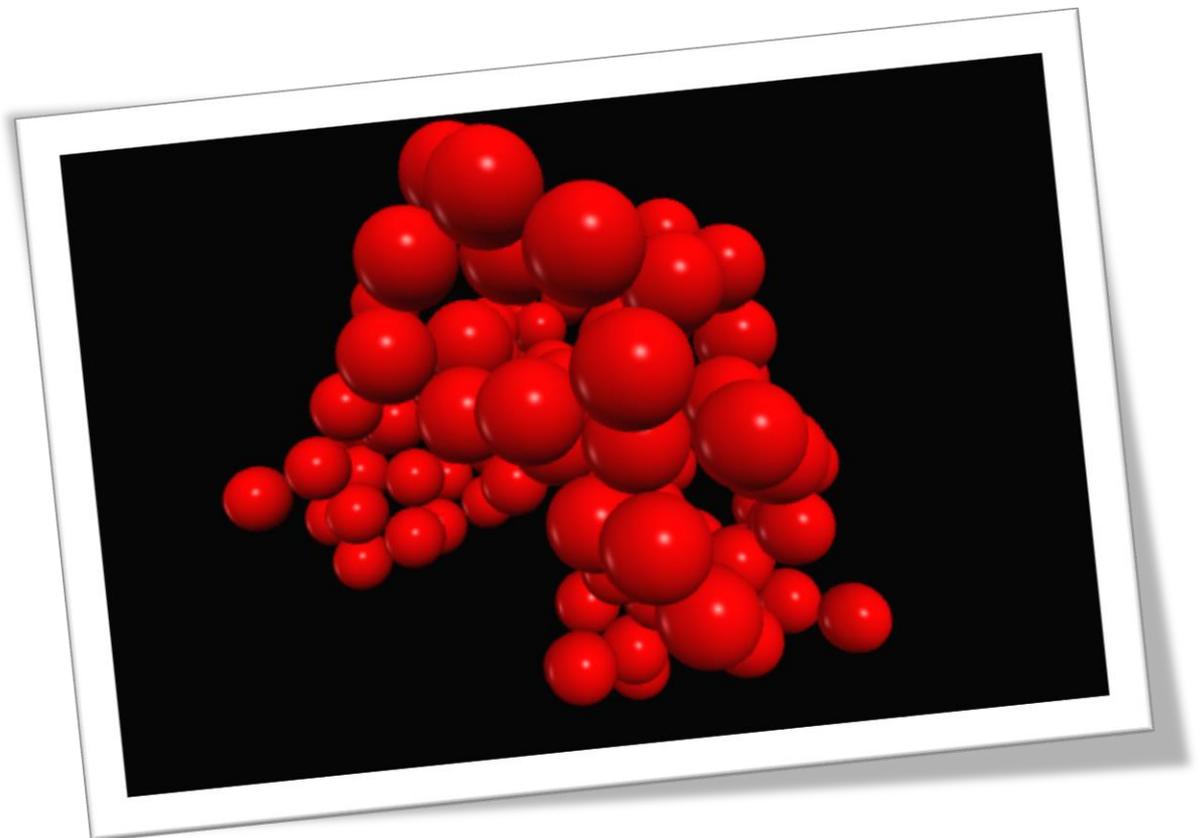


Agglomération des micro/nano particules par lit fluidisé



Etudiants :

Gauthier DECITRE

Tristan LE ROY

Damien MONNEAUX

Mathys OLIVIER

Soline PICARD

Enseignant-responsable du projet :

José MORÀN

Date de remise du rapport : **12/06/2021**

Référence du projet : **STPI/P6/2021 – 26**

Intitulé du projet : **Agglomération des micro/nano particules par lit fluidisé**

Type de projet : **Simulation numérique**

Objectifs du projet :

L'objectif du projet est de reproduire de la manière la plus réaliste possible la morphologie ainsi que la distribution granulométrique des micro/nano particules obtenues dans les procédés à lit fluidisé. Pour ce faire, nous utiliserons des outils numériques comme FracVAL ou Jupyter Notebook afin de générer diverses populations d'agglomérats non seulement pour mieux appréhender leurs structures, mais également dans l'optique d'étudier leurs propriétés morphologiques. Parmi celles-ci demeurent la porosité, la coordinence moyenne ou encore les diamètres équivalent et de giration, sachant que la finalité réside en la détermination d'éventuelles dépendances entre ces paramètres, et cela en fonction du nombre de particules primaires constituant les agrégats ainsi que leur organisation spatiale.

Mots-clefs du projet : **Agglomérats, Micro/Nano particules, Simulation numérique, Procédé par lit fluidisé**

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE ROUEN

Département Sciences et Techniques Pour l'Ingénieur

avenue de l'Université - 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray - tél : +33 (0)2 32 95 97 00 - fax : +33 (0)2 32 95 98 60

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	6
2. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL	6
3. TRAVAIL REALISE ET RESULTATS	7
3.1. Le processus du lit fluidisé	7
3.1.1. Principe de fonctionnement	8
3.1.2. Application industrielle.....	8
3.2. Simulations numériques d'agglomérats fractals	9
3.2.1. <i>Utilisation de FracVAL et fonctionnalités des codes en Python</i>	9
3.2.1.1. <i>Utilisation de FracVAL</i>	9
3.2.1.1.1. Définition des paramètres d'entrée	9
3.2.1.1.2. Générer l'/les agglomérat(s)	10
3.2.1.1.3. Récupération et stockage des fichiers obtenus.....	10
3.2.1.2. <i>Fonctionnalités des codes en Python</i>	10
3.2.1.2.1. Génération d'agglomérats.....	10
3.2.1.2.2. Exploitation des agglomérats	12
3.2.2. <i>Observations des résultats et analyses de la simulation numérique</i>	13
3.2.2.1. Nombre de particules primaires.....	13
3.2.3. <i>Analyse de l'influence d'autres facteurs, tirée de la littérature</i>	17
3.2.3.1. <i>Influence de la température</i>	18
3.2.3.2. <i>Influence de la fraction massique du liquide liant</i>	18
3.2.3.3. <i>Influence des particules primaires poreuses</i>	19
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	19
5. BIBLIOGRAPHIE	21
6. ANNEXES	22
<i>FracVAL et codes Python</i>	22
<i>Courbes</i>	24

NOTATIONS, ACRONYMES

D_f : Dimension fractale

K_f : Lacunarité

N_{pp} : Nombre de particules dans un agglomérat

D_g : Diamètre de giration

MCN : Coordinence moyenne

R_{max} : Rayon maximal entourant la sphère englobant l'agglomérat

1. INTRODUCTION

Un lit fluidisé consiste en la pulvérisation verticale d'un gaz dans un réacteur contenant un mélange solide, permettant aux particules solides de prendre certaines propriétés du fluide. L'agglomération par lit fluidisé réalisée par la méthode de pulvérisation permet la solidification d'agglomérats de particules fines par un spray de liquide sur ces particules, créant ainsi des liaisons « pont aqueux » entre elles, qui sont ensuite séchées. Les micro (10^{-6} m) et nano (10^{-9} m) particules sont beaucoup utilisées dans les industries pharmaceutiques, chimiques ainsi qu'alimentaires, telles que dans les soupes instantanées et crèmes.

Cependant, il est difficile de prédire la structure de ces agglomérats en fonction des conditions expérimentales, alors que la structure et la « morphologie » des agglomérats influent grandement sur les caractéristiques d'utilisation de ceux-ci, telles que la libération de principes actifs, ainsi que la réhydratation. C'est pourquoi il est primordial d'améliorer et contrôler les propriétés des agglomérats afin de prédire une structure en fonction de différents paramètres et conditions expérimentales, c'est le cas de la température, des matériaux ainsi que de la concentration.

L'objectif de notre projet est de reproduire, de la manière la plus réaliste possible, la morphologie ainsi que la distribution granulométrique des micro/nano particules obtenues dans les procédés par lit fluidisé. Etant donné que le matériel nécessaire pour ce type d'expériences est très difficile à se procurer, la partie expérimentale est réalisée sous forme de simulation numérique. Dans un premier temps, nous avons étudié l'aspect ainsi que les propriétés morphologiques de la population d'agglomérats générée numériquement, en particulier la porosité ainsi que la coordinence moyenne. Ensuite, nous nous sommes penchés sur la dépendance de ces paramètres sur la taille de ces derniers.

2. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

Dans cette partie, nous allons présenter la méthodologie que nous avons adoptée ainsi que la manière dont nous avons organisé notre travail de groupe.

Au début du projet, le titre *Agglomération des micro/nano particules par lit fluidisé* était assez abstrait pour les 5 membres de notre groupe. Ainsi, pour commencer cette étude, nous avons effectué des recherches bibliographiques afin de mieux comprendre l'intitulé de notre sujet et ce qu'il signifie. Nous avons ensuite installé et appris à prendre en main le logiciel FracVAL, qui était tout nouveau pour nous. D'autre part, nous avons également dû nous servir d'un autre logiciel, nommé Anaconda, avec lequel nous avons implémenté plusieurs fonctions grâce au langage Python, afin de déterminer la valeur ainsi que la représentation graphique de plusieurs paramètres (tels que MCN, N_{pp} , D_f et K_f) propres à chaque agglomérat de micro/nano particules. Pour prouver l'authenticité de nos valeurs expérimentales, nous les avons donc comparées avec les valeurs théoriques.

Concernant l'organisation du travail, nous avons créé un Google Drive commun, grâce auquel nous nous sommes partagés nos recherches et le document de notre rapport, pour que tout le monde ait la possibilité de travailler en tenant compte de l'avancée des autres membres du groupe. Nous nous sommes également répartis les tâches de la manière suivante :

Dans un premier temps, Gauthier et Tristan se sont intéressés à la lecture de l'article scientifique fournie par notre enseignant référent. Ils ont donc analysé l'influence de la

variation de différents paramètres (explications scientifiques et physiques) des résultats. Dès lors, ils ont rédigé la partie du rapport associée.

Pendant ce temps, Soline a généré les coordonnées de plusieurs agglomérats, grâce aux différentes valeurs des paramètres les composant, fournies dans l'article. En outre, elle a réalisé des recherches sur le processus du lit fluidisé et son fonctionnement, ainsi que sur les micro/nano particules. Elle a ensuite rédigé la partie concernant ces éléments de réponse. Puis, une fois que toutes les parties ont été rédigées par les autres membres du groupe, elle s'est occupée de la mise en page du rapport.

