

Caracterisation des suspensions par des methodes optiques. modelisation par reseaux de neurones

Juilien Bongono

▶ **To cite this version:**

Juilien Bongono. Caracterisation des suspensions par des methodes optiques. modelisation par reseaux de neurones. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010. Français. NNT : 2010EMSE0577 . tel-00666171

HAL Id: tel-00666171

https://theses.hal.science/tel-00666171

Submitted on 3 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 2010 EMSE 0577

THÈSE

présentée par

Julien BONGONO

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

CARACTERISATION DES SUSPENSIONS PAR DES METHODES OPTIQUES. MODELISATION PAR RESEAUX DE NEURONES.

soutenue à Alès, le 03 septembre 2010

Membres du jury

Président :	Frédéric GRUY	Me de Recherche, École des Mines, St Etienne
Rapporteurs :	Bernard CUQ	Professeur, SupAgro, Montpellier
	Philippe BLANCHART	Me de Conférence, École de Céramique, Limoges
Examinateur(s) :	Yves HOLL	Professeur, Institut Charles Sadron, Strasbourg
	Nathalie AZEMA	Me assistante, École des Mines, Alès
	Anne JOHANNET	Chargée de Recherche, École des Mines, Alès
Directeur de thèse :	Pierre GAUDON	Me de Recherche, École des Mines, Alès

Spécialités doctorales :	**Responsables :**
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
GENIE DES PROCEDES	G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	P. BURLAT Professeur – Centre G2I
MICROELECTRONIQUE	Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère catégorie
PR 2	Professeur 2ème catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Dernière mise à jour le : 9 mars 2010

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) de l'École des Mines d'Alès (EMA).

Je tiens à remercier M. Yannick VIMONT et M. José Marie LOPEZ-QUESTA qui se sont succédés au poste de directeur du CMGD. Je leur remercie d'avoir facilité le déroulement de cette thèse.

Mes remerciements vont également à M. Pierre GAUDON qui a accepté de diriger ces travaux de recherche et dont les précieuses remarques et suggestions, tout au long de ces années, ont contribué à bâtir solidement ce travail.

Mes remerciements vont à Mme Nathalie AZEMA qui est à l'origine de ces travaux et dont les connaissances sur la caractérisation des suspensions par des méthodes optiques ont éclairé et guidé mes pas durant cette recherche. Encadrante de proximité, elle a su allier rigueur et souplesse qui ont permis l'aboutissement de cette thèse. La confiance qu'elle m'a portée et la marge de manœuvre qu'elle m'a accordée m'ont beaucoup aidées. Qu'elle soit assurée de tout mon respect et de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont aussi à Mme Anne JOHANNET, également encadrante de proximité, qui a conduit avec rigueur et disponibilité l'étude de l'estimation de la dimension fractale des suspensions par les réseaux de neurones. Ses remarques constructives ont permis d'améliorer la qualité du présent document.

Je remercie M. Bernard CUQ et M. Philippe BLANCHARD qui ont accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je leur suis reconnaissant pour le temps précieux qu'ils vont y consacrer et pour leur participation à mon jury de soutenance.

Je remercie M. Frédéric GRUY qui a participé à mon jury de passage en 2ème année et dont les recommandations m'ont permis d'orienter et d'asseoir mes recherches. Il me fait l'honneur de participer, une seconde fois à mon jury de soutenance en tant qu'examinateur. Je souhaite qu'il trouve dans ces lignes, l'expression de ma profonde reconnaissance. Je suis également reconnaissant à M. Yves Holl pour avoir spontanément accepté d'examiner ce mémoire.

Je ne saurais oublier l'équipe d'enseignants-chercheurs, de techniciens et d'administrateurs du CMGD ainsi que le personnel de la direction de l'École des Mines d'Alès qui ont su rendre les conditions de travail si agréables. Je remercie tout particulièrement Laurent CLERC, Jean-Marie TAULEMESSE, Jean-Charles BENEZET, Didier PERRIN, Jean Christophe Quantin, Max NEMOZ-GAYARD, Sylvie CRUVELIER, Michelle BRUN ...

Je tiens à remercier Jean Pierre et Cathérine DEMANGE ainsi que Bernard et Cathérine LECLERC que j'ai connus lors de mes études à Strasbourg. Depuis, ils ont toujours été présents. Merci pour leur indéfectible soutien.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont rendu le quotidien de ces années si propice à mon travail : mes collègues élèves-chercheurs à travers l'Association des THésards de l'École des Mines d'Alès (ATHEMA), Annie MOULIN et tous ceux qui, dans l'Association des Internationaux de l'École des Mines d'Alès (AIMA), œuvrent pour une meilleure intégration des étudiants étrangers à Alès, et tout spécialement ma mère, mes frères et sœurs, pour leur dévouement.

Sommaire

Remerciements 3
Sommaire 5
Liste des symboles 9
Introduction générale 12
1. Synthèse bibliographique 16
1.1 Les suspensions 16
1.1.1 Définition 16
1.1.2 Classification 17
1.1.3 Énergies et potentiel d'interaction 18
1.1.4 Stabilité 25
1.2 La sédimentation 27
1.2.1 Théorie de la sédimentation 28
1.2.2 Analyse de la sédimentation pour la détermination de la distribution de taille des particules 28
1.2.3 Vitesse de sédimentation dans les suspensions dilué 30
1.2.4 Vitesse de sédimentation dans les suspensions concentrées 31
1.2.5 Vitesse de sédimentation dans les suspensions de particules cohésives 32
1.3 L'agglomération des particules en suspension 34
1.3.1 Agglomération des particules en milieu aqueux 34
1.3.2 Agglomération induite par les électrolytes et les macromolécules 35
1.3.3 Agglomération induite par cisaillement 37
1.3.4 Agglomérats structurées 38
1.4 Méthodes optiques d'analyse 44
1.4.1 Diffusion de la lumière dans les suspensions 44
1.4.2 Modèle de la reflectance diffuse intégré à l'analyseur optique Turbiscan MA 2000 47
1.5 Réseaux de neurones pour la caractérisation des suspensions 48
1.5.1 Présentation des réseaux de neurones formels 49
1.5.2 Propriétés fondatrices des réseaux de neurones 52
1.5.3 Apprentissage des réseaux de neurones 53
1.5.4 Dilemme biais-variance 55
1.5.5 Applications des réseaux de neurones 58

1.5.6 Exemples d'application des réseaux de neurones dans le domaine des suspensions 61
1.6 Conclusion 66
1.7 Références bibliographiques du chapitre 1 68
2. Matériaux et méthodes 75
2.1 Choix des matériaux 75
2.1.1 Les poudres 76
2.1.2 Préparation des suspensions 83
2.2 Matériels et méthodes 84
2.2.1 Le Turbiscan MA 2000 84
2.2.2 La granulométrie laser 85
2.2.3 L'électrophorèse capillaire 86
2.2.4 Le zétasizer nano ZS 86
2.2.5 Horiba CAPA-300 87
2.2.6 La surface spécifique BET 87
2.3 Conclusion 88
2.4 Références bibliographiques du chapitre 2 88
3. La sédimentation 90
3.1 Cinétiques de sédimentation 90
3.1.1 Description des profils de transmission et de rétrodiffusion 90
3.1.2 Modes de sédimentation 94
3.1.3 Choix de la cinétique pour la détermination de la vitesse de sédimentation et du diamètre des particules 100
3.2 Distribution granulométrique apparente 122
3.2.1 Procédure 122
3.3 Conclusion 135
3.4 Références bibliographiques du chapitre 3 136
4. Étude de l'agglomération et de la dispersion dans les suspensions aqueuses 137
4.1 Introduction 137
4.2 Détermination des caractéristiques granulaires (N, R) et de la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ des agglomérats par une approche numérique 138
4.2.1 Le paramètre k 139
4.2.2 Optimisation non linéaire pour déterminer R et N 141
4.2.3 Calcul de la dimension fractale des agglomérats à partir de R et N (approche numérique) 148
4.3 Détermination de la dimension fractale des agglomérats et des suspensions aqueuses par une approche expérimentale 152

4.3.1 Détermination expérimentale de la dimension fractale des agglomérats à partir du Turbiscan MA 2000 152
4.3.2 Détermination expérimentale de la dimension fractale des suspensions 159
4.3.3 Détermination de la longueur caractéristique 162
4.4 Corrélation de la dimension fractale avec la mobilité électrophorétique et le diamètre des agglomérats 164
4.4.1 Potentiel d'interaction entre les paires de particules d'alumine A 165
4.4.2 Corrélation entre le diamètre moyen de chute d_{chute} et la dimension fractale $\mathcal{D}_{susp}$ 167
4.4.3 Comparaison entre $\mathcal{D}_{susp}$ et $\mathcal{D}_a$ 169
4.5 Conclusion 171
4.6 Références bibliographiques du chapitre 4 172
5. Estimation de la dimension fractale des suspensions par réseaux de neurones 174
5.1 Introduction 174
5.2 Justification de la méthode 174
5.3 Constitution de la base de données et définition des variables d'entrée et de sortie 175
5.3.1 Les variables d'entrée et de sortie 176
5.4 Sélection des variables par la stratégie multi-échelle 177
5.4.1 Problème de classification pour la réduction de variables 179
5.4.2 Codage numériques des classes 181
5.4.3 Séparation linéaire 183
5.4.4 Séparation non linéaire 185
5.5 Identification de la dimension fractale 191
5.5.1 Hypothèse de linéarité de la dimension fractale 191
5.5.2 Modèle non linéaire de la dimension fractale 192
5.6 Conclusion 196
5.7 Références bibliographiques du chapitre 5 197
Conclusion générale 198
Annexe 1 : La règle de rétropropagation 200
Annexe 2 : La règle de Levenberg-Marquardt 205
Annexe 3 : Erreurs de mesure sur la vitesse de sédimentation et leur propagation 207
Annexe 4 : Coefficient de contrôle de l'apprentissage, Règle du perceptron 211
Annexe 5 : Valorisation des travaux réalisés 212
5. 1 Publications 212
5.1.1 Publication acceptée dans la revue « Powder Technologie » (DOI: 10.1016/j.powtec.2010.08.016) 212

5.1.2 Publication parue dans la revue « Récents Progrès en Génie des Procédés », Edition SFGP, Paris, France (N° 98, ISBN 2-910239-72-1) 241
5.2 Communications 248
5.2.1 Conférence de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP2009) ... 248
5.2.2 Conférence « European Student Colloid » (ESC2009) 248
5.2.3 Conférence « Sciences et Technologies des Poudres et Matériaux Frittés » (STPMF2009) 248
Liste des Figures 249
Liste des Tableaux 255

Liste des symboles

Symbole (Latin)	Nom	Unité (SI)
$\{\mathbf{c}\}$	Paramètres de connexion des réseaux de neurones	-
c_0	Terme constant (ou biais) des fonctions affines	-
$c_{M(i)}$	Concentration molaire de l'ion i	$mol.m^{-3}$
c(h,0)	Concentration de la suspension à la profondeur *h* au temps *t* = 0	$g.m^{-3}$
c(h,t)	Concentration de la suspension à la profondeur h et au temps t	$g.m^{-3}$
$c_i(\infty)$	Concentration d'un ion i à l'état de référence $W_{REP} = 0$	$mol.m^{-3}$
d	Diamètre des particules	m
d_{chute}	Diamètre moyen de chute des particules	m
d_s	Diamètre de surface projetée des particules	m
e	charge élémentaire	C
f(*x*)	Volume de recouvrement du liquide	m^3
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
$g(\mathbf{x}^k, \mathbf{c})$	Fonction de régression du réseau de neurones	-
g_s	Facteur de symétrie	-
h	Constante de Planck	J.s
h_c	Hauteur de la colonne de sédimentation	m
k	Paramètre libre de sédimentation	-
k_0	Pré-facteur fractal	-
$k_{abs.}$	Indice d'absorption (Partie imaginaire de l'indice de réfraction)	-
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
k^{-1}	Longueur de Debye	m
ℓ	longueur caractéristique de la colonne	m
ℓ_r	Epaisseur de recouvrement des chaînes	m
m	Indice complexe de réfraction	-
m_0	Indice complexe de réfraction du milieu dispersant	-
m_1	Indice complexe de réfraction du solide	-
m_s	masse de solide initial dans la suspension	kg
m_s'	Masse de solide en suspension à l'instant t	kg
m_ℓ	masse du liquide	kg
n	Indice de réfraction (partie réelle) ou paramètre libre de sédimentation	-
n_{pl}	Nombre de particules par unité de volume de macromolécules libres	m^{-3}
p	Perméabilité de surface de l'agglomérat	-
q	Ratio du rayon d'un agglomérat *R*, par le rayon r d'une particule primaire	-
r	Rayons des particules (primaires)	m
t	Durée de sédimentation	s
u	Potentiel des neurones	-
v_a	Vitesse de sédimentation d'un agglomérat isolé	$m.s^{-1}$
v_p	Vitesse de sédimentation des particules	$m.s^{-1}$
v_p^*	Vitesse de sédimentation de l'interface inférieure	$m.s^{-1}$
v_T	Vitesse caractéristique de la sédimentation des particules	$m.s^{-1}$
v_{susp}	Vitesse de sédimentation de la suspension	$m.s^{-1}$
v_∞	Vitesse de Stokes	$m.s^{-1}$
$v_{\infty 1}$	Vitesse de Stokes des particules de plus grande taille dans la suspension	$m.s^{-1}$
x	Variable réduite	-
$\{x_j\}$	Variables d'entrée des réseaux de neurones	-

$y_p(\mathbf{x}^k)$	Fonction calculée par le réseau de neurones ou sortie du réseau	-
A	Constante de Hamaker	J
B	Coefficient de réflexion des cellules de mesure du Turbiscan	-
C	Constante des interactions entre les particules	-
C_D	Coefficient de friction	-
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_{a-a}	Distance de séparation entre deux atomes ou deux molécules	m
D_H	Diamètre hydrodynamique	m
D_{p-p}	Distance de séparation entre deux particules	m
$\mathcal{D}_a$	Dimension fractale des agglomérats (Turbiscan MA 2000)	-
$\mathcal{D}_{susp}$	Dimension fractale des suspensions (Turbiscan MA 2000)	-
$\vec{E}$	Champ électrique	$V.cm^{-1}$
E_{VC}	Score de validation croisée	-
$E(\phi)$	Facteur d'imperméabilité	-
F_S	Force de friction (Stokes)	N
$G(\phi)$	Flux moyen de sédimentation	$m.s^{-1}$
I	Force Ionique	$mol.l^{-1}$
$J(c)$	Fonction de coût quadratique	-
K	Amplitude du vecteur de lumière diffusé	-
$L(\phi)$	Fonction de Happel	-
M	Masse d'une structure fractale	kg
N	Nombre de particules par agglomérat	-
N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
N_{Vi}	Nombre d'exemples de l'ensemble de validation i	-
Por.	Porosité des agglomérats	-
Pe	Nombre de Péclet	-
P_{osm}	Pression osmotique de la solution de polymère	Pa
Q_s	Efficacité d'extinction	-
R	Rayon d'un agglomérat	m
R^2	Coefficient de détermination	-
R_{chute}	Rayon moyen de chute	m
Rg	Rayon de gyration	m
$R_{e,p}$	Nombre de Reynolds des particules	-
R^λ	Reflectance diffuse	%
S	Facteur de structure d'un agglomérat	-
T	Température absolue	K
V_s	Volume initial de solide dans la suspension	m^3
$V_s^{'}$	Volume de solide en suspension à l'instant t	m^3
V_ℓ	Volume du milieu liquide	m^3
V_{ms}	Volume moléculaire du liquide	m^3
$W_{ATR}(Dp\text{-}p)$	Potentiel attractif d'interaction entre les particules	J
$W_{ATR.STE.}$	Potentiel d'attraction stérique	J
W_{DEP}	Potentiel de déplétion	J
$W_{REP}(Dp\text{-}p)$	Potentiel répulsif d'interaction entre les particules	J
$W_{REP.\ STE}$	Potentiel de répulsion stérique	J
$W_{TOT}(Dp\text{-}p)$	Potentiel total d'interaction entre les particules	J
W_0	Potentiel (charge) de surface de la particule	V
Z_i	Nombre de charge de l'ion *i*	-

Symboles (Grec)	**Nom**	**Unité (SI)**
α	Paramètre de taille	-
β	Angle entre le vecteur associé à la lumière diffusée et la direction de la particule en mouvement dans le champ électrique	rad
χ_F	Paramètre de Flory-Huggins	-
δ	Epaisseur de la couche de polymère	m
ε	Constante diélectrique du milieu	$F.m^{-1}$
ε_0	Permittivité du vide	$F.m^{-1}$
ϕ	Fraction volumique	-
ϕ^*	Fraction volume des particules dans le sédiment	-

ϕ_{ef}	Fraction volumique effective de l'agglomérat	-
ϕ_{max}	Fraction volumique de référence correspondant à la vitesse de sédimentation maximale	-
ϕ_0	Fraction volumique en solide de la suspension au début de l'expérience (t=0)	-
λ	Longueur d'onde de la radiation lumineuse	m
λ^*	Longueur de transport de photons	m
η	Viscosité du solvant	Pa.s
μ	Mobilité électrophorétique	$m^2V^{-1}s^{-1}$
$\mu_{moy.}$	Mobilité électrophorétique moyenne	$m^2V^{-1}s^{-1}$
ν	Fréquence (décalage Doppler)	Hz
ν_e	Fréquence d'absorption dans l'ultraviolet	Hz
ρ_l	Masse volumique du liquide	$kg.m^{-3}$
ρ_p	Masse volumique des particules	$kg.m^{-3}$
ρ_{pol}	Masse spécifique du polymère	$kg.m^{-3}$
ρ_n	Nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume de particule	m^{-3}
ρ_0	Nombre de particules par unité de volume d'agglomérat	m^{-3}
σ	Ecart-type	-
τ	Paramètre statistique dont la valeur définie le niveau de confiance sur les séries d'observation	-
ξ	Coefficient de proportionalité entre le potentiel d'attraction stérique et l'épaisseur de recouvrement des chaînes de polymère	-
ψ	Facteur de sphéricité	-
ζ	Potentiel zéta	V
$\Delta v_{p,0}$	écart par rapport au fluide des vitesses de Stokes des particules	$m.s^2$
Δh	Variation de hauteur de l'interface supérieure	m
$\Delta\mu$	Etalement de la mobilité électrophorétique	$m^2V^{-1}s^{-1}$
Γ	Coefficient de proportionnalité entre la vitesse de sédimentation des particules et leur diamètres	-
Θ	Température du couple chaîne de polymère/solvant	K
Ω	Coefficient correcteur de la friction	-

Les sigles

mc	Mal classé
nc	Non classé
bc	Bien classé
C	Classe des suspensions
EAR	Epaisseur Absolu en Rétrodiffusion
EAT	Epaisseur Absolu en Transmission
EQMA	Erreur Quadratique Moyenne sur l'ensemble d'Apprentissage
EQMV	Erreur Quadratique Moyenne sur l'ensemble de Validation
ERR	Epaisseur Relative en Rétrodiffusion
ERT	Epaisseur Absolue en Transmission
I	Identificateur universel
IC	Identificateur de classe
P	Perceptron
RNF	Réseau de Neurones Formels
VMR	Valeur Moyenne en Rétrodiffusion
VMT	Valeur Moyenne en Transmission

Introduction générale

Les suspensions sont présentes dans la plupart des procédés industriels tels le procédé de traitement des boues et des eaux usées, les procédés agrochimiques de préparation des sauces alimentaires, les procédés céramiques, papetiers, les peintures… On les rencontre soit sous forme de matières premières, d'intermédiaires de production, de produits finis ou de rejets industriels. La nature très diversifiée de leur comportement et leur complexité conduit à une multiplicité de tests de caractérisation, spécifiques à chaque domaine.

