique/Physique appliquée

Cinétique d'agrégation en chaînes dans une suspension colloïdale soumise à un champ électrique alternatif

Zineb Mimouni

Laboratoire d'instrumentation, de métrologie et des procédés, faculté des sciences et techniques – Guéliz, BP 549, 40000 Marrakech, Maroc

Reçu le 28 mai 2006 ; accepté après révision le 21 novembre 2006

Disponible sur Internet le 11 janvier 2007

Présenté par Jacques Villain

Résumé

Nous présentons des résultats sur la structuration d'une suspension colloïdale sous l'effet d'un champ électrique alternatif. La croissance des fibrilles est étudiée par un dispositif d'analyse d'image qui a permis la détermination de la loi temporelle de la formation des chaînes de particules, à différentes intensités du champ appliqué. De même, l'effet du changement de la fréquence a été étudié. *Pour citer cet article* : Z. Mimouni, C. R. Physique 8 (2007).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Kinetic aggregation into chains from a colloidal suspension in an AC field. We present results about the aggregation of a colloidal suspension in an AC electrical field. The growth of the chains obtained is studied by image analysis. This method allows the determination of the time dependency of this aggregation, with different applied field intensities. Also, the effect of the frequency variation is studied. *To cite this article*: Z. Mimouni, C. R. Physique 8 (2007).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Suspension colloïdale ; Champ électrique ; Agrégation ; Analyse d'images

Keywords: Colloidal suspension; Electric field; Aggregation; Image analysis

1. Introduction

Lorsqu'une suspension colloïdale est soumise à un champ électrique, les particules solides sont polarisées et forment ainsi des chaînes de particules dues aux interactions dipolaires. Cette structuration donne lieu à des modifications rhéologiques de la suspension (apparition de contrainte seuil, augmentation de la viscosité [1,2]). Cette capacité réversible à changer de comportement rhéologique offre à ces fluides électro-rhéologiques la possibilité d'applications diverses.

Des expériences concernant l'agrégation colloïdale induite par un champ (le plus souvent magnétique, pour des raisons pratiques) ont été réalisées avec des microsphères paramagnétiques [3,4], des nanoparticules magnétiques

Adresse e-mail : zmimouni@yahoo.com.

[5,6], et des particules diélectriques. Une loi d'évolution en puissance du temps est confirmée. Toutefois, l'exposant z varie en fonction de la concentration de la suspension et de l'importance du champ appliqué.

Lors d'un travail précédent, nous avons étudié la désagrégation des chaînes à la rupture du champ électrique extérieur [7].

Nous présentons ici des résultats sur la cinétique de formation des chaînes de particules en fonction de l'intensité du champ appliqué, par un traitement d'images en temps réel.

2. Système d'analyse d'images

2.1. Dispositif expérimental

Une cellule étanche est réalisée pour visualiser une suspension colloïdale (eau + particules monodisperses de polystyrène) à travers un microscope optique de type Reichert. Le diamètre des particules est de l'ordre de 3 micromètres, comme indiqué par le fabricant puis vérifié expérimentalement. La surface des particules est chargée négativement (charge mesurée par un conductimètre).

Le dispositif se compose d'une caméra CCD noir et blanc montée sur microscope, d'une carte de traitement d'images (Matrox PIP 1024B), d'un microordinateur, d'un magnétoscope et d'un écran vidéo.

L'image, numérisée en temps réel dans un plan vidéo, se présente sous forme d'une matrice $N \times N$ ($N = 512$). Chaque élément $I(i, j)$ représente un pixel de l'image et il lui correspond la valeur de son intensité lumineuse. Le choix de 256 niveaux de gris est lié à la résolution sur 8 bits par pixel de la carte de traitement.

2.2. Précision du système – suivi d'une particule brownienne

La précision de notre système a été démontrée d'abord en déterminant le coefficient de diffusion brownienne d'une particule sphérique en l'absence de champ électrique et avec une suspension très diluée (de fraction en volume solide/liquide $\phi_v = 0,01$). Le solvant est un mélange de densité ajustée (50% H₂O, 50% D₂O) pour éviter la sédimentation.

La focalisation se fait sur une particule (observation à fort grossissement) et le nombre d'images traitées varie entre 500 et 2000 à des intervalles de temps variant entre 0,25 et 1 seconde.