De leur côté, Damien et Mathys se sont occupés de toute la partie touchant à la simulation numérique. Ils ont implémenté de nouvelles fonctions, puis ils ont établi leur représentation graphique équivalente. Enfin, ils ont rédigé la partie du rapport associée. (voir Figure 1)

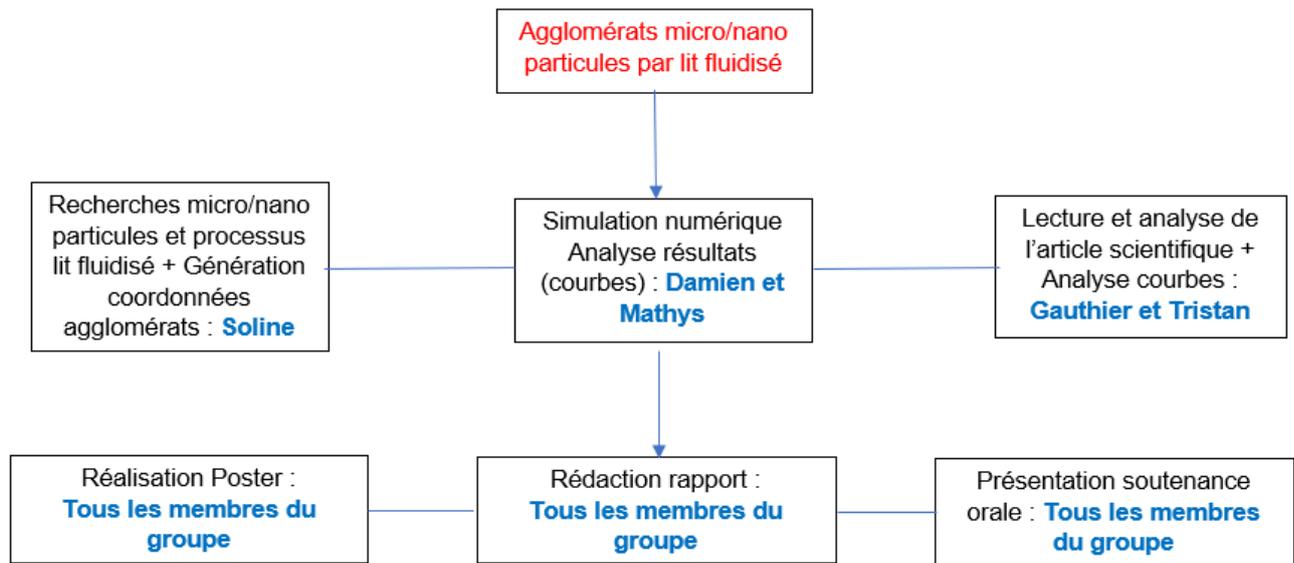


Figure 1: Organigramme de la répartition des tâches dans le groupe

3. TRAVAIL REALISE ET RESULTATS

3.1. Le processus du lit fluidisé

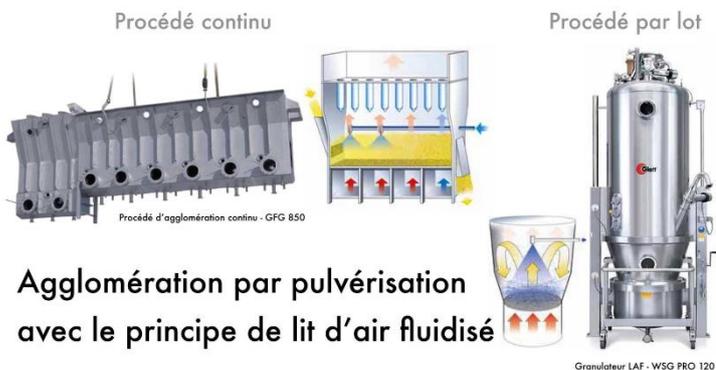


Figure 2 : Processus de l'agglomération par pulvérisation avec le principe de lit d'air fluidisé [1]

3.1.1. Principe de fonctionnement

Pour commencer, remontons à l'invention du lit fluidisé. Celle-ci est attribuée au chimiste allemand Fritz Winkler, qui l'avait appliqué en 1926 à la combustion de charbon réduit en poudre. [2]

Concernant, le fonctionnement du lit fluidisé, l'agglomération se produit lorsqu'une particule humide entre en collision avec une autre particule, et qu'elle se lie avec cette dernière, par l'intermédiaire d'un « pont aqueux » qui se solidifie ensuite par séchage. Le mécanisme est appelé agglomération par lit fluidisé, lorsqu'il est effectué par pulvérisation d'un liquide sur les particules fluidisées. Les conditions de processus peuvent avoir une influence significative sur les propriétés finales des agglomérats, telles que la fluidité, la résistance tout comme la libération du principe actif, notamment dans le cas de la production de médicaments. (voir Figure 2)

D'autre part, la morphologie de l'agglomérat est cependant difficile à mesurer. Cependant, récemment, afin de pallier ce manque de données, la tomographie à rayons X a été proposée comme méthode appropriée, par le biais d'une caractérisation approfondie de la structure interne des agglomérats à lit fluidisé par pulvérisation. (voir Figure 3)

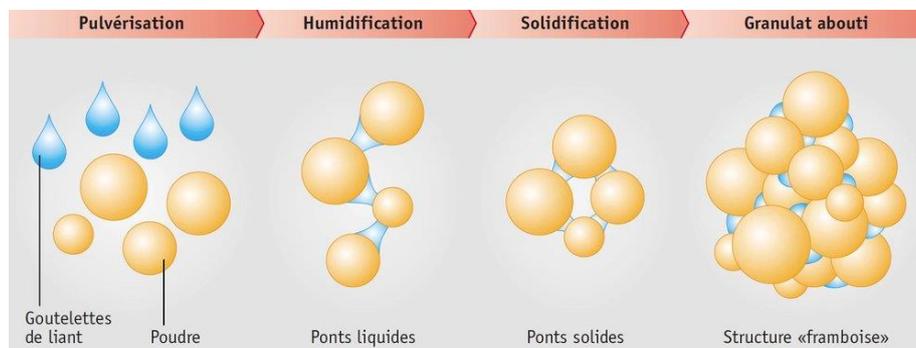


Figure 3 : Procédés d'agglomération en structure « framboise » par pulvérisation en lit fluidisé [2]

Après avoir compris comment fonctionne un lit fluidisé, nous nous sommes demandés quelles pouvaient bien être ses utilités ?

3.1.2. Application industrielle

De nos jours, l'utilisation de micro/nano particules est primordiale. Les perspectives d'utilisation des nanotechnologies dans le domaine de la santé semblent infinies. Les nanoparticules sont déjà utilisées dans l'imagerie médicale - agent de contraste pour la RMN, imagerie optique. [4] Produites naturellement (volcans, feux de forêt...) ou fabriquées par l'homme, les nanoparticules ont des propriétés physico-chimiques uniques. Car plus la taille d'une particule est réduite, plus le rapport surface/volume augmente, plus sa surface d'échange et sa réactivité s'accroissent. [5]

De nombreuses applications industrielles nécessitent la manipulation de poudres de micro et nano particules. C'est particulièrement le cas dans le domaine de l'industrie alimentaire, des médicaments, de la production et de la cosmétique ainsi que de la métallurgie. Les micro/nano particules sont très prisées dans la conception des poudres, des granulés ou encore concernant les grains. (Voir Figure 4)

L'agglomération des poudres est importante. En effet, elle permet de faciliter la manipulation, le dosage de la poudre ainsi que son transport, tout comme de réduire les risques de manipulation. De plus, cette agglomération permet l'augmentation de la surface, dans le but d'améliorer le produit chimique et les propriétés de transfert de chaleur. Il y a également des

applications en combustion (afin de brûler efficacement la biomasse), tout comme dans les réacteurs chimiques ainsi que dans le processus d'ingénierie.

Les processus d'ingénierie impliquent : la granulation, l'enrobage, la stratification de médicaments, puis un séchage du matériau particulaire ainsi qu'une agglomération. [6]



Figure 4: Nanoparticules de Molybdenum [7]

3.2. Simulations numériques d'agglomérats fractals

Rappelons ce qu'on désigne par agglomérat fractal. En effet, il s'agit d'un agglomérat infiniment morcelé dont les détails sont observables à une échelle arbitrairement choisie dans la mesure où la structure est invariante par changement d'échelle. Ainsi, ses caractéristiques fractales et géométriques principales sont déterminables relativement aisément, notamment en se basant sur des images fractales, et ce grâce à la loi fractale : $N_{pp} = K_f * \left(\frac{R_g}{R_p}\right)^{D_f}$. C'est ainsi que d'autres paramètres peuvent en conséquence être déduits par simulation numérique. On retrouve dans cette loi divers paramètres structuraux relatifs à l'agrégat fractal. En effet, K_f représente le préfacteur fractal (aussi appelé lacunarité) et caractérise la façon dont les monomères se resserrent entre eux. D_f est la dimension fractale, paramètre qui évalue comment la structure de l'agglomérat remplit l'espace. Cette dernière varie entre 1 et 3. R_g est le rayon de giration. Celui-ci est un paramètre qui décrit comment la masse se répartit autour du centre de gravité de l'agrégat. En outre, R_{max} est le rayon maximal entourant la sphère englobant l'agglomérat et N_{pp} constitue le nombre de particules primaires qui composent l'agglomérat.

3.2.1. Utilisation de FracVAL et fonctionnalités des codes en Python

3.2.1.1. Utilisation de FracVAL

Afin de réaliser notre simulation numérique, en générant des agglomérats de micro/nano particules, nous avons utilisé le logiciel FracVAL. [8] Ces derniers vont ainsi nous permettre d'obtenir des résultats théoriques afin d'étudier l'influence de différents facteurs sur leurs propriétés. FracVAL consiste en un code Fortran en libre accès. De plus, il consiste en un environnement numérique conçu pour la simulation d'agglomérats de type fractal avec une morphologie spécifique.

3.2.1.1.1. Définition des paramètres d'entrée

Avant de commencer la génération d'agrégats il faut définir les propriétés de ceux-ci. Pour cela nous avons dû ouvrir le fichier nommé « Ctes » avec le « Bloc-notes ». Une fois ouvert, celui-ci nous permet de modifier de nombreuses propriétés des agglomérats : le nombre de particules primaires (ou monomères) le constituant : N_{pp} .

C'est aussi le cas de la dimension fractale D_f . Elle caractérise la façon dont les particules des agglomérats occupent l'espace. De plus, on trouve le préfacteur fractal : K_f . Il définit la lacunarité, à savoir dans notre cas la présence de trous plus ou moins importants dans la structure fractale et par conséquent la manière dont les collisions entre monomères

s'effectuent. Enfin, il y a également la quantité d'agglomérats générés (Quantity_aggregates). Les autres éléments n'ont jamais été modifiés. (voir Annexe 6.1.)

3.2.1.1.2. Générer l'/les agglomérat(s)

Maintenant que nous avons déterminé ce que nous voulions obtenir, il faut ouvrir l'invite de commande (trouvable via la barre de recherche de notre ordinateur). Une fois ouvert, il suffit d'y écrire « cd le chemin d'accès au fichier Ctes » et d'appuyer sur « entrer ».

On inscrit ensuite « gfortran Ctes.f90 RAND_SAMPLE.f90 random.f90 a_Random_PP.f90 Save_results_CC.f90 PCA_cca.f90 PCA_Subclusters_module.f90 CCA_module.f90 Frac_VAL_CCA.f90 -o FRACVAL_CCA_executable.exe » et on appuie sur « entrer » à nouveau. Finalement, on écrit « FRACVAL_CCA_executable.exe » et on appuie sur « entrer » une dernière fois. La génération commence alors. Il n'y a plus qu'à attendre que le message « Finished Successfully » apparaisse.

3.2.1.1.3. Récupération et stockage des fichiers obtenus

Les agrégats générés se retrouvent dans le dossier « RESULTS » présent au même endroit que le fichier « Ctes ». Ils sont sous la forme d'un fichier texte regroupant de gauche à droite : les coordonnées x, y et z de chacun de leurs monomères dans un plan (x, y, z) ainsi que le rayon de ces derniers. Il n'y a ensuite plus qu'à déplacer ces fichiers dans un nouveau dossier pour pouvoir générer de nouveaux agrégats.