D'un point de vue fondamental, l'étude des caractéristiques granulaires et physico-chimiques de chaque composant, ainsi que des caractéristiques résultant de leur mélange, permet l'établissement de lois de comportements macroscopiques de ces systèmes. Cependant, les propriétés individuelles des différents composants ne sont pas généralement additives et génèrent de ce fait, des comportements non linéaires. Cette non-linéarité rend difficile les travaux de caractérisation et de modélisation, d'autant plus qu'elle dépend de nombreux paramètres du milieu porteur (concentration des espèces en solution, pH) et des particules solides (taille, forme, charge de surface…).

D'un point de vue technique, la connaissance des lois de comportement macroscopiques permettrait l'optimisation et le contrôle des procédés industriels ainsi que l'amélioration de la qualité des produits élaborés ou une meilleure gestion des rejets. Mais la diversité des tests de caractérisation, bien qu'elle reflète l'intérêt manifeste porté à ces milieux, masque une carence dans la maîtrise globale et transversale du comportement des suspensions. Des efforts importants sont cependant faits pour la compréhension de ces systèmes. Dans le domaine du traitement des eaux, l'établissement de la théorie cinématique de la sédimentation par couche [KYNCH, 1952] a permis d'importants progrès dans le dimensionnement des décanteurs [CONCHA et BÜRGER, 2002]. En science des matériaux, plus précisément dans l'élaboration de composites particulaires, la modélisation de l'agglomération et/ou de la dispersion de particules dans un solvant de caractéristiques proches de la matrice à renforcer devrait permettre d'optimiser la recherche de la formulation idéale [HANSEN, 2007]. Cette modélisation a été proposée par Smoluchowski en 1917. Il établit une équation qui traduit le bilan de la population

des particules présentes dans un volume élémentaire à un instant donné. La majorité des modèles développés par la suite sont basés sur cette équation et prennent en compte les interactions entre les particules et l'interaction hydrodynamique. Li et Ganczarczyk ont démontré que les agglomérats qui se forment en suspension peuvent être considérés comme des objets fractals [LI et GANCZARCZYK 1989]. La caractérisation de la structure de ces agglomérats, de leur forme et de leur état de surface (charge, rugosité) ainsi que la détermination de leur porosité, de la quantité de liquide piégé et de leur résistance à la rupture constitue un défi scientifique majeur. L'établissement expérimental de la structure bi-échelle des agglomérats de kaolin [WU *et al.*, 2002] et les développements théoriques des modèles qui prennent en considération la structure multi-échelle des agglomérats (dans certaines conditions, on parle plutôt d'agrégats) et diverses propriétés macroscopiques : les propriétés de sédimentation [GMACHOWSKI, 2005], la distribution de taille, la restructuration, la perméabilité et la résistance des agglomérats [GMACHOWSKI, 2000, 2002a, 2002b, 2002c, 2006], les propriétés hydrodynamiques [GMACHOWSKI, 1995, 2004, 2005a, 2005b, 2007] [GRUY et CUGNIET, 2004], les propriétés de transport (coefficients translationnel et rotationnel de diffusion, viscosité intrinsèque) [GMACHOWSKI, 2003], constituent une avancée importante dans la compréhension du comportement des agglomérats et dans l'unification des connaissances sur les suspensions.

La thèse que nous développons s'inscrit dans la même logique que les travaux énumérés précédemment. Elle propose, à partir de la connaissance des caractéristiques des particules primaires (échelle microscopique), de caractériser la structure des agglomérats (échelle mésoscopique) et des suspensions (échelle macroscopique) à travers une propriété : la dimension fractale. Le but visé est de développer des modèles qui permettent d'estimer la dimension fractale des suspensions à partir d'un nombre réduit de variables descriptives.

La détermination des caractéristiques méso et macroscopiques est envisagée de manière non invasive, non destructive et transversale par rapport à l'origine de suspensions minérales (généralement concentrées), par une méthode optique qui permet le suivi de la sédimentation à travers la lumière transmise ou retrodiffusée : le Turbiscan MA 2000. Le contrôle de l'évolution de la taille des particules et les variations du milieu dans les suspensions diluées est également abordé par des méthodes optiques : la granulométrie

laser, l'électrophorèse capillaire et la sédimentométrie. L'estimation de la dimension fractale de suspensions est prévue à l'aide des réseaux de neurones formels qui sont capables d'assimiler un grand nombre de comportements complexes et non linéaires et d'en déduire des règles générales.

Ce manuscrit est structuré en cinq (5) chapitres :

Le premier chapitre présente les suspensions et les réseaux de neurones comme outil de modélisation des suspensions. Les caractéristiques générales des suspensions y sont présentées, notamment les classes de suspensions, les phénomènes d'agglomération et de sédimentation, et les méthodes optiques d'analyse. Les propriétés fondamentales des réseaux de neurones y sont énoncées suivi de quelques applications de cet outil pour la modélisation des suspensions.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux et les méthodes utilisées tout au long de ce travail. Les caractéristiques physicochimiques des poudres ainsi que les raisons de leur choix y sont données. La méthodologie de préparation des suspensions y est mentionnée. Le principe physique des techniques optiques utilisées y est également mentionné.

Le troisième chapitre commence par une description des profils de sédimentation obtenus à l'aide du Turbiscan MA 2000 qui amène à une meilleure compréhension des phénomènes étudiés : la sédimentation et l'agglomération des particules. Puis, successivement sont déclinés le choix de la cinétique de sédimentation pour évaluer le *diamètre moyen de chute* et, pas à pas, la procédure de contrôle de la dynamique des tailles des particules et agglomérats dans les suspensions.

Le quatrième chapitre s'intéresse aux agglomérats et à leur structure dans la suspension. La procédure analytique qui permet de quantifier cette structure tant au niveau mésoscopique (échelle de l'agglomérat, dimension fractale de l'agglomérat) qu'au niveau macroscopique (échelle de la suspension, dimension fractale de la suspension) y a été développée. Ce développement a été suivi par la corrélation de la dimension fractale de l'agglomérat et celle de la suspension avec la mobilité électrophorétique des particules en vue de la validation de la procédure.

Le chapitre 5 porte sur l'estimation de la dimension fractale des suspensions par les réseaux de neurones formels. La démarche y est explicitée. Notamment, le choix des

variables d'entrées, la composition de la famille de fonction et la méthode de régularisation tant pour la première étape de classification que pour la seconde étape d'identification de fonction y sont décrites.

1. Synthèse bibliographique

L'étude des suspensions constitue un vaste domaine des sciences de la matière molle qui nécessite des compétences pluridisciplinaires en physicochimie, physique de la matière condensée, en chimie des surfaces, en rhéologie, … mais aussi en modélisation. Dans ce chapitre, qui ne prétend pas s'élargir sur tous les domaines scientifiques auxquels les suspensions font appel, nous retiendrons les principaux aspects qui font que le domaine des suspensions est une science à part entière. Nous passerons successivement en revue cinq repères qui nous paraissent essentiels pour comprendre le comportement des suspensions. Ce sont :

- les différentes classes de suspensions et de particules,
- l'effet d'une force extérieur : la pesanteur qui est à l'origine du phénomène de sédimentation,
- le phénomène d'agglomération des particules et la description des agglomérats par la méthode fractale,
- les méthodes optiques d'analyse de ces milieux,
- les réseaux de neurones formels comme outils de modélisation non linéaire des suspensions.

1.1 Les suspensions

1.1.1 Définition

Le terme suspension désigne des matériaux à composants multiples qui peuvent être d'origines diverses. Ces matériaux comprennent en général deux phases : une phase solide dispersée discrète et une phase liquide dispersante, d'apparence continue. Les boues, les barbotines céramiques, les peintures, les sauces alimentaires, les suspensions papetières et les fondus de polymères chargés sont quelques exemples parmi d'autres. Dans cette étude la phase dispersée est constituée de particules minérales dont la gamme

de diamètres s'étend des dimensions colloïdales à quelques dizaines de micromètres. Un milieu dispersant aqueux sera privilégié.

Les différentes approches de classification, les potentiels d'interactions entre les particules et les conditions de stabilisation de ces milieux seront successivement développés.

1.1.2 Classification

Selon que l'on considère la granulométrie, l'état de surface des particules ou encore les caractéristiques macroscopiques comme la fraction volumique ou la viscosité, les suspensions seront classées différemment.

Trois grandes classes granulométriques ont été distinguées par Farley et Morel [FARLEY et MOREL, 1986] cités par Edeline [EDELINE, 1992] et Vié *et al.* [VIE *et al.*, 2006] :

- les particules colloïdales dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 µm,
- les particules supra-colloïdales dont la taille est comprise entre 1 µm et 100 µm,
- les particules décantables de taille supérieure à 100 µm.

Plusieurs auteurs dont Tadros [TADROS, 1996], ont proposé de classer les suspensions en trois catégories selon la fraction volumique du solide :

- les suspensions diluées dans lesquelles les particules ont un comportement indépendant les unes des autres,
- les suspensions concentrées dans lesquelles les particules interagissent entre elles, générant des comportements macroscopiques souvent non linéaires,
- et les suspensions solides (ou dures) dans lesquelles les particules, très proches les unes des autres, forment un réseau de contacts.

En effet, Tadros [TADROS, 1996] se base sur la fonction de distribution radiale pour classer les suspensions. Si la distribution est comparable à celle des atomes ou molécules dans un gaz, la suspension est dite diluée, si la distribution est comparable à celle des atomes ou molécules dans un liquide, la suspension est considérée comme concentrée, et si la distribution est similaire à celle des atomes ou des molécules dans un solide, la suspension est classée « solide » ou « dure » [TADROS, 1996].

D'un point de vue rhéologique, les suspensions sont classées selon leur comportement vis-à-vis de l'amplitude du cisaillement. Ainsi, on distingue :

- les suspensions newtoniennes dont la viscosité est constante quel que soit le cisaillement,
- les suspensions rhéofluidifiantes (ou pseudo-plastiques) dont la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement,
- les suspensions à seuil de contrainte (ou plastiques) qui ne commencent à s'écouler qu'à partir d'une certaine contrainte dite de seuil et dont la viscosité diminue avec l'accroissement du cisaillement,
- les suspensions rhéoépaississantes (ou dilatantes) dont la viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement.

Cette classification simple n'est observée que dans des domaines limités de vitesse de cisaillement et les comportements décrits changent lorsque la fraction volumique augmente [QUEMADA, 2006].

En considérant l'état de surface des particules, on peut être en présence d'une suspension de particules cohésives ou non cohésives.

1.1.3 Énergies et potentiel d'interaction

Les forces que subissent les particules dans les suspensions peuvent être classées en deux catégories : les forces internes et les forces externes. Elles interviennent à trois niveaux d'échelles : microscopique, mésoscopique ou macroscopique.

Les forces internes résultent des interactions « particule – particule » et « particule - milieu dispersant». Elles sont soit de nature attractive (forces de Van der Waals, forces de déplétion, …), soit de nature répulsive (forces électrostatiques, forces hydrodynamiques, …).

Les forces externes sont dues soit à l'action de la pesanteur, soit à l'action d'un champ électrique ou magnétique.

Dans ce paragraphe, l'étude porte sur les forces dites internes qui agissent à l'échelle microscopique. Les forces intervenant au niveau mésoscopique peuvent se déduire des grandeurs obtenues à l'échelle microscopique. Quant aux forces intervenant à l'échelle

macroscopique (échelle du système), elles comprennent, entre autres, les interactions avec les parois du récipient et sont considérés comme des effets perturbateurs.

1.1.3.1 Interaction de Van der Waals entre deux particules

Il convient dans un premier temps d'introduire les interactions entre deux atomes (ou deux molécules) identiques puis d'évaluer les énergies d'interactions entre deux particules.

Le potentiel d'interaction $W_{ATR}(D_{a-a})$ entre deux atomes ou molécules, encore appelé potentiel de paire, est purement attractif et s'exprime comme suit :

$$W_{ATR}(D_{a-a}) = -\frac{C}{D_{a-a}{}^{n}} \qquad 1.1$$

où :

- C est une grandeur qui représente l'interaction entre une particule, une molécule ou un atome d'un corps avec la surface d'un autre corps placé en face. C dépend du matériau et du type d'interaction possible entre l'entité considérée et la surface macroscopique,
- D_{a-a} est la distance qui sépare deux atomes (ou molécules),
- n est un entier qui vaut 6 dans le cas des interactions de Van der Waals.

La somme (ou l'intégrale) des potentiels de paire sur toutes les paires d'atomes (ou de molécules) qui constituent deux particules permet de déterminer le potentiel d'interaction entre ces deux surfaces solides. Pour deux sphères par exemple, l'expression du potentiel d'interaction est donnée par les équations 1.2 -1.4 [ISRAELACHVILI, 1992] :

$$W_{ATR}\left(D_{p-p}\right) = -\frac{A}{6}\left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln\frac{s^2-4}{s^2}\right), \qquad 1.2$$

$$s = \frac{2r + D_{p-p}}{r}, \qquad 1.3$$

$$\mathrm{A} = \pi^2 \mathrm{C} \rho_{\mathrm{n}}^2 \qquad 1.4$$

où :

- s est une constante adimensionnelle qui indique le rapport de la distance de séparation des particules à leur taille,
- r est le rayon des particules,
- D_{p-p} est la distance qui sépare deux particules,
- A est la constante de Hamaker,
- ρ_n est le nombre d'atomes (ou de molécules) par unité de volume d'une particule.

La procédure de calcul et les expressions des énergies d'interaction entre deux objets de géométrie simple sont décrites dans l'ouvrage de Israelachvili [ISRAELACHVILI, 1985]. Cette procédure peut être étendue à d'autres géométries mais l'établissement de ces expressions suppose que les interactions sont purement additives. L'hypothèse de la simple additivité des potentiels de paire et la définition de la constante de Hamaker dans l'équation 1.4 ne tient pas compte de l'influence des proches voisins. En réalité, la polarisabilité effective d'un atome ou d'une molécule change lorsqu'il est entouré par d'autres atomes. Cet effet, ainsi que la prise en compte de la présence d'autres milieux d'interaction que le vide, ont conduit Lifshitz en 1956 à formuler la constante de Hamaker, en considérant les suspensions comme des milieux continus. Cette approche de Lifshitz fait appel à la théorie du champ électromagnétique quantique et la démarche, qui ne sera pas développée ici, est présentée dans le livre de Israelachvili. Nous retiendrons que la notion de structure atomique des particules y est ignorée et que les forces interparticulaires sont dérivées en termes de propriétés volumiques que sont les constantes diélectriques et les indices de réfraction.

Dans le cas de l'interaction de deux milieux identiques (milieux 1) séparés par un troisième (milieux 2), l'expression de la constante de Hamaker s'écrit :

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 + \frac{3 h \nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{\left(n_1^2 - n_2^2\right)^2}{\left(n_1^2 + n_2^2\right)^{3/2}}, \qquad 1.5$$

où :

- k_B est la constante de Boltzmann

- T est la température absolue,
- ε_1 et ε_2 sont respectivement les constantes diélectriques des milieux 1 et 2,
- h est la constante de Planck,
- ν_e est la fréquence d'absorption dans l'ultraviolet,
- n_1 et n_2 sont respectivement les indices de réfraction des milieux 1 et 2.