On calcule séparément D_x et D_y , coefficients de diffusion suivant x et suivant y puis D moyen :

$$\begin{aligned} D_x &= 0,141 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, & \sigma_x/D_x &= 3\% \\ D_y &= 0,144 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, & \sigma_y/D_y &= 4\% \\ D_{\text{moyen}} &= 0,143 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} & (D_{\text{moyen}} &= (D_x + D_y)/2) \end{aligned}$$

La valeur théorique D_0 donnée par l'équation d'Einstein est :

$$D_0 = k_B T / (6\pi \eta a)$$

où

- k_B = constante de Boltzmann ;
- T = température de la suspension ;
- η = viscosité du solvant ;
- a = rayon de la particule ;

On compare les valeurs de D_{moyen} et D_0 à la température de 293 K, l'écart relatif est satisfaisant :

$$(D_{\text{moyen}} - D_0)/D_0 = 1,5\%$$

3. Analyse de la formation des chaînes sous champ électrique alternatif

La suspension est constituée des mêmes sphères mais avec une concentration plus élevée ($\phi_v = 0,1$). On soumet la suspension à un champ électrique alternatif par l'intermédiaire des électrodes de la cellule espacées de 0,8 mm.

On enregistre sur magnéscope l'évolution dans le temps de la longueur des chaînes. Les images sont prises à faible grossissement (objectif 10) et sont relativement bien contrastées, par conséquent un simple seuillage avec un niveau de gris S bien défini, donne des résultats satisfaisants.

L'étude a été réalisée avec des champs d'intensités croissantes (exprimées en V crête à crête par centimètre, $V_{cc} \text{ cm}^{-1}$ par la suite) et de même fréquence puis en fixant l'intensité et variant la fréquence.

3.1. Résultats

La Fig. 1 résume les résultats obtenus. $P(\langle n \rangle)$ est la probabilité pour qu'une sphère appartienne à une chaîne dont le nombre moyen de sphères est $\langle n \rangle$.

3.2. Discussion

Les Figs. 2(a) et (b) donnent la loi de variation en temps de $\langle n \rangle$, à différentes intensités du champ.

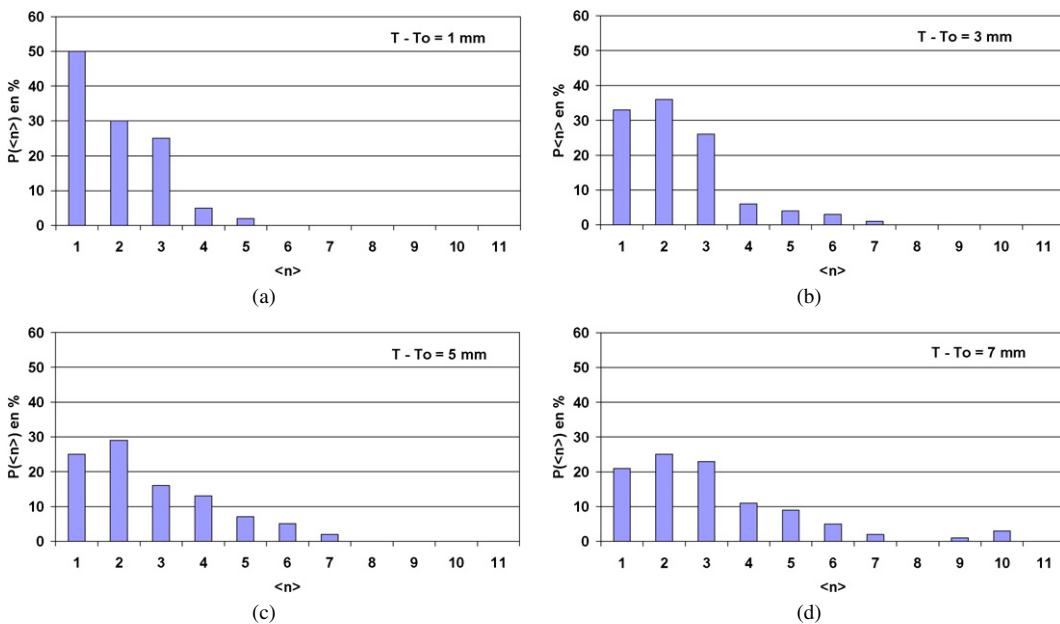


Fig. 1. Distribution de la taille des chaînes avec le temps.