3.2.1.2. Fonctionnalités des codes en Python

Nous nous sommes intéressés de plus près à l'évolution de certains paramètres relatifs à la structure de l'agglomérat lorsque d'autres venaient à changer. En d'autres termes, nous voulions déterminer l'influence que peuvent avoir la dimension fractale, le préfacteur fractal ou encore le nombre de particules, soit des paramètres choisis lors de la génération de l'agrégat, sur la porosité, le diamètre équivalent, le diamètre de giration, la coordinence moyenne ou encore le rayon de la sphère environnante. Pour ce faire, nous avons à nouveau dû avoir recours à la génération de différents agrégats via FRACVAL afin de mener à bien par la suite notre étude numérique à partir de ceux-ci. Notons que l'ensemble de notre post-traitement s'est déroulé sur Jupyter Notebook en python.

3.2.1.2.1. Génération d'agglomérats

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de différents paramètres sur les propriétés morphologiques d'une population d'agglomérats spécifique. Prenons pour exemple l'ensemble A de l'étude [6]. Celui-ci dispose de 25 agglomérats composés de particules primaires de verre à 60°C de diamètre 520 μm en moyenne, d'un D_f de 2,45 et d'un K_f de 1,76. Néanmoins, en raison des propriétés intrinsèques du code, nous ne sommes pas parvenus à le représenter à l'identique. C'est pourquoi nous avons été contraints d'ajuster certains paramètres afin que la génération soit réalisable, sans pour autant changer leur nature, mais simplement leur structure. De ce fait, c'est K_f que nous avons ici changé à 1,1 dans toute notre analyse en fonction du nombre de monomères.

3.2.1.2.1.1. Nombre de particules primaires

Pour commencer notre étude, nous avons décidé de déterminer l'impact de la variation du nombre de particules au sein d'un même agglomérat, c'est-à-dire le nombre de monomères le constituant. En effet, c'est un paramètre important pour la caractérisation d'un agglomérat. Nous avons dès lors, en fixant tous les autres paramètres comme la dimension fractale et la

lacunarité, générer des agglomérats au nombre de monomères différents. Pour réaliser une enquête représentative, il ne fallait pas se contenter de créer un seul agglomérat pour un nombre de monomères donné car nous avons appris que leur structure peut significativement varier. C'est pourquoi afin d'obtenir une population probable, nous avons décidé de générer plusieurs agglomérats pour une même valeur de particules primaires. Néanmoins, dans la réalité nous n'avons pas dans un groupe d'agglomérats le même nombre d'agglomérats composés d'un certain nombre de monomères et cette valeur diffère. Dès lors, nous voulions étudier la probabilité de présence d'un agglomérat en fonction de son nombre de particules primaires et donc indirectement de sa longueur ou de sa taille. (voir Figure 5a)

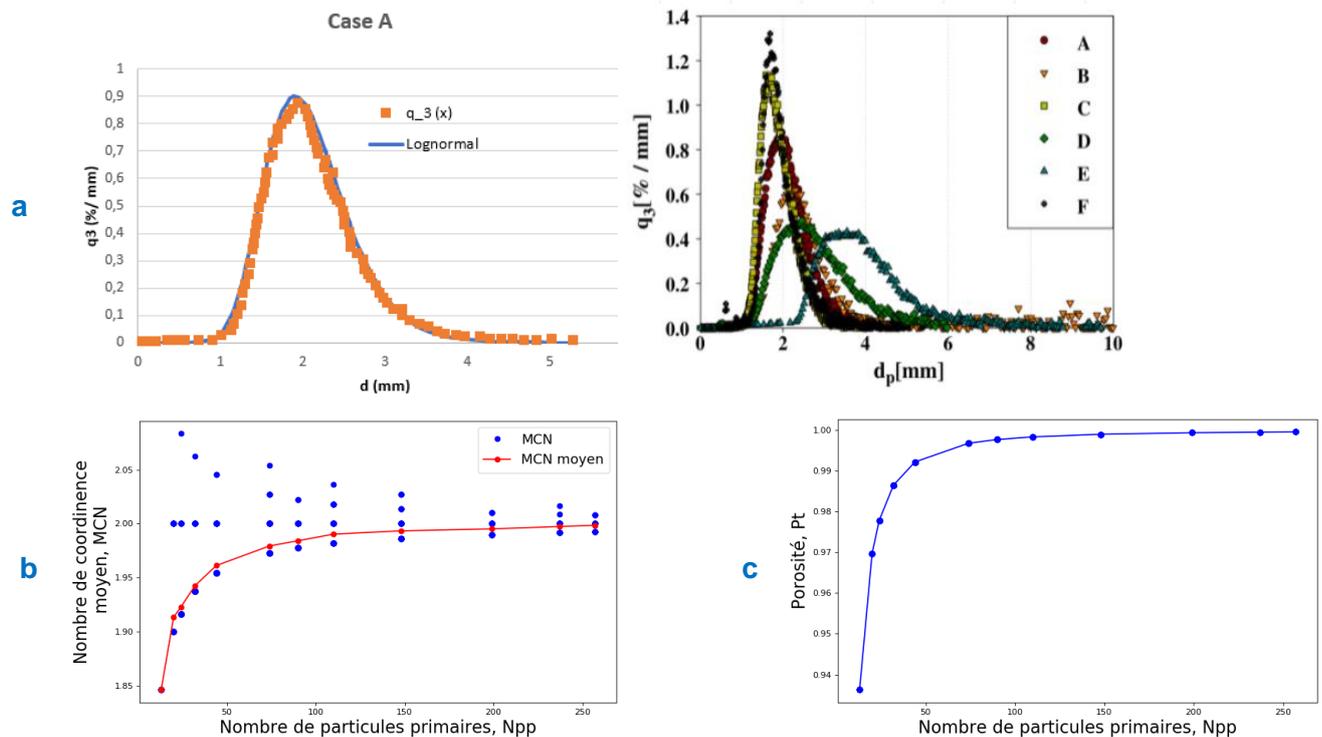


Figure 5a : Distribution « lognormal » de la présence d'un agglomérat en fonction de son Npp (courbes de droite tirées de la littérature scientifique)
Figures 5b et 5c : Modélisation du nombre de coordinence moyen (b) et de la porosité (c) d'un agglomérat en fonction de son nombre de particules primaires

Avec une distribution « lognormal » où nous avons tiré les valeurs de l'espérance et de l'écart-type sur une étude préalable, on a ainsi pu se rendre compte de la proportion d'agglomérats pour un nombre de monomères donné afin de réaliser une population avec un nombre d'agglomérats non dépourvu de sens pour chaque valeur de monomères donnée.

Afin de reproduire la distribution granulométrique des agglomérats observées expérimentalement, nous nous sommes placés à 12 valeurs de nombre de particules primaires différentes composant tous ces agrégats, bien réparties sur le spectre obtenu et avons généré grâce à FracVAL les agglomérats correspondants. (voir Annexe 6.2.)

3.2.1.2.1.2. Dimension fractale et préfacteur fractal

La tâche était plus simple dans ce cas. En effet, nous avons maintenu le nombre de particules primaires par agglomérat à 100 tout le long. Afin de déterminer l'impact de D_f , nous avons fixé K_f à 1,3 et avons fait varier D_f avec un pas de 0,05 sur l'intervalle [2,0 ;2,3]. Nous avons ainsi obtenu 7 agglomérats, ce qui était suffisant pour avoir une tendance de son rôle. De même pour K_f , nous avons fixé D_f à 2,1 pour K_f variant de 1,0 à 1,3 avec un pas de 0,05 pour à nouveau obtenir 7 fichiers.

3.2.1.2.2 *Exploitation des agglomérats*

3.2.1.2.2.1. *Jupyter Notebook*

Une fois les agrégats obtenus, il a ensuite fallu récupérer les informations relatives à leur structure. Pour ce faire, nous avons utilisé Jupyter Notebook grâce auquel nous avons ouvert nos fichiers créés après avoir importé les différentes bibliothèques nécessaires ainsi que les éléments de code utiles pour notre traitement. (voir [Annexe 6.3.](#)) Les agglomérats générés étant ordonnés dans des dossiers différents selon le paramètre dont nous voulions déterminer l'influence, nous avons pu les récupérer simplement dans chaque traitement.

L'intérêt ici est de tirer comme information l'architecture de l'agrégat, à savoir son organisation dans l'espace afin de pouvoir déterminer les paramètres qui en découlent. Nous obtenons ici le nombre de particules composant l'agrégat en parcourant celui-ci sur toute sa longueur. (voir [Annexe 6.4.](#)) Ainsi, nous traitons nos différents agrégats en donnant à nos codes développés par la suite les paramètres nécessaires et relatifs à chaque agrégat afin de déterminer leurs spécificités et caractéristiques. (voir [Annexe 6.5.](#)) On trace ensuite les graphiques représentant l'évolution relative des paramètres.

3.2.1.2.2.2. *Nombre de coordinence moyen*

De l'anglais *Mean Coordination Number*, il s'agit du nombre moyen de plus proches voisins pour chaque particule, c'est-à-dire le nombre de contacts directs. Au sein du code, c'est une manière intuitive qui a été employée. (voir [Annexe 6.6.](#)) En effet, après avoir récupéré les coordonnées de toutes les sphères, une itération vérifie pour chaque centre d'un monomère si la distance le séparant du centre du monomère voisin d'un côté est inférieure à la somme des 2 rayons respectifs de ces particules primaires, auquel cas nous pouvons en déduire que ceux-ci sont en contact et la coordinence totale augmente alors de 2 dans la mesure où chacun d'entre eux possède un voisin supplémentaire. Dans l'autre cas, c'est-à-dire avec une distance entre les centres des monomères supérieure à la somme des 2 rayons, la valeur de la coordinence reste inchangée. On prend alors le nombre moyen de voisins en contact pour chaque monomère.

3.2.1.2.2.3. *Diamètre de giration*

Nous avons ici le choix pour déterminer comment la masse était répartie autour du centre de gravité, en s'intéressant à la distance entre les différents monomères et celui-ci. Une idée pour approcher la réalité consistait à obtenir le rayon moyen des monomères et de se servir de la relation donnant le diamètre de giration. (voir [Annexe 6.7.](#))

En revanche, nous pouvons également avec une itération récupérer les positions de 2 monomères en fonction du centre de gravité et considérer le centre de chaque monomère comme référence de calcul en effectuant la différence entre les 2 distances des monomères au centre. Ainsi, en considérant que tous les monomères ont un rayon quasiment similaire, ce qui est le cas dans notre étude, on peut étendre la valeur obtenue pour la contribution d'un monomère au moment d'inertie à l'ensemble des monomères de l'agrégat et déterminer le diamètre de giration. Autrement dit, on somme tous les impacts de chaque monomère en considérant qu'ils ont la même structure. (voir [Annexe 6.8.](#))

3.2.1.2.2.4. *Diamètre équivalent*

Du point de vue du diamètre équivalent, nous avons fait émaner 2 solutions pour le déterminer. Nous pouvions en effet nous servir des égalités liant le diamètre équivalent avec le diamètre de giration. (voir [Annexe 6.9.](#)) Une autre méthode consistait à récupérer le nombre de monomères afin de sommer leur volume pour obtenir le volume total de l'agrégat. Nous avons égalisé celui-ci avec le volume d'une sphère, soit la sphère équivalente, dont le diamètre serait le diamètre équivalent. (voir [Annexe 6.10.](#))

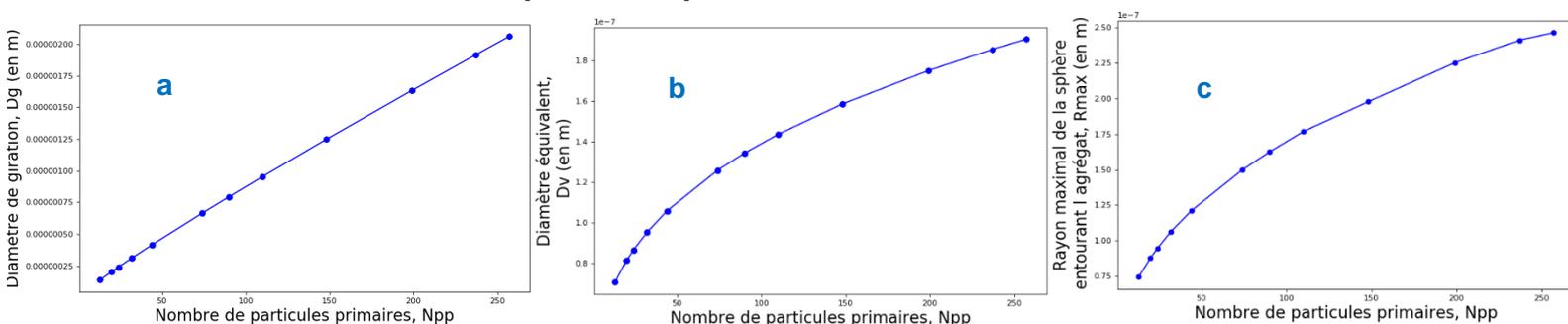
3.2.1.2.2.5. Porosité

Afin de déterminer la porosité de l'agrégat, une approche était d'imaginer la sphère entourant l'agrégat, qui posséderait alors le rayon maximal. Pour déterminer celui-ci, on fait une boucle sur l'ensemble des distances entre les centres des monomères et le centre de l'agrégat en écrasant la valeur à chaque fois pour obtenir la distance séparant le centre de l'agrégat du monomère le plus éloigné. (voir Annexe 6.11.)