Le premier terme de l'équation 1.5 inclut les interactions de Keesom et Debye alors que le second terme prend en compte des interactions de dispersion de London. L'équation 1.5 se réfère à la constante de Hamaker non-retardé, c'est-à-dire, celle qui ne dépend pas (ou très peu) de la distance D_{p-p} entre les particules. En effet, à une certaine distance de séparation, la composante dispersive de la constante de Hamaker, décroît avec l'augmentation de la distance D_{p-p} de séparation : c'est l'effet retardateur. Pour les atomes et les molécules, cet effet n'a aucune conséquence puisqu'il apparaît à des distances D_{p-p} infinies par rapport à leur taille. Par contre, pour des particules macroscopiques, la prise en compte de l'effet retardateur est nécessaire.

1.1.3.2 Interactions électrostatiques entre deux particules

Dans le cas des particules chargées, il se développe des forces électrostatiques qui sont fonction de la charge de surface et qui elles-mêmes dépendent de la force ionique I définie comme suit :

$$I = 1/2 \sum_i c_{M(i)} Z_i^2 \qquad 1.6$$

où :

- $c_{M(i)}$ est la concentration molaire de l'ion i,
- Z_i est la charge de l'ion i.

Quelle que soit l'origine des charges de surface (ionisation des groupes de surfaces, substitution d'ions, ajout d'ions qui viennent s'adsorber à la surface des particules), les ions en solution s'arrangent autour des particules en fonction de la nature de la charge de

surface. L'interphase particule/milieu se structure donc en une double couche électrique diffuse dont l'épaisseur est donnée par la longueur de Debye κ^{-1}

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon \, k_B T}{2.10^3 N_A e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad 1.7$$

où :

- ε_0 est la permittivité du vide,
- e est la charge d'un électron,
- N_A est le nombre d'Avogadro.

Le potentiel d'interaction électrostatique $W_{REP}(D_{p-p})$ des particules (accompagnées de leur double couche diffuse) peut être calculé en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann des suspensions diluées suivantes :

$$\nabla^2 W_{REP}(D) = -\frac{10^3 N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i Z_i e c_i(\infty) \, e^{-Z_i e W_{REP}(D_{p-p}) / k_B T} \qquad 1.8$$

où :

- $c_i(\infty)$ est la concentration d'un ion i à l'état de référence $W_{REP}(D) = 0$.

Pour des sphères identiques et dans l'hypothèse où le rayon de la particule est 10 fois supérieur à l'épaisseur de la double couche diffuse qui l'enveloppe, c'est-à-dire pour $\kappa r > 10$, la solution de l'équation 1.8 s'écrit :

$$W_{REP} = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r W_0^2 \ln\left[1 + \exp\left(-\kappa D_{p-p}\right)\right] \qquad 1.9$$

Dans l'équation 1.9, W_0 représente le potentiel de surface de la particule. Il peut être assimilé au potentiel zéta lorsque le potentiel total d'interaction entre les particules est répulsif.

L'extension de l'équation 1.8 aux suspensions concentrées tient compte du fait que la charge apportée par les particules est non négligeables. Les détails de la théorie de cette extension sont bien explicités dans le livre de Quemada [QUEMADA, 2006].

1.1.3.3 Interactions stériques et interactions de déplétion

Si à la place d'ions, on ajoute des macromolécules à la suspension, deux types d'interactions peuvent être observés : les interactions stériques et les interactions de déplétion.

Les forces d'interaction stériques se développent quand les macromolécules s'adsorbent à la surface de la particule. Suivant la qualité du solvant, elles peuvent être répulsives ou attractives.

Dans un bon solvant, la chaîne de polymère tend à occuper tout l'espace autour d'elle (affinité pour le solvant), empêchant les particules de s'approcher l'une de l'autre et de s'agglomérer : c'est le potentiel de répulsion stérique. L'expression de ce potentiel de répulsion stérique, dans le cas de l'interaction sphère-sphère, [FLEER *et al.*, 1993] est donnée par :

$$W_{REP.STE.}(x) = \begin{cases} \infty; x < 2r/(r+\delta) \\ \dfrac{(1-2\times\chi_F)\times c^2}{V_{ms}\times\rho_{pol}^2}\times k_B\times T\times f(x); 2\dfrac{r}{r+\delta} \le x \le 2 \\ 0; x > 2 \end{cases} \qquad 1.10$$

où

- $x = D_{p-p}/(r+\delta)$, est la variable réduite,
- δ est l'épaisseur de la couche de polymère,
- χ_F est le paramètre de Flory-Huggins qui fixe la qualité du solvant
- V_{ms} est le volume moléculaire du solvant,
- ρ_{pol} est la masse spécifique du polymère.

Le volume de recouvrement $f(x)$ de sphère de rayon $r' = r+\delta$ en fonction de la variable réduite est donnée par :

$$f(x) = \frac{4\pi}{3}(r+\delta)^3\left[1-\frac{3x}{4}+\frac{x^3}{16}\right] \qquad 1.11$$

Dans un mauvais solvant, les chaînes macromoléculaires adsorbées sur la particule se replient sur elles-mêmes (affinité entre les monomères). Les particules s'agglomèrent

par attraction stérique en excluant, le plus possible, le solvant de leur voisinage. Pour deux sphères de rayon *r* le potentiel d'attraction stérique est donnée par Rouw [ROUW et DE KRUIF, 1988]

$$W_{ATR.STE.} = \xi r l_r^2 \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right) k_B T \qquad 1.12$$

où :

- ξ est le coefficient de proportionnalité,
- l_r est l'épaisseur de recouvrement des chaînes,
- Θ est la température thêta du couple chaîne – solvant $T \leq \Theta$.

Les interactions de déplétion sont essentiellement attractives et résultent de la pression osmotique exercée par les macromolécules en solution sur les particules.

Vrij [VRIJ, 1976], cités par Quemada [QUEMADA, 2006] ont développé une approche du type « gaz parfait » pour calculer le potentiel de déplétion suivant l'expression :

$$W_{DEP}(x) = \begin{cases} \infty; x < 2r/(r+\delta) \\ P_{osm} f(x); 2\dfrac{r}{r+\delta} \leq x \leq 2 \\ 0; x > 2 \end{cases} \qquad 1.13$$

$$P_{osm} = n_{pl} k_B T \qquad 1.14$$

où :

- P_{osm} est la pression osmotique de la solution de polymère,
- n_{pl} est le nombre de particules par unité de volume de macromolécules « libres »[1].

[1] La solution de polymère est supposée idéale et les macromolécules libres sont toutes celles contenues dans le volume total extérieur à l'ensemble des couches déplétées d'épaisseur δ.

1.1.3.4 Interactions hydrodynamiques

Lorsqu'il s'agit d'une interaction « particule - milieu dispersant », les forces développées sont dites hydrodynamiques. En l'absence d'écoulement, ces forces sont de l'ordre de $k_B T$ puisque c'est le mouvement Brownien des molécules du fluide qui confère aux particules une vitesse dans une direction aléatoire. Dans un écoulement, les forces de pression et de frottement visqueux de ces mêmes molécules du milieu dispersant viennent s'ajouter aux forces engendrées par le mouvement Brownien. La somme de ces forces donne la force F_s de Stokes exprimée par l'équation :

$$F_s = 6\pi\eta r v_p \qquad 1.15$$

où :

- η est la viscosité du milieu dispersant,
- v_p est la vitesse de sédimentation des particules.

Le facteur de friction $6\pi\eta r$ devient $8\pi\eta r^3$ dans le cas de la diffusion de particules sous un gradient de vitesse pour de faibles nombres de Reynolds (régime laminaire) [QUEMADA, 2006].

D'autres types d'interaction apparaissent notamment avec l'augmentation de la fraction volumique du solide. Si la distance interparticulaire est inférieure ou égale à deux fois la taille des particules, il se forme un réseau de contacts entre les particules. Ce réseau de contacts peut être direct, ou par l'intermédiaire des forces hydrodynamiques. Lorsque le contact est très bref, il est qualifié de collisionnel ; s'il est prolongé, le contact est appelé frictionnel [COUSSOT et ANCEY, 1999].

1.1.4 Stabilité

Une des caractéristiques communes des suspensions est qu'elles sont thermodynamiquement instables. Pour certaines applications (cosmétique, pharmacie, peinture, céramique, …), un des verrous scientifiques et technologiques à lever est de stabiliser ces milieux au moins pour la durée d'utilisation souhaitée. Cette durée peut être des heures, des jours, des mois ou des années.

Deux conditions doivent être remplies pour obtenir une suspension stable :

la taille des particules doit être telle que les effets de la pesanteur sont négligeables,

parmi les différentes forces interparticulaires, les interactions répulsives doivent être dominantes.

Ce résultat peut être obtenu en modifiant l'interphase particules/milieu dispersant par ajout d'électrolytes ou de macromolécules. D'une manière générale, la nature attractive ou répulsive du potentiel d'interaction total dans la suspension détermine la stabilité, mais le profil de l'interaction totale en fonction de la distance de séparation des particules est complexe à réaliser pour tous les types d'interactions. Cependant, la théorie DLVO permet d'établir la stabilité électrostatique d'une suspension de manière relativement aisée. Du nom des auteurs qui l'on développée « Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek » [DERJAGUIN, 1940; DERJAGUIN et LANDAU, 1941; VERWEY et OVERBEEK, 1948], la théorie DLVO consiste à superposer le potentiel de Van der Waals (attractif) donnés par les équations 1.2-1.4 et le potentiel électrostatique (répulsif) exprimé par l' équation 1.9. Le minimum du potentiel total résultant fixe la distance d'équilibre entre les particules. Selon le profil de ce potentiel total, quatre cas intéressants peuvent se dégager, *Figure 1-1* :

- Suspensions stables (au risque faible de s'agglomérer) : elles sont caractérisées par un potentiel d'interaction total qui reste positif même pour de longue distance de séparation entre les particules, *Figure 1-1, courbe a*.
- Suspensions dont les particules tendent à s'agglomérer en agglomérats aisément redispersables : elles sont caractérisées par l'apparition sur le profil d'interaction total d'un minimum secondaire aux forces de répulsion à longue portée, *Figure 1-1, courbe b*.
- Suspensions agglomérées : dans ce cas, l'énergie totale d'interaction est négative, *Figure 1-1, courbe c* ; La barrière d'énergie répulsive est détruite conduisant à la formation d'agglomérats. Les interactions sont physicochimiques et réversibles.
- Suspensions agrégées : le phénomène d'agrégation des particules se traduit par la disparition du minimum secondaire *Figure 1-1, courbe d*. Cela indique que les doubles couches électriques se sont recouverts et que des liaisons chimiques,

non réversible, se sont formées entre les particules. Ce type de configuration arrive toujours pour de courte distance de séparation entre les particules de même nature.

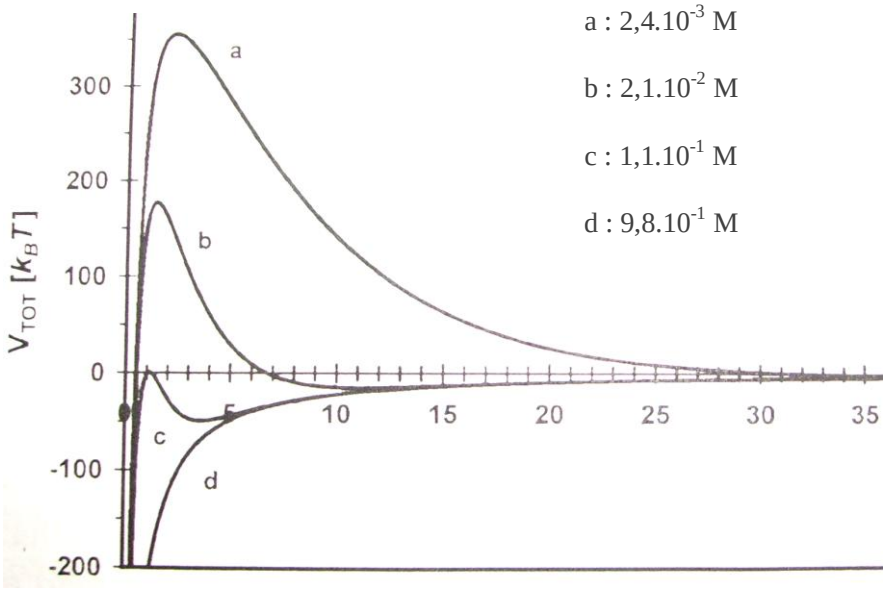


Figure 1- 1 : Potentiel d'interaction totale des particules d'alumine en fonction de leur distance de séparation pour différentes concentrations de NH_4Cl. Diamètre moyen des particules = 0,26 µm, potentiel de surface = 56 ,8 Mv (pH = 5) , Constante de Hamaker = $5{,}35.10^{-20}$ J [CRUZ *et al.*, 2005].

1.2 La sédimentation

La sédimentation est le processus par lequel les particules solides en suspension dans un fluide chutent sous l'effet de leur poids. Ce processus, décrit pour la première fois par Kynch en 1952, se produit suivant différents mécanismes qui dépendent à la fois de la fraction volumique du solide présent et de l'aptitude à la cohésion des particules. JDID [JDID *et al.*, 1999] distingue cinq modes de sédimentation : la sédimentation individuelle (suspensions suffisamment diluées), la sédimentation par agglomération (suspensions de particules cohésives), la sédimentation en masse (suspensions concentrées pour lesquelles le mouvement ascendant du liquide est régulier), la sédimentation par compression (suspensions concentrées dont la structure est

suffisamment compacte pour développer des forces de compression) et la sédimentation hétérogène (suspensions où le mouvement ascendant du liquide est perturbé). Nous présentons dans la suite la théorie de la sédimentation formulée par Kynch et quelques expressions de la vitesse de sédimentation selon que l'on se situe dans un milieu dilué ou concentré, monodisperse ou polydisperse, non cohésif ou cohésif.

1.2.1 Théorie de la sédimentation

Le processus par lequel une suspension homogène est convertie en une suspension biphasique comprenant un sédiment d'un coté et un liquide clair de l'autre a été décrit par le britanique Kynch de l'université de Birminghan dans son célèbre article «The theory of sedimentation » [KYNCH, 1952]. Cette théorie repose sur l'approximation selon laquelle la vitesse de sédimentation v_p d'une particule ne dépend que de la fraction volumique locale : $v_p = v_p(\phi)$. Le produit $f(\phi) = v_p \times \phi$ est appelé fonction de flux de Kynch et sa détermination à travers l'équation différentielle partielle :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial f(\phi)}{\partial x} = 0 \qquad 1.16$$

permet de décrire complètement le processus de sédimentation des suspensions incompressibles. L'extension de cette théorie aux suspensions compressibles ainsi que les détails relatifs aux développements analytiques peuvent être trouvés dans la revue « A century of research on sedimentation and thickening » de Concha et Bürger [CONCHA et BÜRGER, 2002].

1.2.2 Analyse de la sédimentation pour la détermination de la distribution de taille des particules

L'analyse d'une suspension qui sédimente peut permettre d'avoir accès à la distribution de taille des particules qui y sont dispersées. Deux méthodes sont utilisées : la méthode incrémentale et la méthode cumulative. Dans la méthode incrémentale d'analyse, la distribution de taille des particules est déterminée à partir des données de la variation de la concentration ou de la densité de la suspension à une profondeur donnée de la colonne de sédimentation. Dans la méthode cumulative, la distribution de taille des

particules est calculée à partir des données de la vitesse de sédimentation des particules. Cette dernière méthode est utile dans le cas où l'on dispose de peu d'échantillon ou que l'on a affaire à des échantillons toxiques. Sa mise en œuvre est beaucoup plus complexe contrairement à la méthode incrémentale qui elle, fournit des résultats rapides. Dans la suite, l'intérêt ne sera porté que sur la méthode incrémentale d'analyse.

Considérons une colonne contenant une suspension homogène dans laquelle une masse m_s,

$$m_s = \rho_s V_s \qquad 1.17$$

de solide est dispersée dans un liquide de masse m_l,

$$m_l = \rho_l V_l, \qquad 1.18$$

ρ et V étant respectivement la masse volumique et le volume.

Initialement, la concentration d'une telle suspension peut être exprimée [ALLEN, 1990] par :

$$c(h_c, 0) = \frac{m_s}{V_s + V_l} \qquad 1.19$$

où :

- $c(h_c, 0)$ est la concentration de la suspension à la profondeur h_c au temps $t = 0$.

Lorsque la suspension commence à sédimenter, la concentration devient

$$c(h_c, t) = \frac{m_s'}{V_s' + V_l} \qquad 1.20$$

où :

- m_s' et V_s' sont respectivement la masse et le volume de la particule,
- V_l le volume du milieu liquide,
- t est la durée de sédimentation,
- h_c est la hauteur de la colonne de sédimentation.

Si d est le diamètre des particules qui sédimentent à la vitesse

$$v = h_c / t, \qquad 1.21$$

alors la courbe du graphe $100\, c(h_c, t)/c(h_c, 0)$ en fonction de d représente le pourcentage de la distribution de taille cumulée ascendante. La vitesse de sédimentation des particules exprimée par l'équation 1.21 peut se mesurer expérimentalement. Il devient donc possible de déterminer d en égalant l'équation 1.21 aux différents modèles de vitesse de sédimentation selon que les suspensions sont diluées, concentrées ou cohésives.

1.2.3 Vitesse de sédimentation dans les suspensions dilué

Pour de faibles fractions volumiques ($\phi < 0{,}5\,\%$) en particules non-cohésives, les particules sédimentent individuellement. Leur vitesse de sédimentation dans un régime d'écoulement laminaire est donnée par la loi de Stokes.

$$v_{Stokes} = v_\infty = \frac{(\rho_p - \rho_l) g d^2}{18\eta} \qquad 1.22$$

où :

- ρ_p et ρ_l sont respectivement les masses volumiques des particules de diamètre d et du liquide dispersant de viscosité η,
- g est l'accélération de la pesanteur.