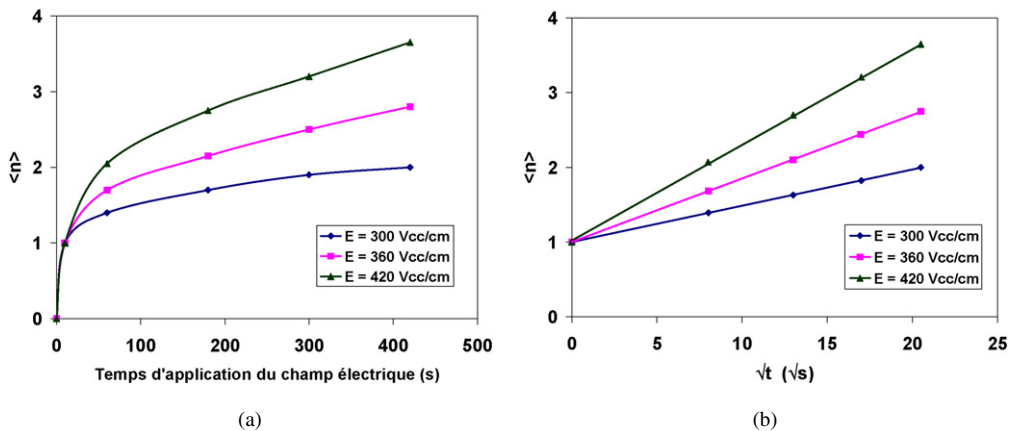
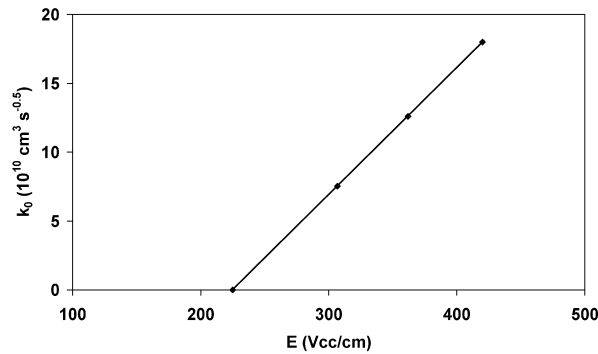


Fig. 2. (a) Évolution de $\langle n \rangle$ avec le temps ; (b) évolution de $\langle n \rangle$ avec \sqrt{t} .

Fig. 3. Variation de k_0 avec l'intensité du champ.

Pour une description quantitative de la structuration des suspensions colloïdales sous champ électrique, on étudiera la variation de $\langle n(t) \rangle$, taille moyenne des agrégats définie par

$$\langle n(t) \rangle = \frac{\sum_k k \cdot n_k(t)}{\sum_k n_k(t)}$$

où $n_k(t)$ est le nombre d'agrégats de k éléments à l'instant t .

On constate que la cinétique d'agrégation en chaînes sous champ électrique est différente de la cinétique d'agrégation brownienne d'une suspension colloïdale monodisperse prévue par la théorie de Smoluchowski. En effet, cette dernière prévoit que :

$$\langle n(t) \rangle = 1 + k'_0 c_0 t$$

où c_0 est la concentration initiale des particules (nombre de particules par unité de volume) et k'_0 est le taux de coagulation. En contradiction avec la formule précédente, on constate qu'en présence du champ, $\langle n(t) \rangle$ augmente linéairement avec \sqrt{t} (pour différentes valeurs de E) du moins pour les dix premières minutes. Par conséquent, nous pouvons écrire pour la cinétique de formation des chaînes, l'Éq. (1) :

$$\langle n(t) \rangle = 1 + k_0 c_0 \sqrt{t} \quad (1)$$

où k_0 est le taux de coagulation en présence du champ. On constate une variation linéaire de k_0 avec E et l'existence d'une intensité seuil E_0 (Fig. 3) en dessous de laquelle $\langle n \rangle$ vaut 1. Cette valeur de E_0 correspond bien à celle obtenue par les observations au microscope.

Les travaux concernant l'agrégation en chaînes sous champ électrique ne sont pas nombreux, il n'existe pas à ma connaissance de travaux sur l'évolution de la longueur des chaînes formées sous l'action de champs électriques relativement faibles ($\leq 300 \text{ V}_{\text{cc}} \text{ cm}^{-1}$).

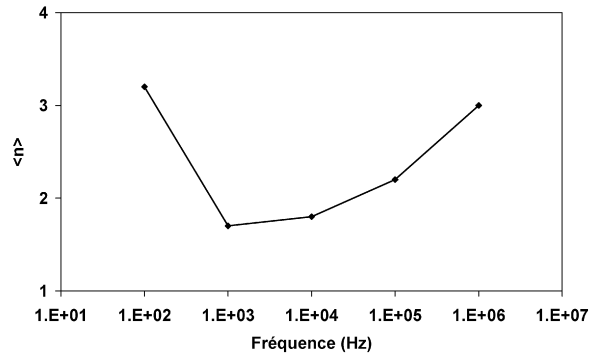
Selon une expérience récente de J. Cernak et al. [8], réalisée avec des particules browniennes non magnétiques confinées dans un ferrofluide sous champ magnétique externe, la longueur moyenne des agrégats est proportionnelle à t^z où z est sensiblement égal à 0,5.