Ensuite on calcule la part de vide en effectuant le rapport de la place inoccupée dans cette sphère environnante par le volume de cette sphère englobante, soit le complémentaire du rapport du volume équivalent sur le volume de la sphère environnante. (voir Annexe 6.12.)

3.2.2. Observations des résultats et analyses de la simulation numérique

3.2.2.1. Nombre de particules primaires



Figures 6 : Evolution du diamètre de giration (a), du diamètre équivalent (b) ainsi que du rayon maximal de la sphère (c) en fonction du nombre de particules primaires constituant l'agglomérat associé

3.2.2.1.1. Nombre de coordination moyen

Les résultats obtenus dans un premier temps et décrits par la courbe bleue ne sont pas satisfaisants et donnent simplement une tendance car nous avons plusieurs agglomérats à la structure différente avec un même nombre de monomères. C'est pourquoi, afin de réaliser la courbe rouge de la coordination moyenne pour chaque valeur de monomères, nous utilisons la fonction :

```
mean_aggregate = aggregates.groupby(['Np']).mean()
```

Celle-ci semble converger vers 2, quand le nombre de monomères tend vers l'infini. En effet, au sein d'un agrégat les 2 particules aux extrémités ne sont en contact qu'avec un seul semblable mais toutes les autres possèdent un voisin de part et d'autre. Or ici on raisonne sur un nombre moyen de plus proches voisins pour chaque monomère. C'est pourquoi lorsqu'on s'intéresse à un agrégat avec beaucoup de monomères, l'influence des constituants aux extrémités est négligeable et chaque monomère possède en moyenne 2 voisins. Si en revanche on prend un agrégat avec très peu de monomères, la coordination moyenne sera plus proche de 1 pour atteindre cette valeur lorsque l'agrégat ne possède que 2 monomères. (voir Figure 5b)

Lorsqu'on regarde de plus près le mode de génération des agglomérats, cela semble cohérent. En effet, chaque monomère s'ajoute l'un sur l'autre sans glissement possible, ce qui résulte en une structure peu compacte à l'allure d'une longue chaîne repliée. Néanmoins, les expériences menées dans la littérature [6] démontrent que la coordination moyenne est en réalité bien plus élevée. Elle peut en effet atteindre des valeurs 3 fois plus importantes, en conservant cependant la même tendance. Nous pouvons alors émettre une hypothèse sur cette différence. Dans un lit fluidisé, il se pourrait que les agrégats se forment différemment que numériquement en raison d'interactions entre les monomères que nous ne prenons pas en compte dans notre modèle. D'autre part, l'évaluation du MCN dans le cadre expérimental

a été effectuée en faisant varier la température et la fraction massique du liant qui influent aussi sur la coordinence. (voir Annexe 6.13.)

3.2.2.1.2. Diamètre de giration

En outre, le diamètre de giration est proportionnel au nombre de particules, ce qui se traduit par une augmentation du moment d'inertie de l'agrégat lors de l'ajout de monomères. En effet, plus un agrégat possède de constituants et plus ceux-ci vont se loger loin du centre d'inertie de l'agrégat et ainsi avoir un impact important sur la capacité de l'agrégat à être entraîné en rotation sur lui-même. (voir Figure 6a)

3.2.2.1.3. Diamètre équivalent

Nous pouvons voir que le diamètre équivalent augmente de façon logarithmique lors de la croissance du nombre de monomères par agglomérat. Ceci est tout à fait cohérent, dans la mesure où celui-ci prend davantage de place dans l'espace et occupe ainsi un volume plus important. En outre, plus le nombre de monomères est important et plus en ajouter n'apporte qu'un faible impact sur le diamètre de la sphère ayant le même volume que celui-ci car le volume du nouveau monomère se répercute sur une couche de la sphère devenue plus grande. (voir Figure 6b)

3.2.2.1.4. Porosité

Au niveau de la porosité, il est clair qu'elle semble converger vers 1 quand le nombre de monomères devient très grand. Au regard de la formule permettant de la déterminer, il en découle que le rapport du volume équivalent sur le volume de la sphère entourant l'agrégat tend vers 0, ce qui s'explique par le fait que l'ajout d'un monomère a un impact plus important sur le volume de la sphère englobant l'agrégat qu'il n'en a sur le volume de l'agrégat. Autrement dit, il contribue à l'augmentation du vide dans la sphère environnante. A nouveau ici nous avons dû procéder à une moyenne des valeurs ressorties par le programme pour chacun des différents agrégats générés possédant un nombre de particules similaires mais une structure dans l'espace différente. En effet, des agrégats ayant le même nombre de monomères posséderont des caractéristiques et des propriétés différentes, d'où la nécessité de raisonner sur une valeur moyenne pour obtenir un résultat représentatif. (voir Figure 5c)

Cette courbe est cohérente avec les résultats expérimentaux de l'étude [6]. En effet, les conclusions de l'étude permettent de mettre en avant le fait que plus un agrégat compte de monomères et plus la porosité au sein de celui-ci augmente également. De la même manière que pour le MCN on observe la présence d'un palier à partir d'un certain nombre de particules. Dans notre modèle numérique ce palier tend vers une porosité égale à 1 mais en réalité, celui-ci peut varier comme le montre la courbe expérimentale. Cela s'explique par le fait que nous n'avons pas pris en compte l'impact de la température et de la fraction massique du liant dans notre étude qui joue un vrai rôle sur l'évolution de la porosité au sein des agglomérats. (voir Annexe 6.14.)

3.2.2.1.5. Rayon maximal

Il est clair que l'augmentation du nombre de monomères dans l'agrégat conduit également à l'accroissement du rayon de la sphère entourant cet agrégat. (voir Figure 6c)

Ainsi, nous voyons bien que les résultats obtenus divergent quelque peu de ceux de l'étude, dans la mesure où les populations générées n'étaient pas identiquement semblables. De ce fait, nous voulions tenter d'expliquer davantage ces différences, afin non seulement d'identifier leurs sources mais également de voir si elles sont justifiées. C'est pourquoi nous avons mené à bien une analyse sensitive des paramètres des agrégats, axés principalement sur D_f et K_f , étant perçus comme les facteurs principaux ayant été changés par rapport à l'étude

du lit fluidisé expérimentale. Ainsi, l'objectif de la section suivante est de faire varier D_f et K_f pour évaluer les incertitudes qu'ils engendrent et ainsi connaître leur influence sur les résultats que nous avons obtenus. Notons toutefois qu'en faisant varier D_f et K_f , le code que nous avons implémenté ne permet plus de générer ces agrégats car ils englobent d'autres types d'agrégats et pas seulement ceux relatifs au lit fluidisé.

3.2.2.2. Dimension fractale

3.2.2.2.1. Nombre de coordinence moyen

Nous pouvons voir que la coordinence moyenne a une légère tendance à augmenter avec la dimension fractale bien qu'elle reste relativement stable à une valeur très proche de 2 car le nombre de monomères étant de 100 il est déjà conséquent. Ainsi, le taux d'occupation de l'espace change mais les particules primaires conservent un unique contact de part et d'autre dans le lit fluidisé. (voir Annexe 6.15.) En revanche, nous obtenons simplement une tendance, c'est pourquoi nous avons décidé de réaliser 20 agglomérats différents pour 3 valeurs de dimension fractale fixées, soit 2,0 ; 2,15 et 2,30 puis d'obtenir la valeur moyenne de rayon maximal pour un préfacteur fractal donné : `mean_aggregate = aggregates.groupby(['df']).mean()`

Mais le problème est que la valeur du D_f pour chaque agrégat n'est défini nulle part sur Jupyter. Nous avons donc dû modifier le code "Read_spheres" que nous avons nommé "Read_spheres_v3" : (voir Annexe 6.16.)

Avant la génération des agrégats nous connaissons la valeur de leur D_f car c'est nous-même qui l'imposons. Nous renommons donc les fichiers de la manière suivante : *nom_du_fichier_* D_f (exemple : Pour un premier agrégat de 100 monomères généré avec un D_f de 2.15 nous l'avons nommé : N_00000100_Agg_0000001_2.15.dat). Le "df_attendu" du code va récupérer ce qu'il y a d'écrit entre le dernier "_" et le ".dat" c'est-à-dire la valeur du D_f de l'agrégat généré. Le "spheres["df"] = float(df_attendu)" va finalement permettre de convertir chaque D_f en un nombre et d'associer chacun d'eux à leur agrégat généré. Le "mean_aggregate" va donc ainsi bien pouvoir être calculé ce qui nous permet d'obtenir une figure plus représentative.

Cela est confirmé par l'étude expérimentale et les conclusions qui en découlent. En effet, lorsque la dimension fractale augmente, les monomères occupent mieux l'espace. C'est-à-dire que les particules vont se resserrer entre elles et donner à l'agrégat une structure plus compacte. Cette compacité plus importante se traduit alors par une augmentation des points de contact entre les monomères de l'agrégat. De ce fait, le MCN vient à augmenter. En réalité, nous avons vu précédemment que le MCN pouvait prendre des valeurs bien plus élevées que 2 (valeur limite dans notre simulation numérique). Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que la croissance du MCN en fonction de D_f est bien plus importante dans les faits que celle que nous avons obtenue. Cela reste néanmoins à confirmer expérimentalement.

3.2.2.2.2. Diamètre de giration

Ainsi, le diamètre de giration décroît lorsque la dimension fractale augmente. On en déduit alors que le moment d'inertie de l'agrégat diminue, ce qui est cohérent avec l'essence même de l'augmentation de la dimension fractale qui contribue à une occupation de l'espace moins lacunaire et plus structurée vers le centre. (voir Annexe 6.17.)

3.2.2.2.3. Diamètre équivalent

De plus, le diamètre équivalent reste également inchangé. En effet, c'est un paramètre quantitatif qui donne une indication du volume occupé par l'ensemble des monomères de l'agrégat mais en aucun cas de la manière dont sont réparties ces particules. (voir Annexe 6.18.)