Kermack *et al.* [KERMACK *et al.*, 1929] et Batchelor [BATCHELOR, 1972] proposent que la vitesse de sédimentation des suspensions diluées de particules monodisperses soit reliée à la fraction volumique par l'équation :

$$v(\phi) = v_\infty (1 - n\phi) \qquad 1.23$$

Richardson et Zaki [RICHARDSON et ZAKI, 1954] proposent, pour leur part, un modèle semi-empirique de la vitesse de sédimentation selon l'équation 1.24 :

$$v(\phi) = v_\infty (1 - \phi)^n \qquad 1.24$$

où :

- n est un paramètre libre qui varie entre 4,6 et 5,5 et dépend du nombre de Reynolds.

Ce modèle peut-être appliqué sur des systèmes étroitement polydisperses. Si les suspensions monodisperses de sphères sont plus aisément modélisables, les suspensions polydisperses de particules irrégulières et hétérogènes sont de loin les plus courantes.

Batchelor [BATCHELOR, 1982] propose que la vitesse de sédimentation d'une particule *i* dans une suspension diluée polydisperse soit le produit de la vitesse de Stokes $V_{\infty i}$ et d'une fonction de la fraction volumique ϕ_i,

$$v_i = v_{\infty i}(1 + S_{i1}\phi_1 + ... + S_{ik}\phi_k), \qquad 1.25$$

avec *i* variant de *1* à *K*, où *K* est un nombre entier et les S_{ij} sont les coefficients de Batchelor.

1.2.4 Vitesse de sédimentation dans les suspensions concentrées

Mills et Snabre [MILLS et SNABRE, 1994] ont établi une expression de la vitesse de sédimentation des particules dans les suspensions concentrées de sphères dures monodisperses. En se basant sur l'approche du champ moyen, les auteurs ont établi le bilan énergétique du processus de sédimentation et, en négligeant les effets de couplages dans les équations de transport du moment, ils ont dérivé la forme généralisée de la loi de sédimentation en fonction de la fraction volumique ϕ et pour de petits nombres de Reynolds.

Dans le cas où l'on considère l'interface liquide surnageant/suspension qui se forme au cours de la sédimentation, la relation de Mills et Snabre s'écrit :

$$v_p(\phi, d) = \frac{(\rho_p - \rho_l)gd^2}{18 \times \eta} \times \frac{1-\phi}{1 + \frac{k\phi}{(1-\phi)^3}} \qquad 1.26$$

où :

- k est un paramètre libre qui vaut 4,6 pour les particules non-browniennes.

La relation 1.26 devient 1.27 si l'on considère l'interface inférieure qui sépare le sédiment de la suspension.

$$v_p^*(\phi,d)=\frac{v_p(\phi,d)\frac{\phi}{\phi^*}}{(1-\frac{\phi}{\phi^*})} \qquad 1.27$$

où :

- ϕ^* est la fraction volume des particules dans le sédiment (pour les sphères, $\phi^*=4/7$).

La relation de Richardson-Zaki exprimée par l'équation 1.24 a été généralisée aux suspensions concentrées polydisperses par Masliya-Lockett-Bassoon (modèle MLB) [MASLIYA, 1979], [LOCKETT et BASSOON, 1979].

$$v_i=\mu(1-\phi)^{n-2}(\delta_i(\rho_i-\rho(\phi))-\sum_{j=1}^{K}\delta_j\phi_j(\rho_j-\rho(\phi))) \qquad 1.28$$

$$\rho(\phi)=\rho_f(1-\phi)+\rho_1\phi_1+\ldots+\rho_K\phi_K, \qquad 1.29$$

$$\delta_i=\frac{d_i^2}{d_i^2} \qquad 1.30$$

$$\mu=-\frac{gd_1^2}{18\mu_f}=\frac{v_{\infty 1}}{\rho_1-\rho_f} \qquad 1.31$$

où :

- $i = 1$ à K,
- $v_{\infty 1}$ est la vitesse de Stokes des particules dont la taille est la plus grande.

Comme dans l'équation de Richardson-Zaki, la valeur de *n* est choisie en fonction du régime d'écoulement et est généralement comprise entre 4,6 et 5,5.

1.2.5 Vitesse de sédimentation dans les suspensions de particules cohésives

Valverde et ses collaborateurs [VALVERDE *et al.*, 2001] ont modifié les équations 1.24 et 1.26 pour rendre compte de la sédimentation de particules cohésives. Les équations 1.24 et 1.26, après modification deviennent respectivement les équations 1.32 et 1.33.

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a} = (1-\phi_{ef})^n \quad 1.32$$

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a} = \frac{1-\phi}{1+\frac{k\phi_{ef}}{(1-\phi_{ef})^3}} \quad 1.33$$

$$v_a = \frac{v_{p,0}N}{q} \quad 1.34$$

$$q = \frac{R}{r} \quad 1.35$$

où :

- v_a est la vitesse d'un agglomérat isolé,
- q est le ratio non dimensionnel du rayon d'un agglomérat R, par le rayon r d'une particule primaire,
- N est le nombre de particules primaires contenu dans un agglomérat.

La fraction volumique effective d'un agglomérat ϕ_{ef} est donnée par :

$$\phi_{ef} = \frac{\rho_0}{N}\frac{4}{3}\pi R^3 \quad 1.36$$

où :

- ρ_0 est le nombre de particules par unité de volume de l'agglomérat.

Selon [VALVERDE *et al.*, 2002], l'ajustement non linéaire des paramètres N et R à travers les équations 1.32 et 1.33 donne approximativement les mêmes valeurs. Les équations 1.32 et 1.33 sont, de ce fait, équivalentes. Cependant, la modification proposée par Valverde et ses collaborateurs sous-entend que les agglomérats qui se forment sont monodisperses. Elle ne rend pas compte également d'une structuration éventuelle des particules primaires en de petits agglomérats, lesquels forment à leur tour de plus gros agglomérats. L'agglomération des particules conduit en général à accélérer leur décantation. Cependant, si les particules se structurent en agglomérats de plus en plus poreux, la vitesse de sédimentation de l'agglomérat peut être inférieure ou tout au moins équivalente à celle d'une particule primaire. C'est pourquoi nous nous attacherons à décrire dans ce qui suit les différentes méthodes d'agglomérations des particules primaires, les développements théoriques pour caractériser la structure des agglomérats et les différentes techniques qui permettent de quantifier cette structure.

1.3 L'agglomération des particules en suspension

L'agglomération des particules en suspension dans un liquide est un moyen souvent utilisé pour accélérer leur sédimentation. Cette technique est couramment employée dans les procédés de traitement des eaux et de divers effluents. A l'opposé, l'agglomération de particules peut être indésirable dans certains domaines comme ceux des matériaux, de la peinture, de la pharmacie ou des cosmétiques. Dans ce cas, le but recherché est le plus souvent d'obtenir une dispersion homogène et stable. De plus, la variation de taille des particules, causée par l'agglomération, est susceptible de modifier la viscosité du milieu et peut se traduire par une réduction du débit de l'écoulement dans les circuits industriels. Aussi, dans le domaine des matériaux céramiques ou des composites particulaires, l'agglomération des charges dans la matrice doit être maîtrisée pour assurer à ces matériaux une facilité de mise en œuvre et les performances souhaitées. Quel que soit l'objectif à atteindre et le domaine concerné, la maîtrise du mécanisme d'agglomération et de l'évolution structurale des agglomérats est nécessaire pour assurer un rendement optimal. Nous développerons donc dans ce qui suit, les différents mécanismes d'agglomération des particules en milieux aqueux, en présence ou non d'agents de surface.

1.3.1 Agglomération des particules en milieu aqueux

Considérons une particule micronique immergée dans de l'eau non agitée. Cette particule se charge, soit par adsorption d'ions présents dans l'eau, soit par dissociation des groupes fonctionnels de la surface du solide, et s'entoure d'une interphase d'autres ions en formant une double couche électrique [MAXIMOVA et DAHL, 2006]. Trois types de forces interagissent sur la particule : la force de gravitation, la pression électrostatique et la pression osmotique causée par la répartition non uniforme des ions dans le milieu aqueux. Ces différentes forces sont présentées sur la *Figure 1-2*. La force de gravitation est la résultante des forces visqueuses, de la poussée d'Archimède et de la pesanteur. Cette dernière l'emporte sur la poussée d'Archimède et la résistance visqueuse, d'où son orientation globale du haut vers le bas.

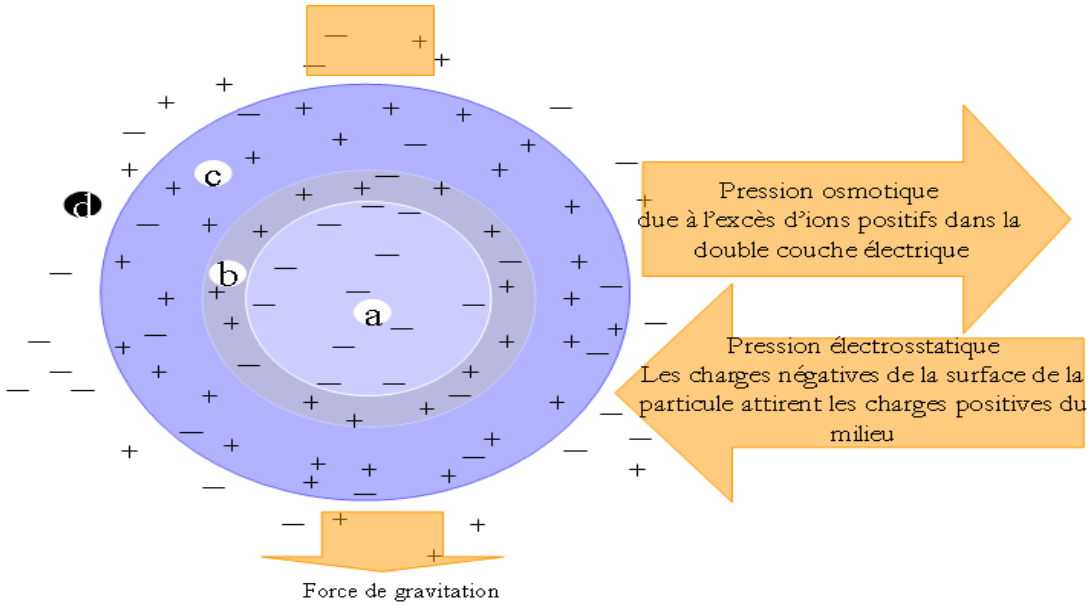


Figure 1- 2 : Représentation schématique de la double couche électrique - (a) particule - (b) couche de Stern - (c) couche diffuse - (d) solution

Quand deux particules chargées se rapprochent l'une de l'autre en milieux aqueux, leurs doubles couches électriques interagissent par les forces électrostatiques. Ce type d'interaction est schématisé sur la *Figure 1-3*. Dans la région entre les deux particules, la pression osmotique augmente avec le nombre de contre-ions, de même que la pression électrostatique, induisant le mouvement des molécules de solvant vers la zone interparticulaire. Mais, plus la répulsion coulombienne résultant des charges de surface est intense, plus la pression électrostatique est faible ce qui fait que l'interaction entre les particules de même nature est toujours répulsive.

1.3.2 Agglomération induite par les électrolytes et les macromolécules

Lorsque l'on ajoute un polyélectrolyte ou un sel à une suspension de particules chargées négativement, les ions positifs sont attirés à la surface de la particule, neutralisant ainsi la charge nette de la particule. La couche diffuse est compressée et la barrière énergétique de collision des particules devient faible. Les particules peuvent donc franchir cette barrière et s'agglomérer en agglomérats dont la taille limite dépend des conditions expérimentales, *Figure 1-3*.

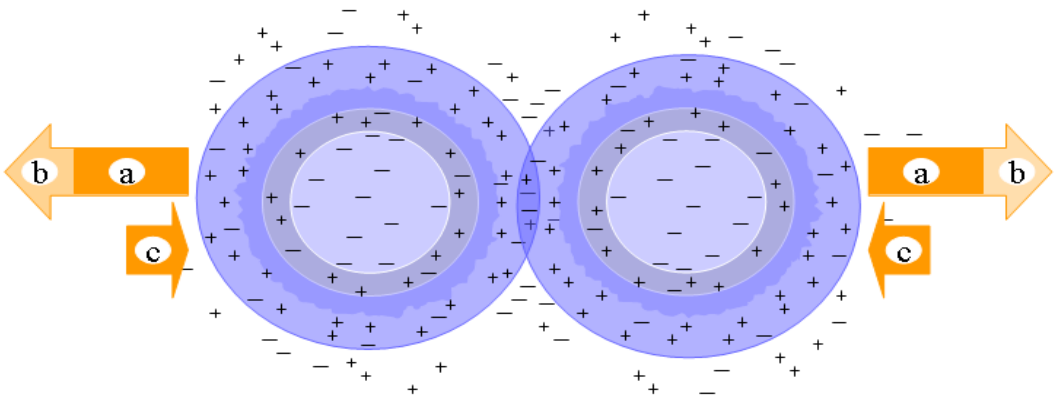


Figure 1- 3 : Interaction de deux particules identiques en milieu aqueux - (a) pression osmotique - (b) répulsion coulombienne entre les charges nettes des particules - (c) pression électrostatique

Si l'on ajoute des macromolécules, l'agglomération peut se produire suivant deux types de mécanisme : l'agglomération par déplétion, *Figure 1-4* et/ou l'agglomération par pontage *Figure 1-5*.

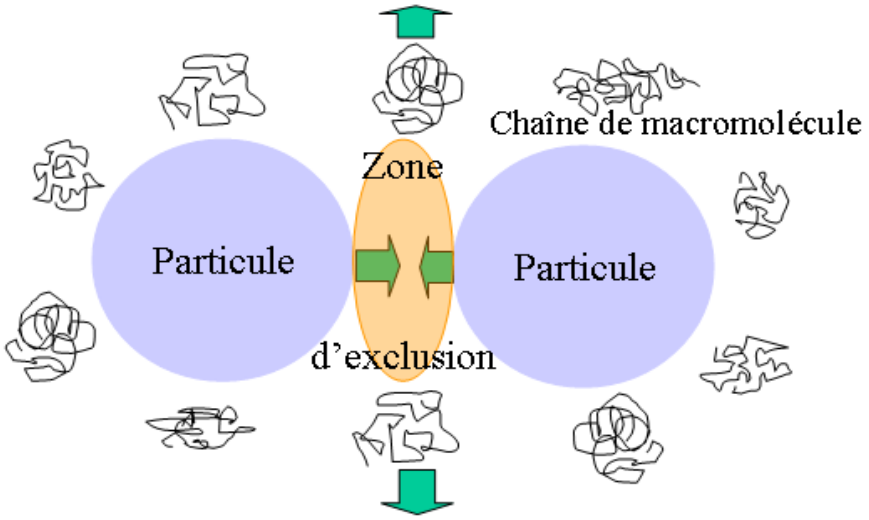


Figure 1- 4 : Agglomération par déplétion, les macromolécules sont exclues de la région entre les particules, la dépression engendrée favorise l'agglomération de ces dernières.

L'agglomération par déplétion intervient lorsque les macromolécules ne sont pas adsorbées sur les particules ; ces macromolécules libres influencent alors les interactions interparticulaires : quand la distance entre les particules est de l'ordre de la taille des macromolécules en solution, ces dernières sont expulsées vers la solution. En

conséquence, une pression osmotique apparaît et entraîne le mouvement des molécules du liquide dispersant (le solvant) vers la solution pour diluer l'excès de polymère en solution.

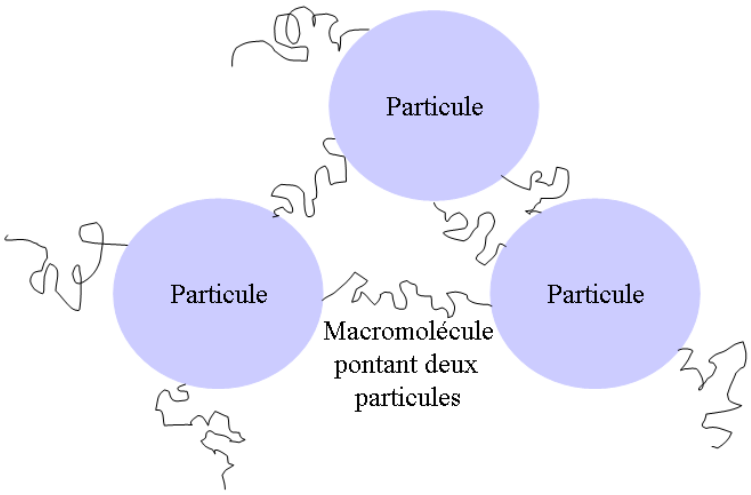


Figure 1- 5 : Agglomération par pontage de macromolécules à la surface des particules

1.3.3 Agglomération induite par cisaillement

L'écoulement d'une suspension dans une canalisation est sujet à un cisaillement d'amplitude plus où moins forte, selon la vitesse de l'écoulement et la rugosité des parois de la canalisation. Ce cisaillement peut induire des variations microstructurales des suspensions. Pour étudier ce phénomène, des expériences peuvent être effectuées en introduisant une suspension dans un système de deux cylindres coaxiaux dont l'un tourne par rapport l'autre, et entre lesquels on place l'échantillon (système d'écoulement de Couette).