S. Fraden et al. [9] ont étudié l'agrégation de microsphères soumises à des intensités assez élevées (de l'ordre de 1000 V cm^{-1}) et selon leur résultat, la longueur des chaînes dépend très peu de l'intensité du champ. Leur étude est basée sur l'équation de Smoluchowski pour l'agrégation irréversible :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} K_{i,k-i} n_i n_{k-i} - \sum_{i=1}^{\infty} K_{i,k} n_k n_i$$

$K_{i,j}$ est la probabilité par unité de temps pour la coalescence d'un agrégat i avec un agrégat j . D'après [9], $\langle n(t) \rangle$ est proportionnel à $t^{1/(1-\lambda)}$ pour t grand. Par ailleurs λ est relié au coefficient de diffusion D_i d'une chaîne de i sphères par la relation :

$$D_i \sim i^\lambda \quad \text{et donc } \lambda = -0,67$$

Fig. 4. Variation de $\langle n \rangle$ avec la fréquence.

D'après nos expériences, où l'intensité du champ est faible et où le taux de coagulation dépend linéairement de E , on a la valeur de λ donnée par l'Éq. (2) :

$$\langle n(t) \rangle - 1 \sim t^{1/2} \quad \text{donc } \lambda = -1 \quad (2)$$

On remarque que ce résultat concernant λ peut être déduit d'un modèle simple :

Si ξ_i est le coefficient de friction d'une chaîne de sphères, de longueur i alors d'après [10] :

$$\xi_i \sim i / \text{Ln } i \rightarrow D_i \sim i^{-1} \quad \text{d'où } \lambda = -1$$

La probabilité de coalescence $K_{i,j}$, d'un agrégat i avec un agrégat j peut être calculée d'après [11] de la manière suivante :

$$K_{i,j} = (R_i + R_j)(D_i + D_j)$$

R_i (ou R_j) est le diamètre effectif d'une section droite de l'agrégat i (ou j). Comme les chaînes s'associent queue à queue, le terme $R_i + R_j$ reste constant donc :

$$K_{i,j} \sim (i^{-1} + j^{-1})$$

Cette hypothèse suppose que la force entre agrégats est constante indépendamment de la taille des agrégats. Cette approximation est acceptable si la distribution de taille est très serrée. Une étude numérique de l'équation de Smoluchowski permettra de voir si cette approximation est justifiée.

Nous notons que ϕ_v et $U/(k_B T)$ (U l'énergie d'interaction dipolaire et $k_B T$ l'énergie thermique) influent sur la valeur de λ [4], d'où la divergence entre le résultat ($\lambda = -1$) et la valeur ($\lambda = -0,67$) obtenue dans [9] pour $\phi_v = 0,009$.

4. Mesures statiques – variation de la fréquence

Les profils de $P(\langle n(t) \rangle)$ en fonction de $\langle n(t) \rangle$ montrent une agrégation presque inexistante dans l'intervalle de fréquences [1 kHz, 10 kHz]. La technique d'analyse d'images rend bien compte des variations de la longueur des chaînes en fonction de la fréquence (Fig. 4), observées par microscopie optique.

Ces résultats sont interprétés par les changements de permittivité de la suspension avec la fréquence.

5. Conclusion

L'expérience présentée ici conclut à une loi de croissance des chaînes de particules en racine carrée du temps d'application du champ. Ce résultat doit être confronté à une étude numérique de l'équation de Smoluchowski. Un accord des deux études devra nous rapprocher du potentiel d'interaction effectif entre particules.

Références

- [1] W.M. Winslow, J. Appl. Phys. 20 (1949) 1137.

- [2] G. Bossis, et al., Magnetoviscosity of micronic suspensions, *Europhys. Lett.* 11 (2) (1990) 133.
- [3] G. Helgesen, et al., Aggregation of magnetic microspheres: Experiments and simulations, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1736.
- [4] J.H.E. Promislow, et al., Aggregation kinetics of paramagnetic colloidal particles, *Chem. Phys.* 102 (1995) 5492.
- [5] J. Cernak, et al., Aggregation and growth processes in thin films of magnetic fluid, *J. Phys. D* 24 (1991) 1609.
- [6] J. Cernak, *J. Magn. Mater.* 132 (1994) 258.
- [7] Z. Mimouni, et al., Analysis of alignments of colloidal spheres by light scattering, *Prog. Coll. Polym. Sci.* 84 (1991) 402.
- [8] J. Cernak, et al., Aggregation dynamics of non-magnetic particles in a magnetic fluid, *Phys. Rev. E* 70 (2004) 031504.
- [9] S. Fraden, et al., Electric-field-induced association of colloidal particles, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 2373.
- [10] G.K. Batchelor, *J. Fluid. Mech.* 44 (1970) 419.
- [11] S. Miyazima, et al., Aggregation of oriented anisotropic particles, *Phys. Rev. A* 36 (1987) 1421.