3.2.2.2.4. Porosité

La croissance de la dimension fractale visant à repenser l'organisation spatiale au niveau de l'agrégat en augmentant son taux d'occupation dans l'espace, c'est naturellement que la part de vide dans la sphère environnante diminue. Cela est confirmé par les résultats obtenus expérimentalement dans l'étude [6], la compacité augmentant, les vides au sein de l'agrégat diminuent. (voir Annexe 6.19.)

3.2.2.5.2. Rayon maximal

L'augmentation de la dimension fractale tend à réduire l'espace libre entre les monomères. C'est pourquoi il est également évident que le rayon de la sphère environnante se trouve affecté avec une diminution. Cela se confirme avec la méthode de la valeur moyenne évoquée précédemment. (voir Annexe 6.20.)

3.2.2.3. Lacunarité

3.2.2.3.1. Nombre de coordinence moyen

L'idée est d'obtenir à nouveau une courbe très significative. Pour permettre au "mean_aggregate" d'être calculé nous avons effectué les mêmes étapes que précédemment avec D_f mais cette fois ci avec K_f , dont les valeurs prises sont 1 ; 1,15 ainsi que 1,3 ; grâce à la fonction suivante : `mean_aggregate = aggregates.groupby(['kf']).mean()` (voir Annexe 6.21.)

Dès lors, il vient que la croissance du préfacteur fractal tend à avoir une faible influence sur la coordinence moyenne. En effet, lorsque celui-ci augmente, les monomères constituant l'agglomérat se rapprochent davantage pour former un ensemble d'apparence plus compact, mais chaque monomère est en contact avec le même nombre de voisins qu'il ne l'était auparavant. (voir Annexe 6.22.) L'organisation dans l'espace diffère mais les interactions entre monomères restent inchangées. Cette légère augmentation peut alors s'expliquer par le manque de précision de notre calcul de coordinence. En effet, lorsque les monomères sont trop proches sans même parfois se toucher, l'algorithme agit alors comme s'ils étaient en contact car l'écart entre la distance le séparant et la somme des 2 rayons respectifs devient quasiment nulle.

3.2.2.3.2. Diamètre de giration

Nous voyons qu'il est inversement proportionnel au préfacteur fractal. Ceci s'explique par le fait que les monomères les plus éloignés tendent à se rapprocher du centre d'inertie de l'agrégat dans la mesure où ce dernier devient plus compact avec une proximité entre les monomères plus importante, faisant ainsi diminuer le moment d'inertie total de l'agrégat. En effet, la majorité de la masse est moins éloignée du centre et l'agrégat est moins entraîné en rotation sur lui-même. (voir Annexe 6.23.)

3.2.2.3.3. Diamètre équivalent

De même, l'évolution du préfacteur fractal n'ayant aucun impact sur le volume des monomères et de l'agrégat, ce paramètre n'a aucune influence sur la taille de la sphère équivalente. (voir Annexe 6.24.)

3.2.2.3.4. Porosité

Nous pouvons voir que la porosité est inversement proportionnelle au préfacteur fractal. Ainsi, nous l'expliquons par le fait que l'augmentation de ce dernier tend à compacter l'agrégat en trouvant des points de contacts plus resserrés entre les monomères, contribuant

ainsi à la diminution du volume de la sphère entourant l'agrégat. Or, le volume équivalent restant inchangé comme nous l'avons précédemment évoqué, il en convient que la part de vide dans la sphère environnante ne peut que diminuer. (voir Annexe 6.25.)

Ce résultat est corroboré par les conclusions expérimentales de l'étude [6], qui montrent que plus D_f ou K_f augmente, mieux les monomères occupent l'espace et se resserrent et donc en conséquence le réarrangement structural de l'agrégat tend à combler les vides en son sein.

3.2.2.3.5. Rayon maximal

Comme les particules sont plus rapprochées, il en vient que le rayon de la sphère entourant l'agrégat diminue. Cependant ce n'est à nouveau qu'une tendance peu significative dans la mesure où pour une même valeur de D_f , un agrégat peut posséder une structure bien différente rappelons-le. Néanmoins, les résultats plus significatifs obtenus ci-après sont formels et confortent cette idée. En effet, nous voyons bien que le resserrement des monomères tend à faire baisser cette valeur du rayon maximal. (voir Annexe 6.26.)

Nous pouvons dès lors apporter un regard critique sur l'ensemble de ces résultats obtenus. En effet, afin d'augmenter leur précision, il aurait été préférable de générer davantage d'agrégats avec des valeurs de nombre de particules primaires ou encore de D_f et K_f plus proches pour obtenir une tendance bien plus significative. En outre, nous aurions pu travailler sur des plages d'études plus grandes pour nos paramètres afin de déceler des variations plus importantes mais cela était malheureusement impossible du fait que la génération d'agrégats n'était pas compatible avec toutes les combinaisons de paramètres souhaitées. Par exemple, en fixant D_f à 2,3 nous ne pouvions pas choisir un K_f supérieur à 1,3.

Il est clair que cette brève analyse permet d'expliquer et de justifier les résultats de l'étude. En effet, nous pouvons voir que la population A précédemment évoquée possède une porosité moyenne de 0,57, ce qui est bien inférieure à celle que nous avons pu obtenir avec notre génération. Nous savons également que celle-ci possède un K_f bien supérieur à celui que nous avons utilisé dans notre code. Or, nous avons pu constater qu'une augmentation du K_f tend à faire augmenter la porosité, et ce de façon plus significative encore quand les valeurs prennent de plus en plus d'ampleur, en vue du caractère non linéaire de la courbe. C'est donc tout naturellement que cet écart de valeur de porosité apparaît. Qui plus est, en se référant à la population B de l'étude au K_f sensiblement identique au nôtre mais avec un D_f bien supérieur, nous constatons à nouveau une porosité de 0,57 donc bien plus faible, ce qui est à nouveau cohérent au vue de l'influence de D_f sur la porosité. Ainsi, au-delà des facteurs impactants non pris en compte dans la génération de nos agrégats et évoqués ultérieurement, nous sommes en mesure d'expliquer les incertitudes engendrées par des changements sur D_f et K_f ainsi que les résultats divergents des nôtres de l'étude, ce qui nous amène à comprendre les conséquences de l'incapacité du code à fonctionner pour certaines combinaisons de paramètres.

3.2.3. Analyse de l'influence d'autres facteurs, tirée de la littérature

Les résultats obtenus dans notre étude sont le fruit d'une simulation numérique. Nous avons donc observé les propriétés des agglomérats modélisés en fixant directement certains paramètres comme D_f et K_f . On s'intéresse dans cette section aux conditions physiques qui nous ont permis d'obtenir la valeur de ces paramètres que nous avons fixés. Il s'agira ainsi de mettre en lumière l'influence des conditions expérimentales qui influent directement sur les caractéristiques des agglomérats. Notons toutefois que ces conditions expérimentales ne sont pas prises en compte dans la simulation numérique que nous avons réalisée mais elles ont largement été discutées dans l'étude [6]. Le but est d'expliquer les causes qui amènent les propriétés morphologiques à varier en fonction des agglomérats. Cette section s'inscrit donc

en complément des résultats que nous avons explicités précédemment pour leur donner plus de sens et pour mieux les expliquer.

3.2.3.1. Influence de la température

Les expériences menées dans l'étude [5] permettent de mettre en avant l'influence de la température sur les différentes caractéristiques des agglomérats. En effet, il apparaît que faire augmenter la température (dans l'étude de référence, elle varie entre 30 et 90°C) provoque l'augmentation de la dimension fractale. Or nous avons évoqué dans la partie précédente que plus la dimension fractale augmente et plus le MCN augmente, alors plus la porosité diminue. En d'autres termes, les agglomérats produits à une température plus élevée sont plus denses et remplissent mieux l'espace. C'est-à-dire que pour un agglomérat de même longueur mais généré à une température plus faible le nombre de particules sera plus faible que pour un agglomérat produit à une température plus élevée. Ainsi, il apparaît que la température est un facteur déterminant pour les caractéristiques physiques des agglomérats et qu'il s'agit d'un des paramètres qui participent à expliquer leurs variations.

On peut expliquer ces conséquences physiquement. En effet, une augmentation de la température implique un séchage plus rapide des gouttelettes qui se déposent sur les particules du lit fluidisé. Ainsi, la surface occupée par ces gouttelettes de liant sur les particules diminue. Dès lors, les ponts fluides entre les particules se forment plus difficilement ce qui résulte en des agrégats plus petits. Les ponts créés entre les particules étant plus fragiles et plus petits, la structure des agglomérats devient plus compacte ce qui est caractérisé par l'augmentation de D_f . En conséquence, la porosité vient à diminuer car les vides au sein de l'agglomérat sont de moins en moins présents et le MCN augmente car les particules se resserrent entre elles.

3.2.3.2. Influence de la fraction massique du liquide liant

Il a été montré expérimentalement qu'augmenter la fraction massique du liant entraîne l'augmentation du taux de croissance de l'agglomérat. En effet, un taux d'agglomération plus élevé pour une fraction massique de liant plus élevée n'a pas seulement été rapporté sur la base des résultats expérimentaux d'un nombre d'auteurs dans la littérature, mais cela pourrait également s'expliquer au moyen de procédés à l'échelle microscopique. L'argument est que les gouttelettes sessiles (méthode utilisée pour la caractérisation des densités surfaciques d'énergie solides et, dans certains cas, des aspects des tensions superficielles des liquides) avec les mêmes propriétés sont plus visqueuses à une fraction massique de liant plus élevée et, par conséquent, plus collante, de sorte qu'elles puissent plus facilement dissiper l'énergie cinétique des collisions entre particules. La satisfaction du critère de Stokes pour une agrégation réussie après collision sur un point humide devient alors plus facile, de sorte que le taux d'agglomération augmente. Indépendamment des limitations et des facteurs encore inconnus mentionnés dans la section précédente, le même argument peut être développé pour expliquer la structure des agglomérats produits avec différentes fractions massiques initiales de liant.

Étant donné que plus de liant signifie une agrégation plus facile, les gouttelettes sessiles avec plus de liant, à séchage constant et dans d'autres conditions, seront plus « jeunes » et plus grandes lorsqu'un événement d'agrégation aura lieu, de sorte qu'il en résultera des ponts plus grands et plus solides. Lorsqu'ils sont liquides, ces ponts sont plus visqueux et contiennent plus de matière solide après solidification. Par conséquent, on peut supposer qu'ils sont plus capables de résister aux collisions inter-particules ultérieures que les ponts créés à partir de fines gouttelettes sessiles. Cependant, avec des ponts plus solides, les arrangements plus lâches des particules primaires dans l'espace ont une plus grande probabilité de survivre dans le lit fluidisé. De ce fait, plus d'agglomérats de ce type sont obtenus à une fraction massique de liant plus élevée, résultant en un agglomérat modérément plus élevé en porosité, et donc de dimension fractale et nombre de coordination inférieurs.