En particulier, Bordes et ses collaborateurs [BORDES *et al*, 2003] ont couplé la technique de diffusion multiple de la lumière à un système d'écoulement de Couette pour caractériser l'agglomération induite par cisaillement des suspensions aqueuses concentrées et stabilisées de latex. Ce montage rhéo-optique, leur a permis, tout en restant dans le domaine laminaire, d'explorer les vitesses de cisaillement allant de 10 à 1070 s^{-1}. Les changements microstructuraux dans les suspensions analysées ont pu être corrélés à l'amplitude du cisaillement et à la variation du signal de rétrodiffusion. Il a été montré que le signal de rétrodiffusion augmente avec le cisaillement ce qui correspond physiquement à une décorrélation spatiale entre les particules. Cette

décorrélation est due aux forces hydrodynamiques qui détruisent les interactions à longue portée. Lorsque l'on arrête le cisaillement, le signal de rétrodiffusion décroît en fonction du temps. Cette décroissance est caractéristique de la ré-agglomération des particules.

La description d'une telle organisation, ou réorganisation, des particules peut être approchée par la notion de fractale que nous allons développer dans la section suivante.

1.3.4 Agglomérats structurées

1.3.4.1 Approche fractale

La théorie des fractales, développée par Mandelbrot [MANDELBROT, 1994], est un moyen de description des formes géométriques irrégulières (courbe, surface ou volume) qui se créent en suivant les règles déterministes. Les objets qui peuvent y être décrits doivent avoir des détails similaires à des échelles arbitrairement petites ou grandes et être exactement ou statistiquement auto-similaires, c'est-à-dire que le tout doit être semblable à une de ses parties.

Le paramètre quantitatif le plus important est la dimension fractale (ou dimension de Hausdorff).

1.3.4.2 Qu'est qu'une dimension fractale ?

Le mot "dimension" peut servir à caractériser les dimensions linéaires d'un corps (exemple : les dimensions d'une feuille de papier A4 sont : 210 mm et 297 mm) mais ce n'est pas le sens qui en sera utilisé ici. L'autre définition qu'il ne faut pas retenir dans cette étude est le nombre de coordonnées nécessaires pour positionner un point dans l'espace (exemple : la surface d'une feuille de papier est un espace de dimension 2, car deux coordonnées suffisent à y repérer un point).

On peut aussi définir le nombre de dimensions d'un espace à partir des propriétés géométriques des objets qui le constituent. Considérons distinctement trois objets différents dans un espace ordinaire de 3 dimensions (on retrouvera ces exemples et plus d'informations sur les fractales en physiques dans les travaux de Botet [BOTET, 2001]) :

- Une sphère : la quantité de matière contenue dans cette sphère ou volume de la sphère est le produit de ces trois dimensions caractéristiques à un coefficient numérique multiplicatif près. Cette sphère est de dimension 3 de même que l'espace qu'elle occupe.
- Une feuille de papier A4 : la surface d'une feuille de papier A4 peut être obtenue en faisant le produit de ces 2 dimensions caractéristiques. La feuille de papier A4 est de dimension 2 alors que l'espace qui la contient est de dimension 3.
- Un fil de coton : la longueur d'un fil de coton est celle de sa seule dimension caractéristique. Le fil de coton est de dimension 1 alors que l'espace qui la contient est de dimension 3.

La définition de la dimension que nous considérons ici est donc essentiellement liée à l'objet que l'on examine et non plus directement à l'espace dans lequel il se trouve. C'est la relation entre la quantité de matière contenue dans l'objet et ses longueurs caractéristiques qui décideront de la dimension de l'objet. La notion de dimension peut être généralisée à des nombres non entiers. On peut par exemple, parler d'un objet de dimension 2,1 alors même que cette valeur est impensable lorsqu'on a en tête un nombre de coordonnées. Si de surcroît cet objet présente une autosimilarité à des échelles arbitrairement petites ou grandes, la dimension est qualifiée de fractale. Il ne faut donc pas confondre la dimension d'un objet et la dimension de l'espace dans lequel il se trouve. La dimension fractale $\mathcal{D}$ d'un objet fractal de diamètre d est reliée à sa masse M par la relation :

$$M \propto d^{\mathcal{D}} \qquad 1.37$$

$\mathcal{D}$ varie entre 0 et 3 pour les objets physiques. Plus la valeur de ce nombre est élevée, moins le volume de la structure contient d'espaces vides. $\mathcal{D}$ correspond donc au degré d'irrégularité et de complexité, ou à la capacité d'occupation de l'espace par un objet.

Les études réalisées par Li et Ganczarczyk [LI et GANCZARCZYK, 1989] ont permis d'établir la nature fractale des agglomérats formés dans les suspensions. Leur structure spatiale peut alors être décrite par la seule connaissance de leur dimension fractale. Li et Ganzarczyk expliquent que la dimension fractale de masse d'un agglomérat peut être inférieure à 2, ce qui correspond à la dimension euclidienne de sa surface. En d'autres termes, l'étalement de toute la fraction de matière solide qui constitue un tel agglomérat

n'occuperait pas sa propre surface projetée. Les agglomérats de dimension fractale inférieure à 2 sont donc très poreux. Li et Ganczarczyk montrent également que les pores sont aléatoirement distribués et peuvent avoir des tailles différentes contrairement aux suppositions d'uniformité de distribution souvent faites par certains auteurs, Li et Ganzarczyk [LI et GANCZARCZYK, 1988], Logan et Hunt [LOGAN et HUNT, 1988]. Lorsque $\mathcal{D}$ est égale à 3, les agglomérats sont compacts et ne présentent que quelques interstices.

Thomas et collaborateurs [THOMAS *et al*, 1999] expriment la porosité des agglomérats par la relation :

$$\text{Por.} = 1 - S^{\mathcal{D}-3} \qquad 1.38$$

où :

- S est le facteur de structure qui définit la corrélation entre les positions des particules dans la suspension.

La dimension fractale est sensible à la technique utilisée pour sa détermination. Wu et ses collaborateurs [WU *et al.*, 2002] ont montré que la détermination de la dimension fractale par la technique de sédimentation libre d'un coté, et par la technique de diffusion laser aux petits angles de l'autre, donne des valeurs différentes pour les mêmes agglomérats. Ces résultats, loin d'être contradictoires, révèlent des niveaux d'échelles d'observation différents au sein de la structure même d'un agglomérat. Le couplage de ces deux techniques a permis de montrer que les agglomérats analysés étaient structurés sur deux échelles. On peut donc imaginer que lors de la sédimentation de particules cohésives, un agglomérat pourrait se former avec plusieurs niveaux d'organisation. Un tel agglomérat est alors appelé « agglomérat à structure multi-échelle ».

1.3.4.3 Sédimentation d'agglomérats structurés

La vitesse de sédimentation en milieu dilué des agglomérats à structure multi-échelle a été proposé par Lech Gmachowski [GMACHOWSKI, 2008] :

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_1}{r}\right)^{\mathcal{D}_1-1} \cdot \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{\mathcal{D}_2-1} \cdots \left(\frac{R_n}{R_{n-1}}\right)^{\mathcal{D}_n-1} \qquad 1.39$$

Dans l'équation 1.39, R_1 et $\mathcal{D}_1$ représentent, respectivement, le rayon et la dimension fractale d'un agglomérat primaire composé de particules de rayon r. R_2 et $\mathcal{D}_2$ sont le rayon et la dimension fractale d'un agglomérat constitué de petits agglomérats de caractéristiques R_1 et $\mathcal{D}_1$. R_n et $\mathcal{D}_n$ sont les caractéristiques de gros agglomérats composés d'agglomérats de caractéristiques R_{n-1} et $\mathcal{D}_{n-1}$.

Considérons un agglomérat dont la structure contient 2 échelles. L'expression 1.39 devient :

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_1}{r}\right)^{\mathcal{D}_1 - 1} \cdot \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{\mathcal{D}_2 - 1} \qquad 1.40$$

Si la dimension fractale est constante pour les deux niveaux d'échelle, l'équation 1.40 retrouve sa forme habituelle, présenté en 1.41 ci-dessous.

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R}{r}\right)^{\mathcal{D}-1} \qquad 1.41$$

Si la dimension fractale n'est pas constante, alors $\mathcal{D}_1$ et $\mathcal{D}_2$ peuvent être déterminés expérimentalement. Wu et ses collaborateurs [WU *et al.*, 2002] ont déterminé, pour les agglomérats de kaolin et de boues activées, $\mathcal{D}_1$ par la diffusion laser aux petits angles et $\mathcal{D}_2$ par le test de sédimentation libre, et ont montré la structure bi-échelle de ces agglomérats.

1.3.4.4 Cas particuliers relatifs à l'équation 1.41

- $\mathcal{D} = 1$, la vitesse de sédimentation de l'agglomérat est égale à la vitesse de sédimentation de la particule primaire.
- $\mathcal{D} < 1$, la vitesse de sédimentation de l'agglomérat est inférieure à la vitesse de sédimentation de la particule primaire. Dans ce cas les particules décantent moins vite.
- $\mathcal{D} > 1$, la vitesse de sédimentation de l'agglomérat est supérieure à la vitesse de sédimentation de la particule primaire ; ce qui correspond à une situation favorable pour la décantation.

1.3.4.5 Caractéristiques hydrodynamiques des agglomérats

Les caractéristiques hydrodynamiques servent à caractériser l'écoulement. Leur détermination permet notamment de comprendre les interactions hydrodynamiques entre le milieu dispersé et le milieu dispersant. Les principaux paramètres hydrodynamiques sont :

- le nombre de Reynolds :

Le nombre de Reynolds est donné par l'équation 1.42 suivante :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_l v_a d_s}{\eta} \qquad 1.42$$

où :

- ρ_l, η et d_s sont la densité du liquide, la viscosité dynamique du liquide et le diamètre de surface projetée.

La valeur de ce nombre Re caractérise le type d'écoulement qui peut être laminaire (10^{-4} < Re < 1), transitoire (1 < Re < 10^3) ou turbulent (10^3 < Re < 2. 10^5) [BLAZY *et al.*, 1999].

- le coefficient de friction :

Le coefficient C_D de friction d'un agglomérat est déterminé en prenant en considération sa perméabilité. Deux hypothèses peuvent être émises sur la perméabilité des agglomérats sphériques, ce qui correspond à deux expressions différentes du coefficient de friction que nous énumérons ci-dessous. Les hypothèses et les expressions correspondantes sont extraites de [GRUY et CUGNIET, 2004].

- Les agglomérats sont sphériques, imperméable et leur sédimentation suit la loi de Stokes

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}} \qquad 1.43$$

- Les agglomérats sont sphériques et perméables

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}}\Omega \qquad 1.44$$

où :

- Ω est le coefficient correcteur de la friction dont Vanni [VANNI, 2000] cité par [GRUY et CUGNIET, 2004] donne une bonne approximation pour des agglomérats dont la dimension fractale est supérieure à 2 :

$$\Omega = \frac{2\omega^2\left(1-\frac{\tanh\omega}{\omega}\right)}{2\omega^2+3\left(1-\frac{\tanh\omega}{\omega}\right)} \text{ avec } \omega = \frac{R}{\sqrt{p}} \qquad 1.45$$

où :

- R est le rayon de l'agglomérat,
- p est la perméabilité de surface de l'agglomérat.

[GRUY et CUGNIET, 2004] ont étudié l'hydrodynamique des petits agglomérats. Ils ont trouvés que la porosité et la perméabilité sont des propriétés qui n'ont pas un réel sens pour les petits agglomérats de N < 11. Ils indiquent également que pour les agglomérats relativement large (30 < N < 100, $\mathcal{D}_a$ = 2,5), l'effet de la porosité sur le coefficient de friction est négligeable.

- le facteur de sphéricité des agglomérats

Pour les particules isométriques, le facteur de sphéricité est fonction du facteur correctif du coefficient de friction [TANG *et al.*, 2002] :

$$\psi = 0{,}065e^{\frac{1}{0{,}843\Omega}} \qquad 1.46$$

En pratique, le facteur de sphéricité d'un agglomérat peut être obtenue en rapportant l'aire massique de l'agglomérat (Granulométrie laser) à sa surface spécifique (BET).

- le nombre de Péclet :

Le nombre de Péclet Pe détermine l'importance relative de la force de gravité et de la force de diffusion par rapport aux transferts de la matière au cours du processus de sédimentation. Il est exprimé comme suit [RUSSEL, 1989] :

$$Pe = \frac{2r\Delta v_{p,0}}{D} \qquad 1.47$$

où :

- $\Delta v_{p,0}$ est l'écart par rapport au fluide des vitesses de Stokes des particules de rayon *r*,
- D est le coefficient de diffusion.

Selon les travaux de [AUZERAIS, 1988], les forces browniennes lissent les discontinuités dans les diagrammes de sédimentation. En d'autres termes, les fronts de sédimentation supérieures ou inférieures deviennent des interphases avec un gradient progressif de concentration.

1.4 Méthodes optiques d'analyse

1.4.1 Diffusion de la lumière dans les suspensions

1.4.1.1 Diffusion simple, diffusion multiple et diffusion dépendante

La diffusion simple est observée dans les suspensions diluées. Elle correspond au fait qu'un faisceau lumineux qui pénètre dans la suspension n'interagit qu'avec une et une seule particule avant qu'il n'en ressorte. S'il y a deux diffusions sur deux particules successives ou une diffusion sur une particule et une absorption par une autre particule, la diffusion est qualifiée de multiple. Quand la concentration des particules dans le milieu augmente, des phénomènes plus complexes peuvent apparaître. Ainsi, deux sphères proches (distance centre à centre de l'ordre d'un diamètre optique) peuvent être perçues par la lumière comme formant une seule entité [GUIDT *et al*, 1990]. On rencontre alors des effets dits de proximités auxquels appartient la diffusion dépendante, ou cohérente.

1.4.1.2 Description des particules en diffusion de la lumière

Toutes les particules en suspension ne sont pas équivalentes face à un faisceau lumineux. Gouesbet et Gréhan [GOUESBET et GREHAN, 1998] distinguent au moins cinq classes de particules : d'une part les particules sphériques, cylindriques, ovoïdes et de l'autre, les particules « érodées » et les agglomérats.

La particule de forme sphérique est la plus simple. Si elle est homogène, isotrope et non magnétique, elle est complètement décrite par son paramètre de taille α ,

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda} \qquad 1.48$$

et son indice complexe de réfraction *m*,

$$m = n - ik_{abs} \qquad 1.49$$

où :

- k_{abs} est le coefficient d'absorption du matériau,
- λ est la longueur d'onde de la radiation lumineuse.

La théorie de la diffusion de la lumière la plus aboutie, la théorie de Mie, ne permet de déterminer l'intensité diffusée et la section de diffusion des particules sphériques que dans le cas d'une interaction simple. L'intensité de diffusion et la section de diffusion des autres types de particules ne sont pas connues rigoureusement. On se contente en général de leur donner arbitrairement une forme grossièrement sphérique.

Selon la valeur du paramètre de taille et de l'indice de réfraction, trois domaines dimensionnels peuvent être considérés, *Figure 1-6*.

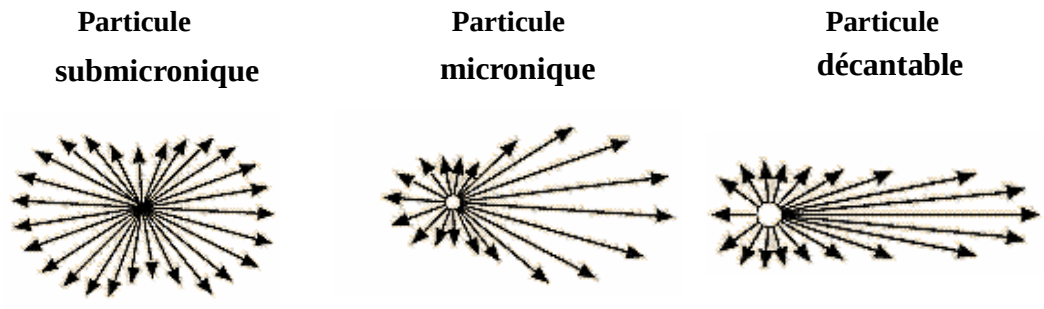


Figure 1- 6 : Schéma de diffusion de la lumière par une particule selon sa taille

Pour certains de ces domaines, la résolution du vecteur d'onde est plus immédiate lorsque l'on utilise les approximations de la théorie de Mie. Ces trois domaines dimensionnels sont :

- le domaine des particules submicroniques ($\alpha < 0{,}3$) : dans ce cas de figure, l'utilisation de l'approximation de la diffusion de Rayleigh est plus appropriée ;
- le domaine des particules microniques ($0{,}3 < \alpha < 30$) : dans ce cas, la théorie de Mie doit être rigoureusement appliquée car en même temps que la diffusion, les phénomènes de réfraction et d'absorption peuvent survenir ;
- le domaine des particules décantables ($\alpha > 30$) : dans ce cas, les lois de l'optique géométrique et de la diffraction peuvent être appliquées.

Un cas intéressant concerne deux milieux d'indices de réfraction proches tels que :

$$\frac{m_1}{m_0} \approx 1 \qquad 1.\ 50$$

où m_1 est l'indice de réfraction de la particule et m_0, l'indice de réfraction du milieu dispersant. Dans ce cas, l'approximation de Rayleigh-Gans permet de simplifier la résolution de l'équation d'onde.

Billmeyer [BILLMEYER, 1979] d'après Garay [GARAY, 2003] a récapitulé les domaines d'utilisation de la théorie de Mie et de ces différentes approximations selon la *Figure 1-7*.

