

RIVALLIN Matthieu

Évolution de sols nanométriques d'oxydes de titane durant l'induction d'une précipitation de type sol-gel en réacteur à mélangeur rapide : mesures granulométriques in situ et modélisation.

Résumé

Le mélange de solutions alcooliques d'eau et de composés organo-métalliques, dits précurseurs, produit une polymérisation de ces derniers, par réactions d'hydrolyse et de condensation. Il en résulte des particules colloïdales formant des sols puis des gels constitués d'un réseau polymérique extrêmement poreux. A la différence de la cristallisation et la précipitation classiques, très utilisées en industrie minérale et pharmaceutique, ces méthodes récentes de synthèse de nouveaux matériaux nano-structurés par voie « sol-gel » n'ont fait l'objet que d'un nombre très limité de travaux de caractérisation cinétique et hydrodynamique, encore moins d'extrapolation. Ainsi en est-il de la synthèse de sols ou gels d'oxydes de titane à partir de tétraisopropoxyde de titane. Durant l'«induction» de cette précipitation apparaissent des particules de 4 à 20 nm de diamètre, dont les propriétés photo-catalytiques permettent d'envisager leur utilisation pour l'élimination de polluants organiques dans des effluents industriels ou sur des surfaces. Afin de réaliser une étude cinétique de cette période d'induction, un nouveau réacteur sol-gel a été mis au point : le mélange des solutions de réactifs a lieu par injection en quelques secondes à travers un mélangeur statique en "T", la température y est contrôlée, la solution s'y trouve sous une atmosphère sèche, et peut être agitée par un mobile se prêtant à l'extrapolation. Un organe de mesure in situ de l'évolution des sols a été réalisé: à l'aide de fibres optiques, un faisceau laser est envoyé dans la suspension et la lumière diffusée est recueillie. Il peut être utilisé dans un réacteur non transparent, sous agitation modérée, et permet de reculer les limitations dues à la diffusion multiple. Avec ce nouveau système réacteur + sonde, les résultats cinétiques, particulièrement la durée des périodes d'induction et la variation du rayon hydrodynamique moyen des sols nanométriques, présentent une reproductibilité nettement améliorée par rapport à celle des travaux antérieurs. Ils servent de base à un modèle cinétique d'agrégation de sols à structure polymérique de dimension fractale proche de 1. Il rend compte de la forte sensibilité des cinétiques à la concentration d'eau par le contrôle de l'agrégation par des réactions interfaciales d'hydrolyse et de condensation.

Summary

Mixing of alcoholic solutions of water and organo-metallic specie, called precursors, lead to their polymerisation, thanks to hydrolysis and condensation reactions, resulting in colloidal particles, i.e. sols then gels made of very porous polymeric networks. Contrary to usual crystallizations and precipitations, popular in mineral and pharmaceutical industries, very little work has been achieved on the kinetics, hydrodynamics and scale-up of those "sol-gel" routes for new nano-structured materials. Such is the case for titanium oxides sols or gels from Titanium isopropoxide and water solutions. During the so-called induction of the precipitation, 4 to 20 nm particles diam. occur that display photo-catalytic properties which could be used for degradation of organic pollutants in industrial waste streams or on surfaces. To achieve a kinetic study of the induction period, a new sol-gel reactor has been set up : reactants are mixed during their injection, within a few seconds, through a static T-mixer, the solution is at controlled temperature and under a dry atmosphere, and may be stirred using a mobile suited for scale-up. A probe for in-situ measurement of the sols evolution has been designed : thanks to optical fibres, a laser beam is focussed into the suspension and the light scattered is recorded. It can be used in a non-transparent reactor, under moderate stirring and makes it possible to reduce multiple diffusion phenomena. With this new system - reactor + probe, the reproducibility of kinetic results is far better than in previous studies, especially as far as the induction time and the evolution of the sols mean hydrodynamic radius are concerned. A kinetic model of sols aggregation with polymeric structure of fractal dimension close to 1 is set up. It takes account of the high influence of the water concentration on kinetics, via hydrolysis and condensation reactions as limiting steps of aggregation.

Mots-clés : oxydes de titane, nano-particules, procédé sol-gel, mélange, agrégation, diffusion de la lumière.