3.2.3.3. *Influence des particules primaires poreuses*

Il a été montré que l'utilisation de particules primaires poreuses réduit le taux d'agglomération de l'agglomérat, car la pénétration de liquide dans le milieu poreux réduit la capacité adhésive des gouttelettes sessiles. Selon nos recherches précédentes, une croissance plus lente semble présager à une dimension fractale et à un nombre de coordination plus élevés, et à une porosité et lacunarité moindres. Cependant, cela ne correspond pas aux résultats de l'analyse structurale expérimentale des agglomérats. En réalité, en cas de particules primaires poreuses D_f reste constant, le MCN diminue légèrement et la porosité de l'agrégat augmente. Le préfacteur K_f est le seul descripteur qui se comporte comme prévu, en diminuant modérément, ce qui, à dimension fractale constante, signifie une structure hétérogène des agglomérats à lit fluidisé de pulvérisation en cas de porosité de particules primaires. Il advient donc que le modèle de dépendance entre facteurs morphologiques étudiés plus haut ne se retrouvent pas avec les particules poreuses. Il n'y a enfin, pas de corrélation entre les principaux facteurs morphologiques dans l'étude de particules poreuses.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

En conclusion, ce projet fut un véritable avantage et une belle expérience dans notre formation d'ingénieur, aussi bien concernant l'acquisition de nouvelles compétences et connaissances, que l'apprentissage de la gestion et de la coordination des tâches. En effet, ce projet nous a permis d'apprendre à travailler en groupe sur un thème scientifique et d'actualité qui nous était étranger, selon une approche autre que celle par laquelle nous recevons nos enseignements plus structurés à l'INSA, plus basée sur l'autonomie et la prise d'initiatives. Nous l'avons en effet perçu comme un premier pas dans le monde de la recherche, notamment en raison des tâches qui nous ont été confiées et de la difficulté d'un sujet face auquel nous trouvions vite nos limites dans la compréhension. Grâce à ce projet, nous avons pu découvrir les nombreuses utilisations et domaines d'applications des micro ainsi que des nanoparticules. Nous sommes désormais informés concernant les propriétés morphologiques de celles-ci et à même de jouer à moindre mesure sur différents paramètres de leur structure afin d'obtenir les agrégats souhaités. De plus, nous avons appréhendé plusieurs outils informatiques, en passant par les logiciels comme FracVAL ou encore la prise en main d'un nouveau langage de programmation comme Python. De ce fait, nous nous sommes rendu compte de l'importance de la simulation numérique dans le monde des sciences pour étudier divers phénomènes physiques.

Concernant les nanoparticules en elles-mêmes, les technologies leurs ayant recours offrent des éventails d'utilisation d'une immense diversité. C'est notamment le cas dans le monde médical. La performance des soins et les perspectives de reconstruction et d'innovations médicamenteuses permettent des solutions spectaculaires. Par le biais de ces nanotechnologies, les chercheurs possèdent des armes supplémentaires, par exemple, afin de lutter contre les maladies telles que les cancers.[\[9\]](#)

Nous avons tous les cinq conclus sur l'apport personnel de cet E.C. projet.

Gauthier DECITRE : Ce projet original et inconnu de prime abord a pour ma part trouvé un intérêt tout particulier car il permet de visualiser un cas pratique impliquant de nombreuses notions que nous avons pu voir jusqu'ici de manière très théorique. En effet, l'étude du lit fluidisé de nanoparticules est à la croisée de nombreux domaines scientifiques (comme la chimie et la thermodynamique) et permet d'illustrer à quel point ces matières sont liées dans des applications nécessaires à la vie courante. Le projet a surtout été l'occasion d'échanger en groupe sur les modalités de recherche et d'expérience, et a été l'occasion pour moi de m'intéresser à la littérature scientifique, que je trouvais jusqu'ici inaccessible. J'ai beaucoup

apprécié notre travail de groupe et la dynamique qui nous a tous permis de progresser sur de nombreux points, scientifiques comme organisationnels.

Tristan LE ROY : Mener à bien ce projet m'a personnellement beaucoup intéressé. En effet, cela m'a permis de m'initier à la recherche et de réfléchir quant à la suite de mes études en envisageant la possibilité de faire une thèse dans le futur. C'est un sujet que j'ai beaucoup apprécié et que je ne connaissais pas auparavant et qui a piqué ma curiosité au fil des séances. De plus, la gestion de ce projet m'a appris à travailler avec des personnes que je ne connaissais pas forcément initialement et qui a permis de mettre à l'épreuve nos capacités à nous adapter et à nous organiser en nous répartissant les différentes tâches à effectuer par exemple.

Damien MONNEAUX : Si m'orienter vers ce projet n'était pas mon choix principal, il n'en reste pas moins qu'il s'est avéré très enrichissant. En effet, aborder un thème qui m'était totalement inconnu n'a fait qu'agrandir ma culture scientifique, découvrant ainsi que les nanoparticules étaient au cœur de notre quotidien et s'inscrivaient dans de nombreuses applications. De la découverte d'un langage de programmation à l'utilisation de nouveaux outils de simulation numérique, j'ai pu renforcer mes compétences en informatique, tout en me rendant compte de leur importance pour mener à bien des études traitant de problèmes physiques. En outre, j'ai trouvé le mode de travail axé sur l'autonomie et la recherche très motivant, d'autant plus que l'encadrement offert était optimal en cas d'interrogations.

Mathys OLIVIER : Ce projet m'a véritablement surpris. En effet, je ne pensais pas découvrir autant le monde des micro/nanoparticules - monde qui ne m'était d'ailleurs pas familier - de manière informatique. La découverte de FracVAL et de sa génération d'agrégats et l'utilisation de codes Python avec Jupyter m'ont particulièrement plu et m'ont donné un avant-goût de ce que pouvait être un travail de recherche. De plus, le fait de travailler en groupe m'a permis de m'organiser et d'échanger efficacement avec des personnes que je ne connaissais pourtant pas. La confrontation de nos différents points de vue nous a ainsi permis de mener à bien ce projet. Finalement, les nombreux conseils, aides et explications apportés par notre professeur m'ont été très enrichissants et m'ont permis de mieux comprendre ce projet très complexe. Ainsi, je ne suis pas resté dans l'impasse et j'ai pu améliorer grandement mes connaissances scientifiques et mes compétences informatiques.

Soline PICARD : Travailler sur un thème d'actualité m'a plu. De plus, n'étant pas familière avec le thème des micro/nano particules, j'ai été intéressé par la découverte de leur utilisation ainsi que de leurs diverses propriétés. J'ai trouvé très enrichissant de travailler en groupe sur un tel projet, tout comme d'apprendre à se répartir les tâches, d'organiser notre temps de travail, ainsi que de faire connaissance avec notamment un nouveau logiciel de simulation numérique, qui est FracVAL. Enfin, l'initiation au monde de la recherche par le biais de l'article scientifique a également participé à étoffer mes connaissances scientifiques.

Nous pouvons apporter un regard critique quant à la poursuite de ce projet pour les années futures, en se concentrant sur les éventuelles améliorations qui pourraient être apportées. En effet, c'est de façon unanime que nous aurions aimé que celui-ci comporte une partie plus pratique, avec pourquoi pas une expérience en laboratoire, même minime, mais qui aurait contribué à davantage d'interaction et de concret. Un autre point sensible se trouve être la difficulté globale régie par ce projet. En effet, bien que nous ayons été remarquablement encadrés, nous avons été bloqués dans la compréhension de certains phénomènes physiques. Les notions inculquées nous étaient parfois relativement abstraites, et ont souvent conduit à une exploitation de la documentation fournie et de la simulation numérique plus sommaire et incomplète en comparaison à celle que nous aurions pu réaliser avec un bagage scientifique plus conséquent.

Pour clôturer ce rapport, nous souhaitons remercier Monsieur José MORÀN, notre enseignant encadrant, pour l'aide, la gentillesse ainsi que la bonne humeur dont il a fait preuve, durant la durée du projet. En effet, il nous a aiguillé pour la prise en main des différents outils

numériques et nous a partagé des pistes de recherche afin de développer notre réflexion ainsi que notre curiosité et notre sens de l'autonomie. De plus tout au long de ce projet, il a pu répondre à nos questions, tout en nous expliquant des notions très abstraites de façon simplifiée afin de faciliter notre compréhension.

5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **lien internet** : <https://valortecs.com/fr/agglomeration> (valide à la date du 07/04/2021)
- [2] **lien internet** : https://fr.wikipedia.org/wiki/Lit_fluidis%C3%A9#:~:text=L'invention%20du%20lit%20fluidis%C3%A9,de%20charbon%20r%C3%A9duit%20en%20poudre. (valide à la date du 28/05/2021)
- [3] **lien internet** : <https://valortecs.com/fr/agglomeration> (valide à la date du 07/04/2021)
- [4] **lien internet** : <https://www.lesechos.fr/2010/02/nanoparticules-au-quotidien-des-applications-extremement-diverses-438842> (valide à la date du 28/05/2021)
- [5] **lien internet** : <https://theconversation.com/exposition-aux-nanoparticules-un-risque-pour-le-cerveau-a-prendre-tres-au-serieux-101786> (valide à la date du 28/05/2021)
- [6] [Research article] Dadkhah, M., & Tsotsas, E. (2014). Influence of process variables on internal particle structure in spray fluidized bed agglomeration. Powder technology, 258, 165-173
- [7] **lien internet** : <https://www.alibaba.com/showroom/molybdenum-nanoparticles.html> (valide à la date du 07/04/2021)
- [8] [Simulation tool : FracVAL]
- Introduction to FracVAL (présentation) : <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34701.59368>
 - The user manual (document) : <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.17240.32007>
 - Download FracVAL (logiciel): <https://dx.doi.org/10.17632/mgf8wdcsfb.1>
- [9] **lien internet** : <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/nanotechnologies-et-medecine-une-revolution-annoncee-10822/> (valide à la date du 28/05/2021)

6. ANNEXES

FracVAL et codes Python

6.1. Modification des propriétés des agglomérats

```

Ctes - Bloc-notes
Fichier Edition Format Affichage Aide
module Ctes
    implicit none
    integer, parameter:: N=100                !Number of PP
    real, parameter:: Df=2.3                 !Fractal dimension
    real, parameter:: kf=1.15                !Fractal prefactor
    real, parameter:: rp_g=15.0              !Geometric mean PP
    real, parameter:: rp_gstd=1.00           !Geometric PP standard deviation
    integer, parameter:: Quantity_aggregates = 20 !Quantity of aggregates to be generated
    integer, parameter:: Ext_case = 0        !Activate extreme cases
    real, parameter:: Nsubcl_perc = 0.1      !controls the subclusters size (keep always in 10%, only increase when PC is not able to work)
    real, parameter:: tol_ov=10.**(-6.)      !Tolerance to overlapping
    real, parameter :: pi=4.0*atan(1.0)
    real R(N)                                !Primary particles radii and mass
    real X(N), Y(N), Z(N)                   !Coordinates of primary particles
    integer:: iter, i, j, k
end module Ctes

```

6.2. 12 valeurs de nombre de particules primaires composants les agglomérats

Nombre de monomères	Nombre d'agglomérats générés
13	34
20	82
24	113
32	150
44	178
74	156
90	129
110	101
148	61
199	31
237	19
257	15

6.3. Importation des codes et bibliothèques

```

Entrée [3]: import numpy as np
import pandas as pd

import matplotlib.pyplot as plt
%matplotlib notebook

from tqdm import tqdm
tqdm.pandas()

Entrée [4]: from fracval2py import Read_spheres, Plot_3d
from fracval2py import MCN
from fracval2py import N_primary_particles
from fracval2py import Rmax
from calcul_D_g_1 import D_g
from calcul_D_v_2 import D_v
from calcul_porosité_2 import porosité