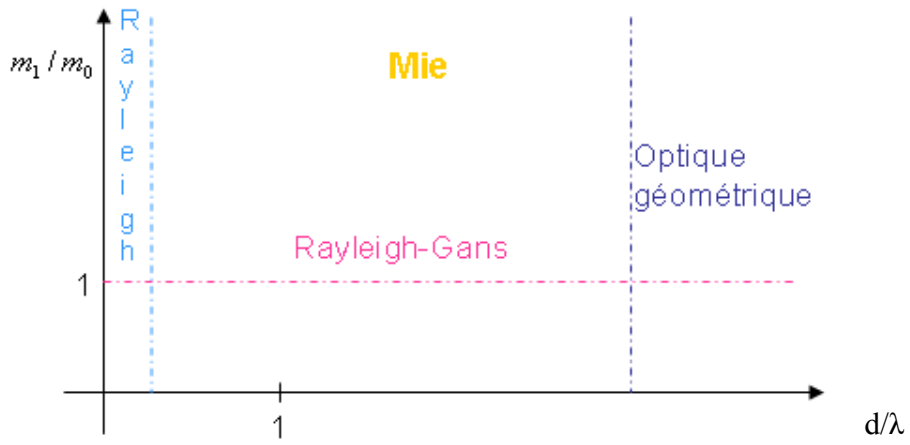


Figure 1- 7 : Différents domaines d'application de la théorie de Mie et de ses approximations

Pour les particules cylindriques et ovoïdes, la connaissance du paramètre de taille et de l'indice de réfraction ne suffit pas pour déterminer leur section de diffusion. Il faut en plus connaître leur orientation. Quant aux particules de type, « érodées » ou

« agglomérats », qui sont très irrégulières, elles sont susceptibles d'une description dans le cadre de la théorie des fractales comme cela a été évoqué dans la section 1.3.4.

La théorie de Mie n'est valable que dans le cadre d'une diffusion simple de la lumière par les particules c'est-à-dire que seules les suspensions très diluées peuvent y être analysées avec une bonne précision. Or, les suspensions courantes sont généralement concentrées de sorte que tout faisceau lumineux qui y entre, en émerge ou est absorbé avec au moins (et en moyenne) deux interactions avec deux particules successives. Pour prendre en compte cet effet, les modèles de diffusion multiple ont été développés. Parmi ces modèles, le modèle de la reflectance diffuse, pour avoir été utilisé dans cette étude, va être présenté dans la section suivante.

1.4.2 Modèle de la reflectance diffuse intégré à l'analyseur optique Turbiscan MA 2000

La notion de reflectance est purement métrologique, c'est-à-dire qu'elle ne correspond pas à un phénomène physique, mais se rapporte à une méthode de mesure. L'analyseur optique Turbiscan MA 2000 détecte le flux de lumière rétrodiffusée par une suspension à 135° par rapport au faisceau incident. Le détecteur, relativement petit, présente une surface rectangulaire (on note δl la largeur et $\delta h << \delta l$ représente la hauteur). En intégrant le flux rétrodiffusé sur l'aire de détection, on obtient l'expression analytique de la reflectance diffuse R^{λ} [MENGUAL *et al.*, 1999] :

$$R^{\lambda} \approx 0{,}2\left(\frac{\delta h}{\lambda^*}\right)^{0{,}6} + \left[0{,}2\left(\frac{\delta h}{\lambda^*}\right)^{0{,}6} - 0{,}09\frac{\delta h}{\lambda^*}\right] + 0{,}02\frac{\delta h}{\lambda^*}\left(1 - \frac{64\lambda^{*2}}{\delta l^2}\right) \qquad 1.\ 51$$

La variation de R^{λ} en fonction de la hauteur normée du détecteur montre une loi de puissance de la forme :

$$R^{\lambda} \approx \left(\frac{\delta h}{\lambda^*}\right)^{1/2} = \left(\frac{3\phi}{2}\delta h\frac{(1-g_s)Q_s}{d}\right)^{1/2} \qquad 1.\ 52$$

avec $0{,}2 < R^{\lambda} < 0{,}9$ et $\lambda^*/2 < \delta h < 8\lambda^*$ et $\lambda^* = \dfrac{2d}{3\phi(1-g_s)Q_s}$

où :

- λ^* est la longueur de transport de photons,
- ϕ est la fraction volumique,
- Q_s est l'efficacité d'extinction,
- g_s est le facteur de symétrie.

En introduisant le coefficient de réflexion *B* du verre qui constitue la cellule de mesure, on obtient l'expression plus exacte de la reflectance diffuse :

$$R^{\lambda} = \frac{1-B}{3}\left(\frac{\delta h}{\lambda^*}\right)^{1/2} \qquad 1.53$$

Le modèle, décrit par l'équation 1.53 a été validé par des calculs de diamètre moyen de particules de latex en sédimentation [BRU *et al.*, 2004]. Une bonne corrélation a été observée entre l'expérience et la simulation tant pour les diffuseurs isotropes de Rayleigh-Debye pour lesquels la reflectance croît jusqu'à une taille critique, que pour les diffuseurs anisotropes de Mie pour lesquels on observe une décroissance de la reflectance [MENGUAL *et al.*, 1999]. Ce modèle offre la possibilité de déceler toute amorce de déstabilisation des suspensions de manière qualitative et devrait permettre la quantification de leur structure. L'aspect « quantification de la structure » est important car il permet d'évaluer directement la stabilité relative d'une suspension.

1.5 Réseaux de neurones pour la caractérisation des suspensions

Dans cette section, nous exposons comment les réseaux de neurones formels peuvent être utilisés dans le domaine des suspensions aqueuses. Nous présentons tout d'abord les réseaux de neurones formels, leurs propriétés fondamentales et leur apprentissage. Nous abordons ensuite la recherche du meilleur compromis entre la performance en apprentissage d'un réseau de neurones et sa capacité de généralisation. Enfin, nous présentons des exemples concrets d'applications des réseaux de neurones dans le domaine des suspensions. L'application de cet outil aux suspensions analysées dans cette thèse sera présentée au chapitre 5.

1.5.1 Présentation des réseaux de neurones formels

Lorsque l'on aborde les réseaux de neurones pour la première fois, l'idée qui vient à l'esprit est l'analogie avec les neurones biologiques qui forment le système nerveux central. Néanmoins, il convient d'abandonner rapidement cette comparaison car les systèmes mis en œuvre dans ce travail, même s'ils utilisent les mots tels que « potentiels », « coefficients synaptiques » ou « apprentissage », n'ont pas pour objet la modélisation de leurs équivalents biologiques. Les réseaux de neurones utilisés dans ce travail sont une famille de modèles non linéaires paramétrés, qui sont mis à profit pour effectuer une tâche de régression.

1.5.1.1 Définition d'un neurone formel

Un neurone formel est un opérateur mathématique qui réalise une fonction paramétrée non linéaire de ses entrées *Figure 1-8*.

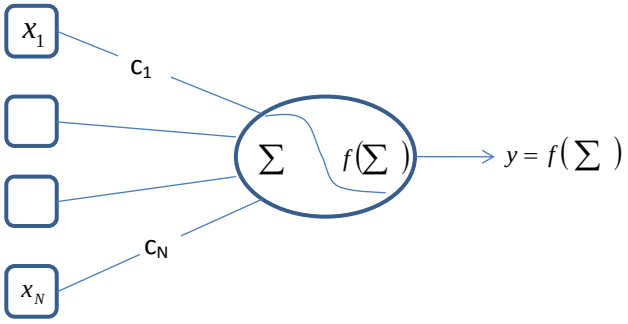


Figure 1- 8 : Schéma d'un neurone formel, $y = f(x_1,\cdots,x_N;c_1,\cdots,c_N)$ où $\{x_j\}$ sont les entrées (ou variables) et les $\{\mathbf{c}\}$ sont des paramètres.

La combinaison linéaire des entrées $\{x_j\}$ pondérées par les paramètres $\{\mathbf{c}\}$ est appelé potentiel. Soit u ce potentiel. Pour un neurone formel donné, il s'exprime généralement sous la forme :

$$u = c_0 + \sum_{j=1}^{p} c_j x_j \qquad 1.\ 54$$

où :

- c_0 est un terme constant (ou biais) qui permet d'effectuer une fonction affine.

La fonction d'évaluation f d'un neurone s'applique au potentiel u. Sa forme habituellement retenue est une sigmoïde à valeurs comprises entre 0 et 1 (équation 1.55).

$$f(u) = \frac{1}{1+e^{-u}} \qquad 1.55$$

La représentation graphique de la fonction sigmoïde donnée par l'équation 1.55 est indiquée sur la *Figure 1-9*. Toute fonction à saturation haute et basse, continue et dérivable, peut convenir comme fonction d'évaluation.

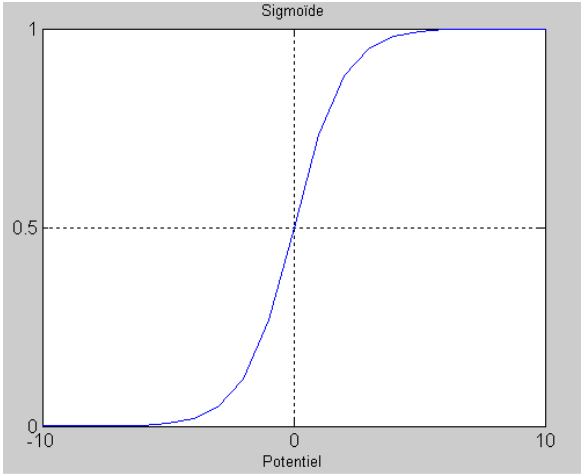


Figure 1- 9 : Fonction d'évaluation sigmoïdale pour un potentiel variant de -10 à 10.

Un neurone peut également avoir une fonction d'évaluation égale à l'identité ; on dit alors qu'il est linéaire ; sa sortie est égale à son potentiel.

Dans la suite, pour alléger les expressions nous omettrons le qualificatif formel qui accompagne le mot neurone.

1.5.1.2 Du neurone aux réseaux de neurones

Un réseau de neurones est la composition des fonctions non linéaires réalisées par chacun des neurones qui le constituent. On distingue deux principaux types de réseaux : les réseaux de neurones à une couche et les réseaux à plusieurs couches. Lorsque les sorties des neurones ne sont pas reliées à des neurones de couches précédentes, le réseau est non bouclé c'est-à-dire qu'il réalise une fonction indépendante du temps (fonction statique). Le réseau est alors appelé réseau statique, par opposition aux réseaux comportant des bouclages et permettant de réaliser des fonctions dynamiques.

1.5.1.3 Réseaux de neurones à une couche (réseau monocouche)

Un réseau de neurones à une couche est composé de neurones qui sont tous des neurones de sorties (*Figure 1-10*). Chaque neurone reçoit directement des informations extérieures via ses paramètres $\{\mathbf{c}\}$. Ces informations constituent les variables d'entrées. La sortie de chacun des neurones constitue une sortie du réseau. Ce type de réseau est utilisé pour réaliser des fonctions simples comme la discrimination linéaire d'exemples en plusieurs classes.

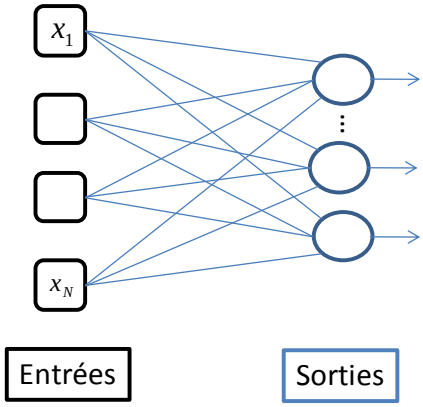


Figure 1- 10 : Réseau non bouclé à une couche

1.5.1.4 Les réseaux de neurones à plusieurs couches (réseaux multicouche)

Un réseau multicouche contient plusieurs couches de neurones (*Figure 1-11*). La première couche est celle qui est connectée aux variables d'entrées. La deuxième couche est celle qui reçoit en entrée les sorties des neurones de la première couche. Les neurones de chaque couche sont connectés aux neurones de la couche précédente au moyen de paramètres. Les sorties des neurones de la dernière couche peuvent être également les sorties du réseau. Ces derniers sont appelés neurones de sortie ou neurones visibles. Les neurones qui sont connectés aux neurones de sortie et plus généralement les neurones qui ne constituent pas les sorties du réseau sont appelés neurones cachés.

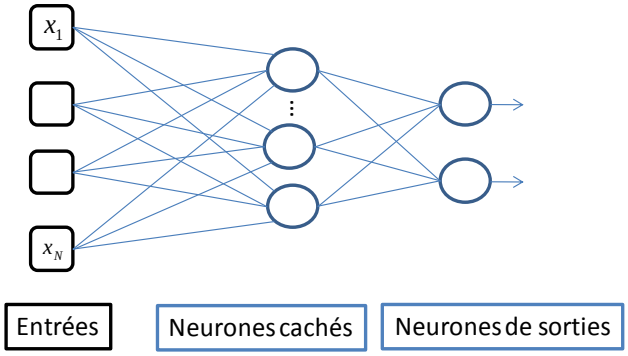


Figure 1- 11 : Réseau statique multicouche (ici 2 couches)

1.5.2 Propriétés fondatrices des réseaux de neurones

1.5.2.1 Propriété d'approximation universelle

Les réseaux de neurones non bouclés comportant une couche de neurones cachés en nombre fini, possédant tous la même fonction d'activation sigmoïde (équation 1.55), et un neurone de sortie linéaire sont des approximateurs universels [HORNIK *et al.*, 1989]. Cette propriété a des conséquences très importantes. Elle stipule que toute fonction bornée suffisamment régulière peut être approchée uniformément, avec une précision arbitraire, dans un domaine fini de l'espace de ses variables, par un réseau de neurones ayant l'architecture présentée sur la *Figure 1-12*. Cet approximateur universel est encore appelé perceptron à 2 couches.

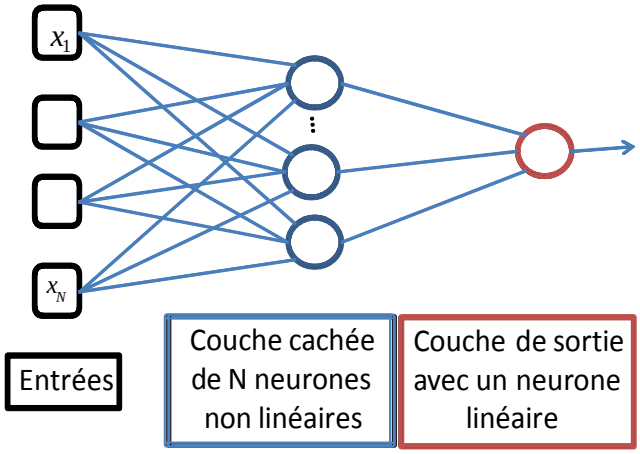


Figure 1- 12 : Réseau de neurones non bouclé à deux couches : approximateur universel

1.5.2.2 Propriété de parcimonie

Les réseaux de neurones non linéaires par rapport à leurs paramètres sont des approximateurs parcimonieux. En effet, la non-linéarité de la sortie du modèle par rapport aux paramètres permet d'avoir moins de paramètres à calculer que si la sortie est linéaire par rapport au paramètre. Cette propriété a autant plus d'effet que le nombre de variable du modèle est grand [BARRON, 1993].

Dotés de ces propriétés, les réseaux de neurones apparaissent comme un outil d'identification de toutes les fonctions non linéaires. Cependant, la propriété d'approximation universelle est une preuve de l'existence de la fonction non linéaire recherchée, mais elle ne donne pas de moyen pour parvenir à celle-ci.

1.5.3 Apprentissage des réseaux de neurones

L'objectif de la modélisation par réseaux de neurones est d'inférer un modèle d'un système à partir d'observations. Pour ce faire, on définit un « exemple » comme un couple constitué par les valeurs observées d'une variable d'entrée $\{\mathbf{x}^k, k = 1 \text{ à } N\}$ et la valeur correspondante de la variable de sortie $\{y_p(\mathbf{x}^k), k = 1 \text{ à } N\}$ d'une grandeur z_p du système. On appelle *apprentissage*, la procédure qui permet d'estimer les paramètres du réseau de neurones afin que celui-ci s'identifie le plus fidèlement possible au comportement du système, compte-tenu de la base d'exemples disponibles. Pour mieux définir l'apprentissage, considérons qu'il s'agit d'estimer la grandeur d'intérêt z_p d'un système. Nous supposons que nous pouvons postuler une relation mathématique entre les variables d'entrées $\{\mathbf{x}^k, k = 1 \text{ à } N\}$ et la sortie $\{y_p(\mathbf{x}^k), k = 1 \text{ à } N\}$, appelée fonction de régression. Pour approcher au mieux la fonction de régression notée $g(\mathbf{x}^k, \mathbf{c})$, la procédure habituelle consiste à minimiser, au sens des moindres carrés, la fonction de coût quadratique suivante (équation 1.56) :

$$J(c) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\left[y_p(\mathbf{x}^k) - g(\mathbf{x}^k, \mathbf{c})\right]^2 \qquad 1.56$$

Les procédures de minimisation de la fonction de coût définissent autant de règles d'apprentissage. Ces dernières sont le plus souvent fondées sur le calcul du gradient de

la fonction de coût. Parmi les méthodes de calcul performantes, on trouve, à des degrés différents, la règle de rétropropagation et celle de Levenberg-Marquardt.

1.5.3.1 La règle de rétropropagation

La rétropropagation est un algorithme de descente de gradient dans lequel les poids des vecteurs sont ajustés dans le sens du gradient négatif de la fonction de coût. Le terme de rétropropagation signifie que le gradient de l'erreur est calculé, l'erreur étant propagée depuis la couche de sortie vers la couche d'entrée. Les modifications incrémentales des paramètres en sont ensuite déduites (annexe 1). Cette règle n'est plus utilisée en tant que telle car elle conduit à des solutions médiocres, mais elle permet en revanche de calculer les dérivées partielles du premier ordre de la fonction de coût préalablement définie. Ces dérivées sont ensuite utilisées par d'autres règles plus performantes, telle celle de Levenberg-Marquardt.