```

6.4. Application des codes aux agrégats générés

```

aggregates = spheres.groupby(by="label").agg((np.mean))

aggregates["Rmax"] = aggregates.progress_apply(Rmax_spheres, axis=1, args=(spheres,))
aggregates["Np"] = aggregates.progress_apply(N_primary_particles, axis=1, args=(spheres,))
aggregates["MCN"] = aggregates.progress_apply(MCN, axis=1, args=(spheres,))
aggregates["D_g"] = aggregates.progress_apply(D_g, axis=1, args=(spheres,2.45,1.1))
aggregates["D_v"] = aggregates.progress_apply(D_v, axis=1, args=(spheres,2.45,1.1))
aggregates["porosité"] = aggregates.progress_apply(porosité, axis=1, args=(spheres,2.45,1.1))

```

6.5. Méthode de création d'un graphique

```

: fig = plt.figure(num=None, figsize=(10, 6), dpi=80, facecolor='w', edgecolor='k')
  fig.set_tight_layout(False)
  plt.plot(aggregates["Np"], aggregates["MCN"], "o-b", label="MCN")
  plt.plot(mean_aggregate["MCN"], "o-r", label="MCN mean")
  plt.xlabel('Number of Primary Particles, N_p (-)', fontsize=20)
  plt.ylabel('Mean coordination\n Number, MCN (-)', fontsize=20)
  plt.legend(fontsize=16, loc=0), plt.show()

```

6.6. Fonction pour calculer la coordinnence moyenne

```

# Calculate Mean Coordination Number (MCN)
#*****
def MCN(Agg, spheres):
    sph = spheres.loc[Agg.name]
    Npp = len(sph)
    if (Npp==1):
        return 0
    k = 0
    n_c_i = np.zeros(Npp)
    for i in range(0,Npp):
        xi = sph["x"].iloc[i]
        yi = sph["y"].iloc[i]
        zi = sph["z"].iloc[i]
        ri = sph["r"].iloc[i]

        n_c_i[i] = 0 # coordination number

        for j in range(i+1,Npp):
            xj = sph["x"].iloc[j]
            yj = sph["y"].iloc[j]
            zj = sph["z"].iloc[j]
            rj = sph["r"].iloc[j]

            dij = np.sqrt((xi-xj)**2+(yi-yj)**2+(zi-zj)**2)
            rij = ri+rj

            if (dij <= rij*1.000000000001 and i!=j):
                n_c_i[i] = n_c_i[i]+2
    return np.mean(n_c_i)

```

6.7. Fonction pour calculer le diamètre de giration à partir de la formule générale

```

# Calcul du diamètre de giration (D_g)
#*****
def D_g(Agg, spheres, Kf, Df):
    sph = spheres.loc[Agg.name]
    Npp = len(sph)
    S=0
    for i in range(0, Npp):
        ri = sph["r"].iloc[i]
        S=S+ri
    rp=S/Npp
    d_g=2*rp*(Npp/Kf)**(1/Df) # diamètre de giration
    return d_g

```

6.8. Fonction pour calculer le diamètre de giration à partir d'un raisonnement sur la distance au centre de masse

```

def D_g_1(Agg, spheres):
    sph = spheres.loc[Agg.name]
    Npp = len(sph)
    for i in range(0, Npp):
        ri = sph["r"].iloc[i]

        for j in range(i+1, Npp):
            rj = sph["r"].iloc[j]

    S=0
    for i in range(1, Npp+1):
        for j in range(1, Npp+1):
            S=S+(ri-rj)**2
    d_g=2*sqrt((1/(2*Npp**2))*S) # diamètre de giration
    return d_g

```

6.9. Fonction pour calculer le diamètre équivalent à partir du diamètre de giration

```
from math import sqrt
def D_v(Agg,spheres,Df,Kf):
    sph = spheres.loc[Agg.name]
    Npp = len(sph)
    S=0
    for i in range(0,Npp):
        ri = sph["r"].iloc[i]
        S=S+ri
    rp=S/Npp
    d_g=2*rp*(Npp/Kf)**(1/Df) # diamètre de giration
    d_v=sqrt(5/3)*d_g # diamètre équivalent
    return d_v
```

6.10. Fonction pour calculer le diamètre équivalent à partir d'un raisonnement sur le volume total de l'agrégat

```
from math import pi
import numpy as np
def D_v(Agg,spheres,Df,Kf):
    sph = spheres.loc[Agg.name]
    Npp = len(sph)
    V=0
    for i in range(0,Npp):
        ri = sph["r"].iloc[i]
        vi=np.power(ri,3)*(4/3)*pi
        V=V+vi
    d_v=2*np.power(3*V/(4*pi),1/3) # diamètre équivalent
    return d_v
```

6.11. Fonction pour obtenir la distance séparant le monomère situé à l'extrémité de l'agrégat par rapport au centre

```
#####
# Maximum radius of an aggregate
#####
def Rmax_spheres(spheres):
    x_cm, y_cm, z_cm = Center_mass(spheres)
    R_max = 0
    for i in range(len(spheres["x"])):
        dist = np.sqrt(np.power(spheres["x"].iloc[i]-x_cm,2)+\
            np.power(spheres["y"].iloc[i]-y_cm,2)+\
            np.power(spheres["z"].iloc[i]-z_cm,2)+\
            spheres["r"].iloc[i])
        if (dist > R_max):
            R_max = dist
    return R_max

def porosité(Agg,spheres):
    sph = spheres.loc[Agg.name]
    Npp = len(sph)
    sum_vi =0
```

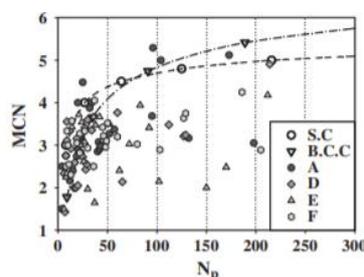
6.12. Fonction pour obtenir la distance séparant le monomère situé à l'extrémité de l'agrégat par rapport au centre

```
        np.power(spheres["y"].iloc[i]-y_cm,2)+\
        np.power(spheres["z"].iloc[i]-z_cm,2)+\
        spheres["r"].iloc[i]
        if (dist > R_max):
            R_max = dist
        return R_max

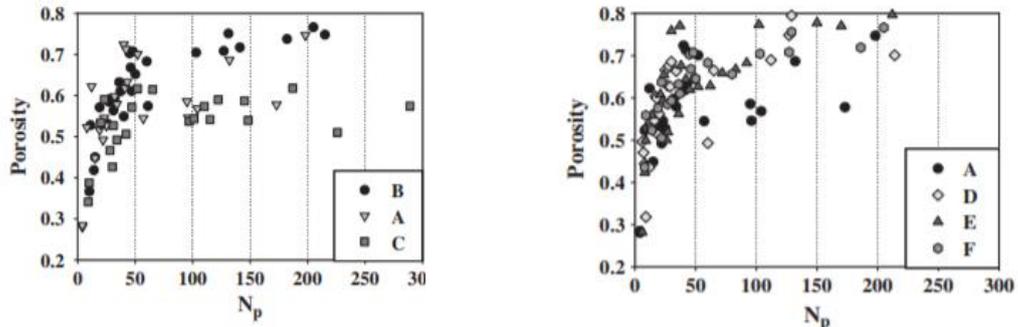
def porosité(Agg,spheres):
    sph = spheres.loc[Agg.name]
    Npp = len(sph)
    sum_vi =0
    if (Npp==1):
        return 0
    for i in range(0,Npp):
        ri = sph["r"].iloc[i]
        kf = sph["kf"].iloc[i]
        vi = np.power(ri,3)
        sum_vi += vi
    R_max =Rmax_spheres(sph)
    Veq = np.power(R_max,3)
    P=1-sum_vi/Veq # porosité
    return P
```

Courbes

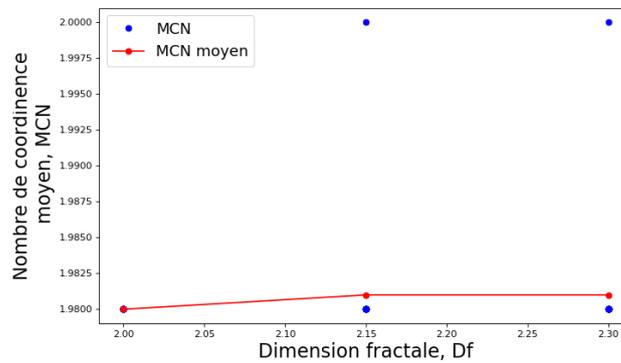
6.13. Courbes du nombre de coordinence moyen d'un agglomérat en fonction de son nombre de particules primaires, extrait de la documentation scientifique



6.14. Courbes de la porosité d'un agglomérat en fonction de son nombre de particules primaires, extraits de la littérature scientifique



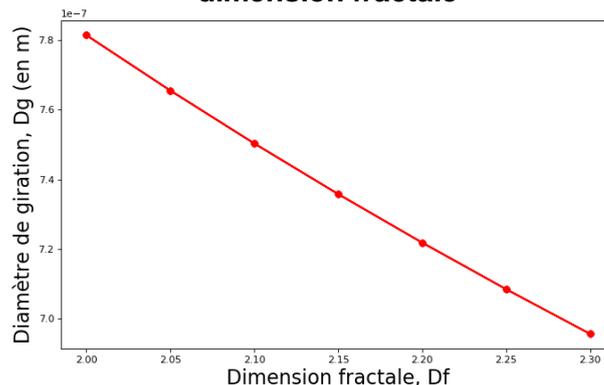
6.15. Modélisation du nombre de coordiance moyen d'un agglomérat en fonction de sa dimension fractale



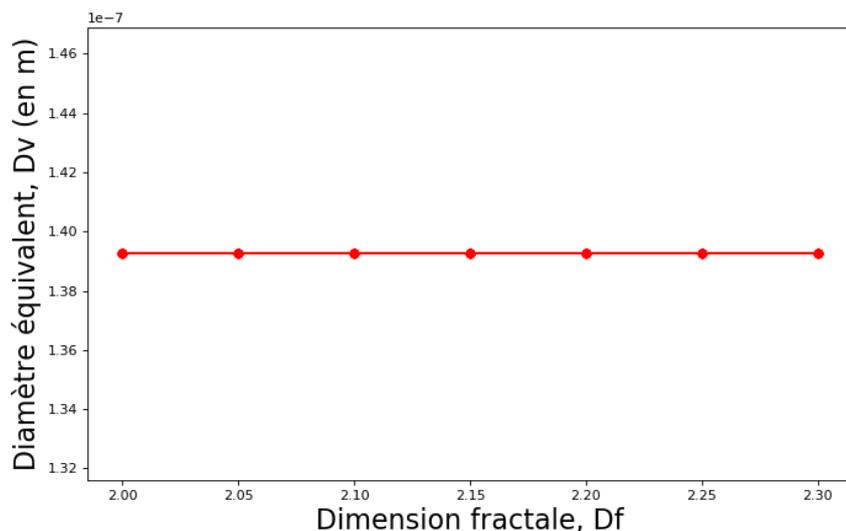
6.16. Fonction pour récupérer la valeur du D_f relative aux agglomérats et obtenir la structure de celui-ci

```
def Read_spheres_v3(path, scale, normalized):
    path_str = path.split("_")
    a = path_str[-1]
    df_attendu = a.split(".dat")[0]
    columns= ["x", "y", "z", "r"]
    spheres = pd.read_csv(path, sep="\s+", names=columns, dtype='float')
    spheres = spheres*scale
    spheres["df"] = float(df_attendu)
    if normalized:
        rp_mean = np.mean(spheres["r"])
        spheres = spheres/rp_mean
        x_cm = np.mean(spheres["x"])
        y_cm = np.mean(spheres["y"])
        z_cm = np.mean(spheres["z"])
        spheres["x"] = spheres["x"]-x_cm
        spheres["y"] = spheres["y"]-y_cm
        spheres["z"] = spheres["z"]-z_cm
    # Calculate the volume of spheres
    spheres["v"] = np.power(spheres["r"],3)*np.pi*4/3
    return spheres
```