1.5.3.2 La règle de Levenberg-Marquardt

La règle de Levenberg-Marquardt, présentée en annexe 2 est actuellement la plus efficace. Elle est fondée sur la décomposition de la fonction de coût en série de Taylor au voisinage du minimum que l'on cherche à atteindre, puis sur une approximation astucieuse de la matrice des dérivées secondes (le Hessien) qui permet d'approcher ces dérivées par les dérivées premières (obtenue avec la rétropropagation). Cette méthode nécessite l'inversion de l'approximation du Hessien. Parfois, cette dernière peut être de dimension trop grande pour être inversée si le réseau comporte beaucoup de paramètres, ou bien, elle peut-être simplement non inversible, ce qui constitue deux limitations de cette règle [PRESS *et al*, 1992].

On note enfin que si les valeurs des variables d'entrées et de sorties sont mesurées et collectées, l'apprentissage est dit supervisé contrairement à l'apprentissage non supervisé (ou automatique) où l'algorithme doit découvrir par lui-même la structure contenue dans les données.

1.5.4 Dilemme biais-variance

Lorsque l'apprentissage est terminé, c'est-à-dire lorsque la fonction de coût, estimée sur les exemples d'apprentissage, atteint une valeur satisfaisante, ou lorsque l'on suppose raisonnable d'arrêter l'apprentissage ; il convient d'évaluer les performances de généralisation du modèle c'est-à-dire la performance du modèle sur un ensemble d'exemples jamais rencontré en apprentissage : l'ensemble de validation ou de test. La principale difficulté provient du fait que l'erreur d'apprentissage n'est pas un bon estimateur de l'erreur de généralisation. En effet, l'erreur de généralisation peut s'exprimer comme une somme de deux termes positifs : le biais et la variance, qui évoluent en sens opposés l'un de l'autre [GEMAN, 1992]. Lorsqu'au cours de l'apprentissage, le biais diminue, on peut observer qu'en parallèle la variance augmente sur l'ensemble dédié à l'évaluation de la généralisation : l'ensemble de test. Le réseau n'identifie plus alors le comportement global de la fonction désirée, mais des spécificités liées aux données de l'apprentissage ou aux bruits contenus dans ces dernières. On dit dans ce cas qu'il y a « sur-apprentissage » ou « sur-ajustement » et le modèle perd en capacité de généralisation. Ce phénomène est d'autant plus visible que la complexité et le nombre de paramètres du modèle augmentent. Afin d'éviter ce problème, des méthodes de régularisation ont été proposées, parmi celles-ci, le « leave one out » et l' « arrêt précoce ».

1.5.4.1 Le « leave one out »

Le « leave one out » est un cas particulier de validation croisée. Cette dernière est une méthode de régularisation qui est utilisée pour effectuer l'apprentissage de plusieurs modèles de complexités différentes afin d'éliminer ceux d'entre eux qui sont susceptibles d'être sur-ajustés. Pour se faire, la base d'apprentissage est scindée en E ensembles de taille égale. L'apprentissage du modèle est ainsi réalisé sur l'ensemble des exemples hormis un des sous ensembles E_i, lequel est réservé pour la validation du modèle. Ce travail doit être réalisé E fois de sorte que tous les ensembles E_i soient utilisés à tour de rôle pour la validation. En particulier, on parle de « leave one out » lorsque l'ensemble E_i ne contient qu'un seul exemple *Figure 1-13*. On imagine aisément que le *leave one out* est coûteux en temps de calcul, néanmoins, il est

nécessaire pour les bases de données comprenant un faible nombre d'exemples pour lesquelles le retrait de plusieurs exemples de l'ensemble d'apprentissage, afin de constituer l'ensemble de validation serait pénalisant. Par ailleurs, lors de l'apprentissage, compte tenu de la non linéarité de la sortie, par rapport aux paramètres, il n'y a pas nécessairement de solution unique à l'apprentissage ; il est donc nécessaire de réaliser plusieurs initialisations des paramètres afin de sélectionner la meilleure d'entre elles. On note ainsi que les modèles construits à partir d'un même ensemble d'apprentissage diffèrent par leur complexité et, pour une complexité constante, par le vecteur des paramètres obtenus (en fonction des initialisations). Ainsi, la démarche d'élimination de modèles susceptibles d'être surajustés consiste à sélectionner parmi les modèles de complexité différente, celui qui réalise le meilleur compromis biais-variance puis, à sélectionner parmi les modèles de même complexité, celui qui réalise la meilleure initialisation.

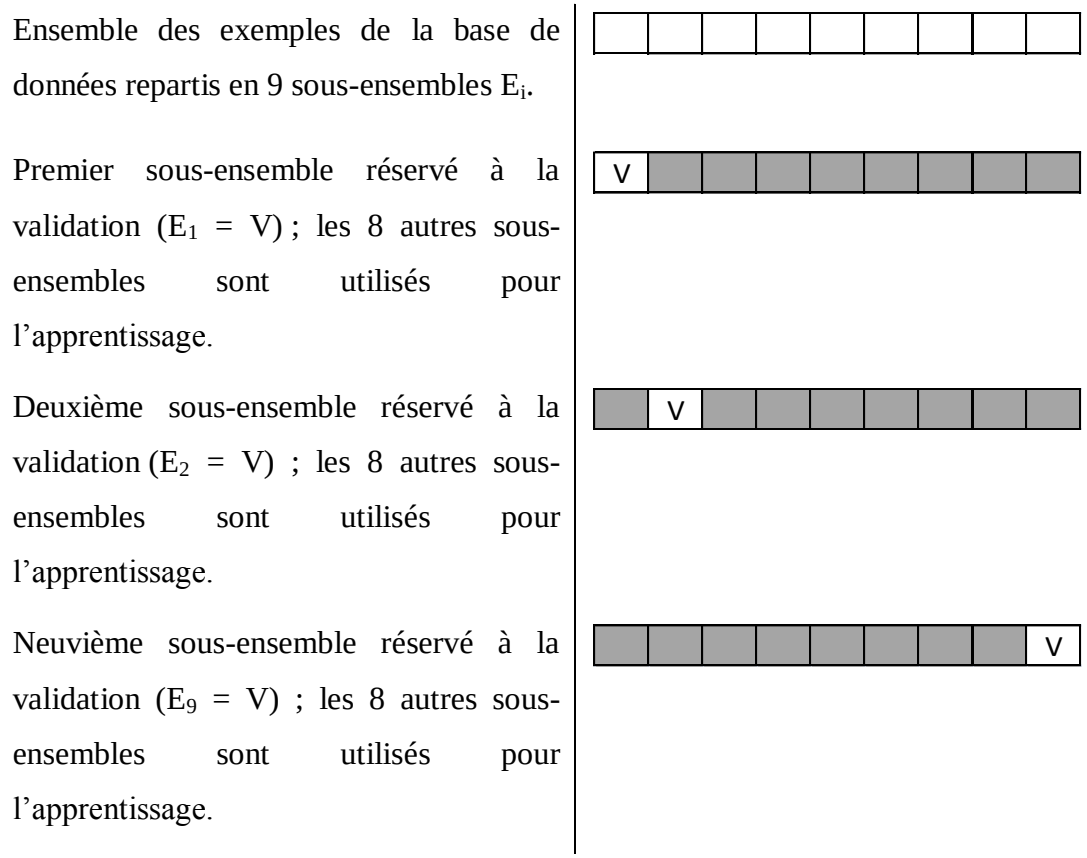


Figure 1- 13 : Principe de la validation croisée

Une fois la généralisation effectuée sur les ensembles de validation croisée, on procède à une mesure de la qualité de cette généralisation en calculant le score de validation croisée qui s'exprime comme suit [DREYFUS *et al.*, 2004] :

$$E_{VC} = \sqrt{\frac{1}{D}\sum_{i=1}^{D}(EQMV_i)^2} \qquad 1.57$$

$$EQMV = \sqrt{\frac{1}{N_V}\sum_{k=1}^{N_V}\left[y^k - g(\mathbf{x}^k, \mathbf{c})\right]^2} \qquad 1.58$$

où :

- $EQMV_i$ et N_{Vi} représentent respectivement l'erreur quadratique moyenne de validation et le nombre d'exemples de l'ensemble de validation E_i.

La sélection du modèle est réalisée en retenant celui qui présente le plus petit score. Une fois le modèle et la meilleur initialisation sélectionnés grâce au score de validation croisée, l'apprentissage est réalisé à nouveau en utilisant l'ensemble de la base d'apprentissage.

On peut également estimer la qualité de la généralisation par le coefficient de détermination R^2. Ce critère borné a l'avantage d'être comparable d'un jeu de mesures à un autre car l'erreur quadratique déterminée est rapportée à la variance σ de l'ensemble de validation.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{k}^{N_v}[y^k - g(x^k, c)]^2}{\sigma^2} \qquad 1.59$$

Le coefficient R^2 varie de $-\infty$ à 1. Lorsqu'il vaut 0, on démontre facilement que le modèle n'est pas meilleur que celui qui ne délivrerait que la moyenne des valeurs de l'ensemble considéré, pour chacun des exemples ; ce modèle n'expliquerait donc rien et n'aurait aucun intérêt.

Une des difficultés de la méthode du *leave one out* réside dans le temps de calcul nécessaire qui est d'autant plus grand que le nombre d'exemples d'apprentissage est grand.

On note enfin que la validation croisée peut servir, non seulement à choisir la complexité, mais aussi à sélectionner les variables. Lorsque l'on a sélectionné le modèle

et les entrées, l'étape suivante est de refaire l'apprentissage avec le modèle sélectionné sur l'ensemble d'apprentissage et de l'évaluer sur l'ensemble de test.

1.5.4.2 L'arrêt précoce

L' *arrêt précoce* de l'apprentissage est une méthode de régularisation qui consiste à arrêter l'apprentissage avant que la fonction de coût J ne soit minimale, en prenant comme condition d'arrêt le fait que l'erreur de généralisation est minimale (*Figure 1-14*). L'erreur de généralisation est alors calculée sur un ensemble de données qui est différent de l'ensemble d'apprentissage : l'ensemble d'arrêt. Bien que ceci soit fréquent dans la littérature, il ne faut pas utiliser l'ensemble de validation pour effectuer l'arrêt car alors, l'évaluation de la généralisation n'est plus indépendante de la procédure d'apprentissage.

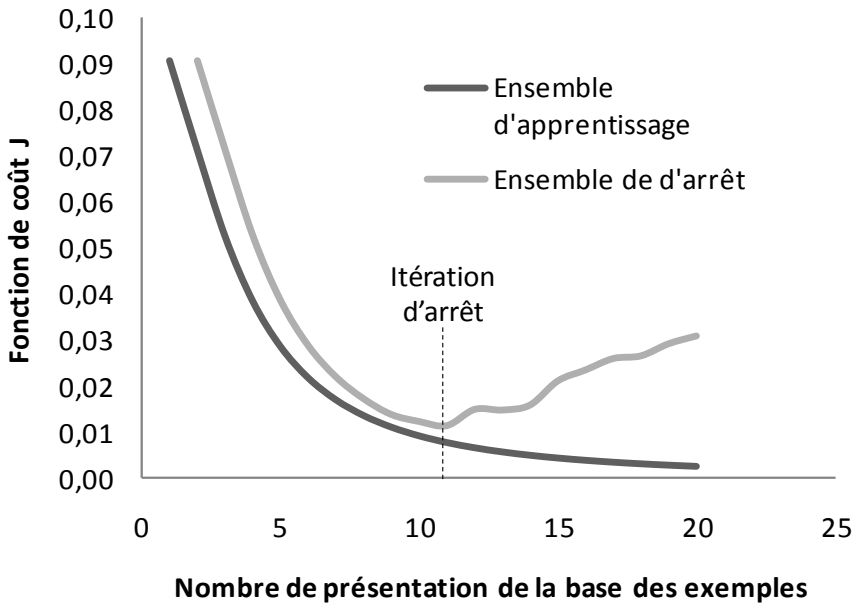


Figure 1- 14 : Évolution de la fonction de coût calculée sur les deux ensembles d'apprentissage et d'arrêt.

1.5.5 Applications des réseaux de neurones

1.5.5.1 Classification

Dans certains domaines, les réseaux de neurones sont utilisés pour classifier les objets entre plusieurs classes. La tâche d'un classifieur est appelée "classification" ou

"discrimination". Les classifieurs sont conçus pour aider à la prise de décision. Ils peuvent être construits de manière à fournir la probabilité d'appartenance à une classe, ce qui permet, par exemple, de trier les données et de permettre l'application des classifieurs dans de nombreux domaines tels la reconnaissance des formes (chiffres et caractères manuscrits ou imprimés, images, parole, signaux temporels…), l'économie, la finance, la sociologie et le traitement de langage.

Dans un problème de classification, les données d'entrées et de sorties sont des grandeurs différentes : on trouve l'information à classifier en entrée, et le code de la classe en sortie.

On distingue les problèmes de classification linéairement séparables qui peuvent être traités par un réseau à une couche de ceux qui sont non linéairement séparables pour lesquels le perceptron multicouche peut être utilisé. Dans les deux cas, l'opérateur cherche à attribuer un objet (représenté par un vecteur d'entrée ou exemple) à une classe d'appartenance. Dans le cas d'un classifieur à deux classes (c_1 ; c_2), la valeur de sortie binaire pourra prendre la valeur 1 si l'objet est attribué à la classe c_1, et la valeur -1 s'il est attribué à la classe c_2. La *Figure 1.15* ci-dessous illustre un problème de classification à deux classes (la classe des étoiles et celle des ronds). La *Figure 1.15a* correspond à une situation où les exemples, représentés dans un plan des coordonnées des variables d'entrées, peuvent être séparés par une droite. Le deuxième cas de figure (*Figure 1.15b*) représente une situation où les exemples ne sont pas linéairement séparables. Dans ce dernier cas, l'utilisation des réseaux de neurones trouvent tout leur intérêt alors que dans le cas linéairement séparable, l'utilisation des réseaux de neurones a peu d'utilité. L'algèbre linéaire est alors suffisante.

Suite à l'apprentissage, la généralisation est évaluée en appliquant de nouveaux exemples (ensemble de test). On va souhaiter que le réseau de neurones réussisse à bien classer ces nouveaux exemples, même si ces derniers n'ont jamais été présentés lors de l'apprentissage. La performance en généralisation d'un classifieur est donc estimée sur un ensemble de test, complètement indépendant des ensembles d'apprentissage ou d'arrêt, à partir des pourcentages suivants :

- % des exemples bien classés (% bc),
- % des exemples mal classés (% mc),

- % des exemples non classés (% nc).

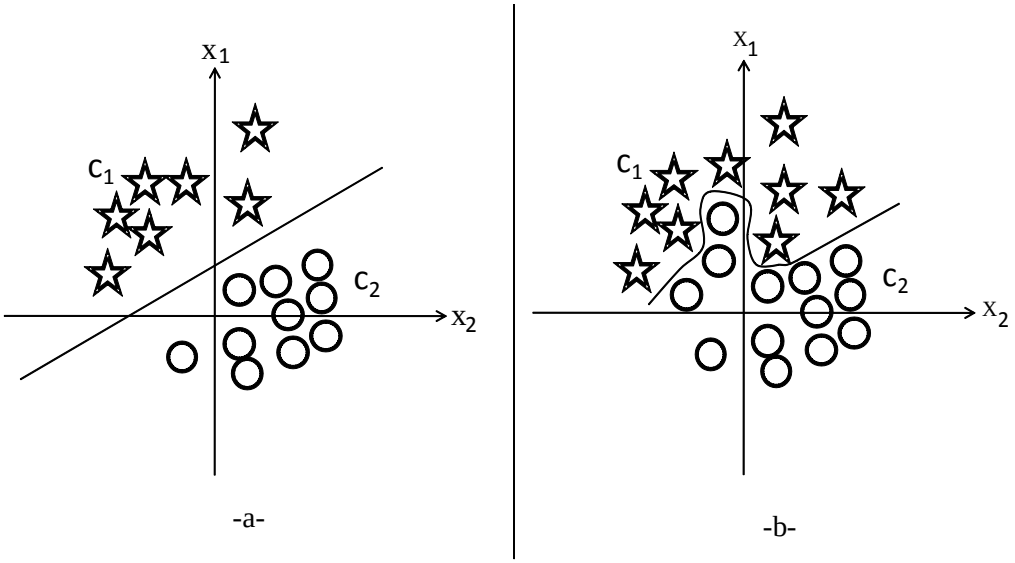


Figure 1- 15 : Problème de classification à deux classes

-a- Séparation linéaire

-b- Séparation non linéaire

1.5.5.2 Identification de fonction

Les perceptrons multicouches sont de plus en plus utilisés pour l'estimation de propriétés statiques des systèmes. Ce succès est en partie dû à leurs propriétés d'approximation universelle parcimonieuse. Il est aussi dû au fait que les réseaux de neurones sont des modèles de type « boîte noire » qui identifient un comportement à partir des seules entrées et sorties sans nécessiter de connaissance physique sur le système. Pour illustrer, soit une variable liée à une grandeur d'intérêt d'un système, que nous considérons comme la sortie du modèle. Les autres variables qui sont susceptibles d'influencer la sortie constituent les variables d'entrées du système. Si l'on n'a aucune connaissance *a priori* de la forme mathématique de la relation qui lie la sortie aux entrées du système, il est judicieux d'utiliser les réseaux de neurones pour trouver cette relation en raison de leur fonctionnement de type « boîte noire » *Figure 1-16*. La « boîte noire » repose sur une représentation mathématique des relations entre les entrées et les sorties du système ; l'estimation des paramètres du modèle peut être réalisée mais on ne sait pas comment interpréter les paramètres ainsi obtenus.