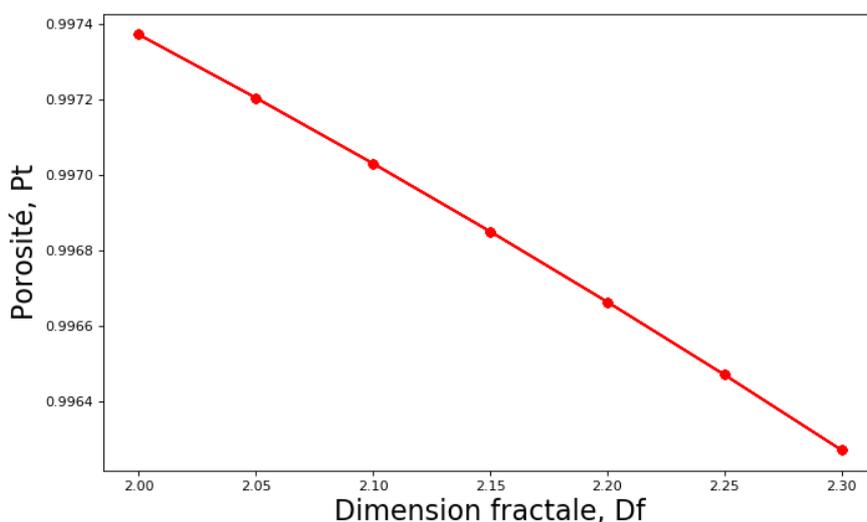
6.17. Modélisation du diamètre de giration d'un agglomérat en fonction de sa dimension fractale



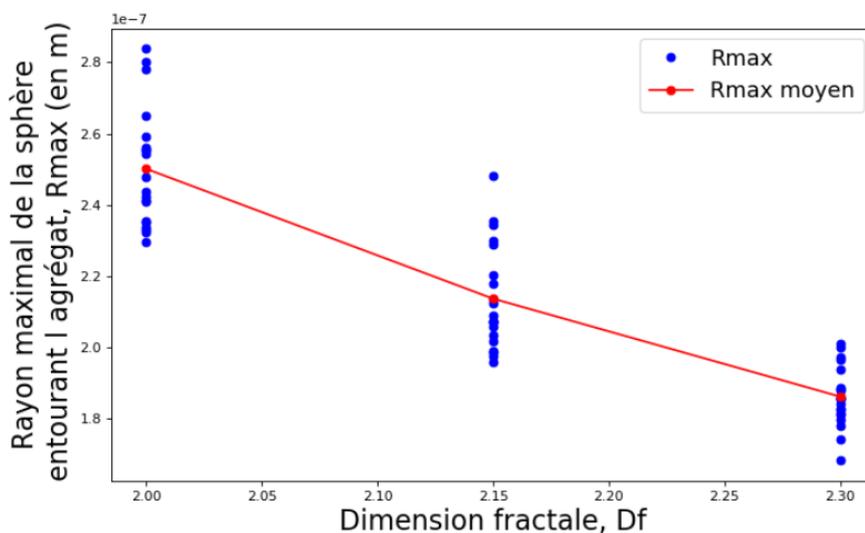
6.18. Modélisation du diamètre équivalent d'un agglomérat en fonction de sa dimension fractale



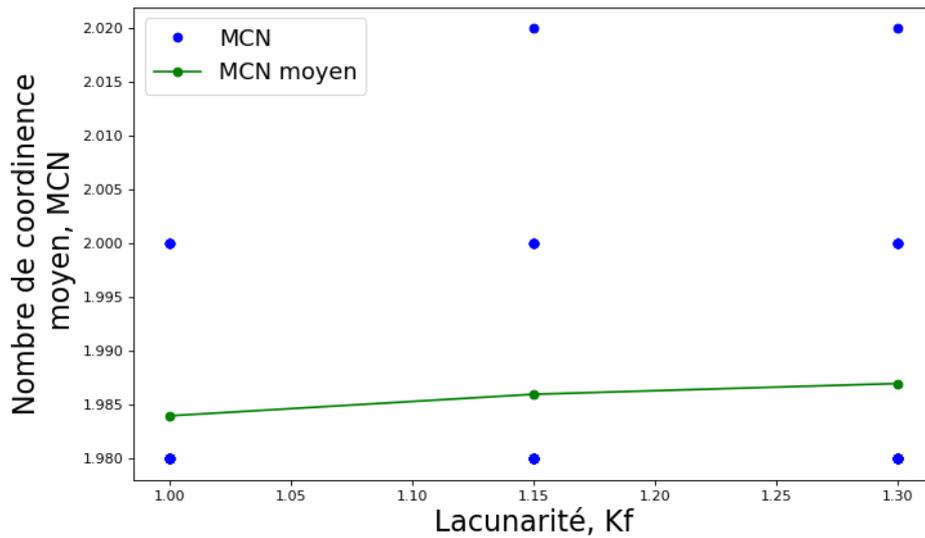
6.19. Modélisation de la porosité d'un agglomérat en fonction de sa dimension fractale



6.20. Modélisation du rayon maximal de la sphère entourant l'agglomérat en fonction de sa dimension fractale



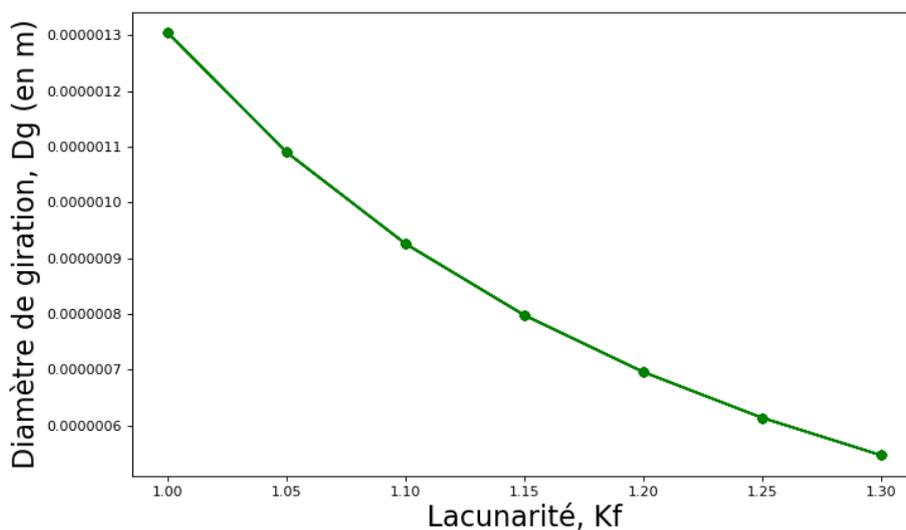
6.22. Evolution du nombre de coordinnence moyen d'un agglomérat en fonction de sa lacunarité



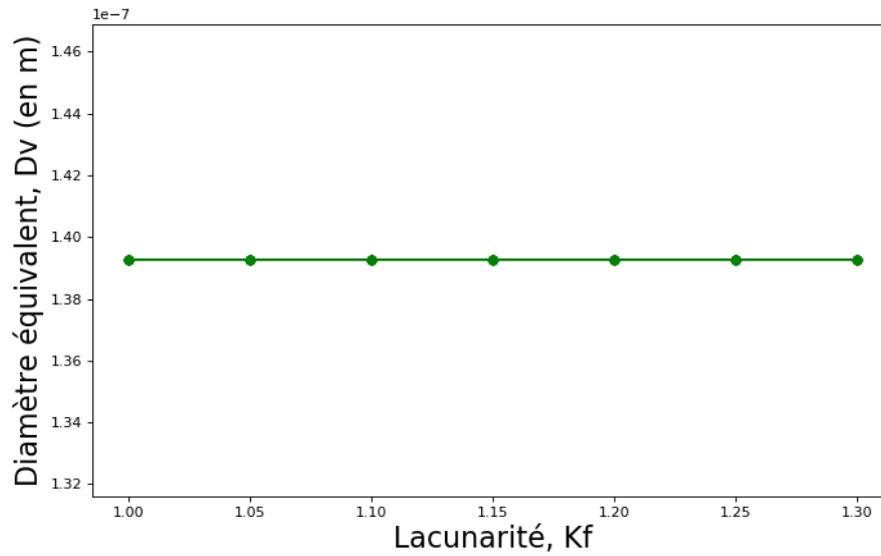
6.21. Fonction pour récupérer la valeur du K_f relative aux agglomérats et obtenir la structure de celui-ci

```
def Read_spheres_v2(path, scale, normalized):
    path_str = path.split("_")
    a = path_str[-1]
    kf_attendu = a.split(".dat")[0]
    columns= ["x", "y", "z", "r"]
    spheres = pd.read_csv(path, sep="\s+", names=columns, dtype='float')
    spheres = spheres*scale
    spheres["kf"] = float(kf_attendu)
    if normalized:
        rp_mean = np.mean(spheres["r"])
        spheres = spheres/rp_mean
        x_cm = np.mean(spheres["x"])
        y_cm = np.mean(spheres["y"])
        z_cm = np.mean(spheres["z"])
        spheres["x"] = spheres["x"]-x_cm
        spheres["y"] = spheres["y"]-y_cm
        spheres["z"] = spheres["z"]-z_cm
    # Calculate the volume of spheres
    spheres["v"] = np.power(spheres["r"],3)*np.pi*4/3
    return spheres
```

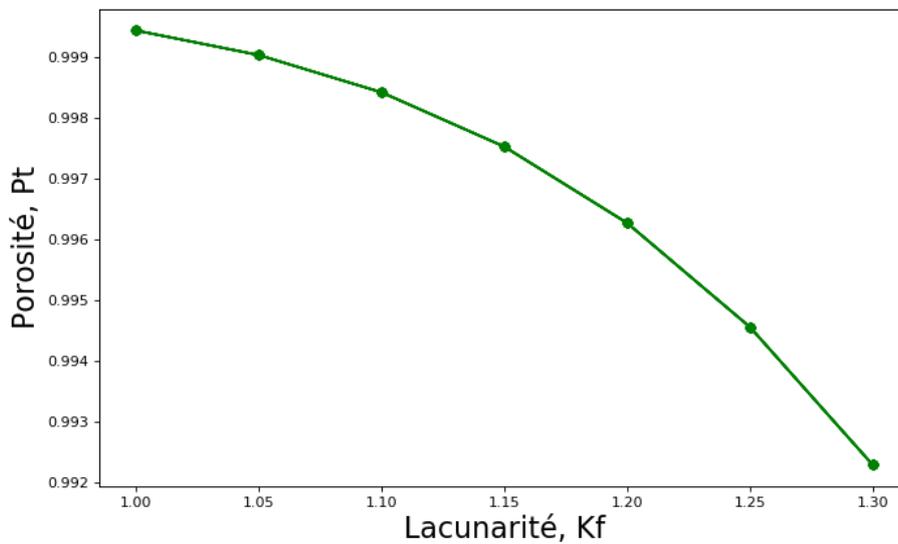
6.23. Evolution du diamètre de giration d'un agglomérat en fonction de sa lacunarité



6.24. Modélisation du diamètre équivalent d'un agglomérat en fonction de sa lacunarité



6.25. Evolution de la porosité d'un agglomérat en fonction de sa lacunarité



6.26. Evolution du rayon maximal de la sphère entourant l'agglomérat en fonction de sa lacunarité