Figure 1- 16 : Représentation d'un système par une boîte noire

1.5.6 Exemples d'application des réseaux de neurones dans le domaine des suspensions

Les suspensions sont des systèmes physiques encore mal connues. On comprend, de ce fait, que l'on s'intéresse à la modélisation de certaines de leurs propriétés par des réseaux de neurones. Quelques travaux consacrés à la caractérisation des suspensions par l'apport « boîte noire » grâce aux réseaux de neurones sont présentés dans ce qui suit. Pour chaque cas, nous présentons la problématique et la solution trouvée. Nous montrons ensuite que la difficulté principale dans la modélisation des propriétés de suspensions par l'approche boîte noire réside en tout premier lieu dans le manque d'exemples. Trop souvent, le nombre d'exemples collectionné est inférieur à celui nécessaire pour élaborer un modèle opérationnel. Il en découle des capacités de généralisation médiocres, souvent mal appréhendées par les auteurs.

1.5.6.1 Réseaux de neurones pour l'estimation de la distribution de taille des particules dans les suspensions concentrées

Considérons une suspension concentrée et intéressons nous à sa propriété qu'est la distribution granulométrique des particules. La détermination de cette propriété par les techniques de diffusion de la lumière est bien maîtrisée lorsqu'il s'agit de suspensions très diluées. Si la concentration des particules augmente dans la suspension, l'erreur commise sur la détermination de la distribution de leur taille, en utilisant les mêmes techniques que dans le cas des suspensions diluées, augmente. Cette erreur est due à l'apparition des phénomènes de diffusions multiples qui ne sont pas pris en compte dans le modèle optique. Il n'est donc pas possible de déterminer la distribution de taille des particules dans les suspensions concentrées par la diffusion de la lumière. Cet inconvénient est dû au fait que les phénomènes de diffusions multiples induisent la non linéarité entre les paramètres du modèle optique et les tailles des particules. De plus, la

relation entre l'intensité diffusée par les particules et leur distribution de taille étant non linéaire, la formalisation mathématique du problème est complexe de même que sa résolution analytique. Dès lors, des modèles de substitution du modèle optique qui permettent la détermination de la taille des particules dans les suspensions concentrées sont recherchés. Un identificateur universel a été mis en œuvre pour résoudre ce problème [NASCIMENTO, 1997; GUARDANI, 2002]. 117 exemples ont été utilisés (2/3 des exemples pour l'apprentissage et 1/3 pour le test). Les variables d'entrées considérées sont la fraction volumique, l'intensité lumineuse mesurée aux 31 détecteurs et le ratio de forme des particules. La variable de sortie considérée est la distribution de taille (obtenu par analyse d'image) divisée en 26 classes. Aucune explication n'est donnée sur la manière dont ces variables ont été sélectionnées. La règle de rétropropagation (dont on sait qu'elle n'est pas la plus efficace, en raison de sa lenteur et sa sensibilité au minimum locaux) a été utilisée pour l'apprentissage. Le nombre de neurones de la couche cachée a été choisi pour minimiser l'erreur quadratique moyenne commise entre les valeurs estimées et les valeurs mesurées mais il n'est pas précisé sur quel ensemble (apprentissage ou test). Le nombre minimal de 6 neurones cachés a été trouvé en accord avec ce critère. Selon les auteurs, ce choix a permis de prévenir le problème de surparamétrisation et de surajustement mais ceci est peu probable car le réseau possède plus de paramètres qu'il n'a d'exemples d'apprentissage ; il est donc forcement surparamétré. Néanmoins, la qualité des estimations a été jugé bonne car la courbe des valeurs estimées et celle des valeurs de références se recouvrent presque parfaitement. Il aurait cependant fallu quantifier le taux de succès en donnant par exemple le coefficient de détermination obtenu.

1.5.6.2 Réseaux de neurones pour l'optimisation de procédés

- **Extraction des métaux précieux**

Le traitement pyro-métallurgique[2] est souvent adopté pour séparer les métaux précieux (or par exemple) des oxydes et des boues. Dans le procédé de fusion, la composition de

[2] Le traitement pyro-métallurgique consiste à ajouter au minerai des additifs appropriés à une haute température en vue de faciliter la séparation des métaux précieux, des oxydes et des boues.

la gangue[3] détermine essentiellement la teneur de l'or. Pour maximiser le recouvrement de l'or ou minimiser sa teneur dans la gangue, l'établissement de la relation entre la composition de la gangue et la teneur de l'or récupéré serait d'un grand apport dans l'amélioration du procédé de fusion du minerai. Il aurait un impact non négligeable sur le coût de production [LIU, 2009]. Mais ces relations sont difficiles à établir explicitement car les réactions chimiques complexes interviennent pendant le procédé de fusion. Selon les auteurs, un réseau perceptron multicouche avec 5 neurones cachés a été utilisé pour modéliser ces relations avec succès. L'apprentissage a été réalisé sur 25 exemples avec la règle de rétroprogation et aucune mention n'est faite sur comment a été choisi le nombre de neurones cachés ni même les variables d'entrées retenues. En dépit de tout, l'estimation a été jugée meilleure (erreur absolue d'au plus 20 g/t) par rapport à la méthode classique de régression non linéaire (erreur absolue d'au plus de 98 g/t) [LIU, 2009]. Compte tenu du faible nombre d'exemples, il est cependant probable que ces résultats ne puissent pas être généralisés à des configurations nouvelles, il y a plus de paramètres à déterminer que d'exemples.

- **Traitement d'eaux urbaines : détermination de la concentration en nutriments**

Un autre grand domaine où l'utilisation des réseaux de neurones est en plein essor est la gestion et le contrôle de procédés d'épurations d'eaux urbaines. Il serait utile de mettre en place un moyen de suivi en ligne des concentrations en nutriments[4] des réacteurs de traitements d'eaux usées afin de changer de phase lorsque des seuils satisfaisants sont atteints et de s'assurer de la qualité du traitement. Mais les seuls capteurs présents sont principalement utilisés pour le contrôle de l'exploitation, parfois pour le contrôle direct du procédé et rarement pour une estimation en ligne d'autres variables (concentration des nutriments par exemple). On trouvera sur une station d'épuration trois types de mesures en ligne : le pH, oxygène dissous et/ou le potentiel d'oxydoréduction [LE BONTE, 2005]. La lenteur, la complexité et le coût font que la mesure directe et en continu de la concentration des nutriments est quasiment impossible. La mise en œuvre d'un réseau à deux couches et d'un réseau à trois couches a permis d'estimer en ligne la

[3] La gangue est constituée de la boue et des oxydes qui restent lorsqu'on a retiré les métaux précieux du minerai.
[4] Dans ce sens , les nutriments comprennent les ions nitrates, ammonium et orthophosphates.

concentration des nutriments à partir de la mesure en ligne du pH, de l'oxygène dissous, du potentiel d'oxydoréduction et de la température, ainsi que la variation de ces paramètres au cours du temps [LE BONTE, 2005]. L'apprentissage du modèle a été fait par la règle d'apprentissage de Levenberg-Marquardt. Selon les auteurs, les réseaux à deux couches cachées ont donné les meilleurs résultats mais on n'a pas plus d'éléments sur le cheminement poursuivi pour atteindre ces résultats. Notamment, il n'est pas mentionné comment les variables d'entrées ont été sélectionnées ni comment le nombre de neurones des couches cachées a été ajusté. On sait juste que l'efficacité du réseau a été déterminée en calculant l'écart moyen entre les sorties estimées et les sorties attendues mais l'on ne sait pas quel jeu de données (apprentissage ou test) a été considéré. On sait également que 80% des exemples ont été utilisés pour l'apprentissage et les 20% autres pour le test mais le nombre total d'exemples n'est pas mentionné. Cela rend impossible toute validation de l'adéquation des données et l'architecture du réseau de neurones utilisé.

- **Traitement d'eaux urbaines : modélisation de courbes de percée**

Dans le même domaine du traitement des eaux, deux types de réseaux, l'un bouclé et l'autre, non-bouclé, ont été utilisés pour la modélisation des courbes de percée de filtres charbons actifs à lits fixes pour l'adsorption de pesticides en milieux aqueux. Traditionnellement, le temps de percée, qui indique la fin du procédé d'adsorption et le remplacement ou la régénération de l'adsorbant pollué, est estimé à partir des connaissances des exploitants sur le procédé ou par des mesures de concentrations en pesticides en sortie de filtre. Toutefois, cette seconde méthode n'est appliquée que rarement car son coût est relativement élevé et elle ne répond pas en temps réel aux changements pouvant survenir au niveau de la qualité d'eau brute [FAUR, 2008]. Des modèles analytiques ont été développés pour pallier ces problèmes mais ils sont basés sur des hypothèses très restrictives entrainant une sous-estimation du temps de percé du lit de charbon actif pour $0 < C/C_0 < 0,1$. En d'autres termes, le manque de prise en compte de manière approfondie de tous les mécanismes mis en jeu dans les modèles analytiques est certainement à l'origine de la déviation constatée. Aussi, une telle prise en compte rendrait ces modèles analytiquement insolubles. Les réseaux de neurones qui n'ont justement pas besoin de connaissances approfondies sur le processus sont de bons candidats pour la modélisation de ce type de processus. Dans cette optique, un modèle

statique à deux couches (6 neurones cachés sigmoïdales et 1 neurone de sortie linéaire) et un modèle récurrent (3 neurones cachés sigmoïdales et 1 neurone de sortie linéaire) ont été développés et présentent chacun une capacité de prédiction intéressante de la globalité de la courbe de percée. Nous allons nous intéresser au modèle statique de plus près car c'est celui-ci qui présente de l'intérêt pour notre étude. Pour ce dernier, 9749 mesures ont été reparties aléatoirement en 6499 exemples pour l'apprentissage et la sélection de modèle et 3250 exemples pour l'évaluation de la performance en généralisation du modèle. Toutes les données ont été normalisées, centrées et réduites. Les variables d'entrées, au nombre de 13 ont été sélectionnées par la méthode « d'orthogonalisation et de la variable aléatoire » [MONARI, 2005]. On peut voir que le nombre d'exemples est largement supérieur au nombre de paramètres à calculer qui est de (6*14 + 6 + 1), soit 91 paramètres ce qui assure une résolution correcte du système d'équation lorsque la solution existe. L'apprentissage a été réalisé par la méthode de levenberg-Marquardt. Le nombre de neurones de la couche cachée a été ajusté pour minimiser l'erreur de généralisation. La qualité des estimations a été jugé très bonne avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$.

- **Synthèse de nanoparticules : nanoprécipitation**

Ali et ses collaborateurs [ALI *et al.*, 2009] ont utilisé les réseaux de neurones pour générer un modèle qui donne une bonne description du procédé de la nanoprécipitation de la Prednisolone dans les réacteurs micro-fluidiques. La grandeur d'intérêt dans cette étude est la taille des nanoparticules de Prednisolone et les variables d'entrées du modèle sont le niveau de saturation du produit, la vitesse d'écoulement du solvant et de l'antisolvant, et les caractéristiques du réacteur. Aucune information relative au choix des variables d'entrées n'est fournie. L'architecture du réseau qui a été retenue comprend une couche cachée avec 6 neurones. Les auteurs ne donnent pas les détails sur l'approche utilisée pour l'ajustement de la complexité. La méthode de régularisation utilisée est l'arrêt précoce. Pour cela, la totalité des mesures constituées de 71 exemples a été repartie en 3 ensembles (48 exemples pour l'apprentissage, 5 exemples pour l'arrêt, 18 exemples pour la généralisation). Il apparaît que le nombre d'exemples pour l'apprentissage est faible par rapport au nombre de paramètres à calculer soit 37 paramètres, ce qui n'est pas une situation propice à la conception d'un modèle performant en généralisation. Sans que soit précisé comment la sélection du modèle a

été réalisée, l'efficacité en généralisation du modèle a été évaluée par le coefficient de détermination. Ce coefficient a été trouvé égal à 0,89, ce qui implique toutefois une bonne performance en généralisation du modèle.

1.5.6.3 Classification des suspensions en fonction des interactions entre les particules

[VIE *et al.*, 2006] a classé les suspensions en quatre catégories suivant la nature des interactions interparticulaires : les suspensions sans interaction interparticulaires, les suspensions avec interactions stériques, les suspensions avec interactions physicochimiques et les suspensions avec réseau de contact entre les particules. Le réseau utilisé est un perceptron à 2 couches. L'apprentissage, effectué selon la règle de rétropropagation a été réalisé sur 152 exemples et la validation du modèle sur 20 exemples. Dix variables physico-chimiques ont été utilisées comme entrées du réseau. Selon les auteurs, ces variables d'entrées ont été choisies par expertise et en s'appuyant sur la littérature. Le nombre de neurones cachés a été ajusté en choisissant le nombre minimal de neurones qui correspond à la valeur minimale de l'erreur quadratique moyenne sur l'ensemble de validation. Dans ce cas également, le nombre d'exemples n'est pas très grand par rapport au nombre de paramètres à calculer. Toutefois, l'efficacité du modèle obtenu a été jugée satisfaisante avec plus de 90% de bonne classification dans tous les cas étudiés.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, ont été présentées les caractéristiques communes des suspensions que sont l'écoulement et la sédimentation. L'accent a été mis sur cette dernière afin d'estimer la stabilité de ces systèmes. De plus, les méthodes optiques de caractérisation ont été privilégiées au lieu des méthodes rhéométriques. Différentes classes de suspensions ont été définies selon quatre critères : la taille des particules, leur potentiel de surface, la fraction volumique du solide et la viscosité du milieu dispersant. Nous avons vu en particulier que les modifications du potentiel de surface des particules peuvent donner lieu à différents mécanismes d'agglomération, qui vont de l'agglomération par simple neutralisation de charge, à l'agglomération par cisaillement,

en passant par l'agglomération par déplétion et par pontage. Tous ces mécanismes aboutissent à la formation d'agglomérats plus ou moins structurés à différentes échelles. La complexité de ces structures, qui comportent malgré tout un certain ordre, pourrait être étudiée par une approche fractale afin de mieux les caractériser. La dimension fractale qui est la principale variable quantitative de cette approche peut être prise en compte lors de la modélisation de ces milieux pour rendre compte de leur structure et par là même, du mode de sédimentation. Les techniques de caractérisation ont été également présentées. Les méthodes optiques ont été privilégiées de part leur caractère non invasif et non destructif. Différents modèles de diffusion de la lumière ont été présentés. Dans le cadre de cette étude, le modèle de réflectance diffuse développé pour le Turbiscan MA 2000, et qui prend en compte les phénomènes de diffusion multiple qui surviennent dans les suspensions concentrées a été retenu.

La méthode de modélisation par réseaux de neurones et son application dans le domaine des suspensions ont été présentées également. Il ressort que les propriétés d'identification universelle et de parcimonie sont réellement intéressantes pour réaliser les modèles pour les suspensions. Cependant la complexité même de ces systèmes n'est pas toujours maîtrisée par les auteurs qui appliquent les réseaux de neurones aux suspensions. Ainsi, les méthodes de régularisation sont souvent négligées et la méthode de sélection de modèle n'est pas décrite ; il est donc difficile de juger de la réelle qualité du modèle et l'on peut à juste titre penser que les propriétés de généralisation sont surévaluées. Dans la suite de ce travail, nous veillerons à ce que les différentes étapes d'ajustement de la complexité d'un modèle neuronal soient bien explicitées, ceci nous permettra de poser les premières bases solides de l'étude de la stabilité des suspensions et de mesurer le travail restant à faire pour une application industrielle. Mais avant d'aborder les expériences numériques, nous consacrons les chapitres suivants à la partie expérimentale qui nous permettra de bien comprendre les matériaux, le matériel et les méthodes utilisés, mais aussi les phénomènes étudiés et comment ils ont été abordés.

1.7 Références bibliographiques du chapitre 1

[ALI *et al.*, 2009] Ali H. S. M., Blagden N., York P., Amani A., Brook T. *"Artificial neural networks modelling the prednisolone nanoprecipitation in microfluidic reactors"* European journal of pharmaceutical sciences, Vol. 37, n°3-4, pp. 514-522, 2009.

[ALLEN, 1990] Allen T. *" Particle size measurement. "* Chapmann et Hall, New York, 806 p., 1990.

[AUZERAIS *et al.*, 1988] Auzerais F. M., Jackson R., Russel W. B. *"The resolution of shocks and the effects of compressible sediments in transient settling"* Journal of Fluid Mechanics, Vol. 195, pp. 437- 462, 1988.

[BARRON, 1993] Barron A. R. *" Universal Approximation Bounds for Superpositions of a Sigmoidal Function ".* IEEE Transactions on Information Theory IT-39, pp. 930-945, 1993.

[BATCHELOR, 1982] Batchelor G.C. *" Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres. Part I: General theory. "* J. Fluid Mech., Vol. 119, pp. 379-408, 1982.

[BATCHELOR, 1972] Batchelor G. K. *" Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. "* J. fluid Mech., Vol. 52, pp. 245-268, 1972.

[BILLMEYER et SALTZMANN, 1979] Billmeyer, F.W., Saltzmann, M. *"Principles of color technology"* 3rd ed. Wiley Interscience Publication, New York, p.304, 1979.

[BORDES *et al.*, 2003] Bordes C., Snabre P., Frances C., Biscans B. *" Optical investigation of shear- and time-dependent microstructural changes to stabilized and depletion flocculated concentrated latex sphere suspensions. "* Powder Technology, Vol. 130, pp. 331-337, 2003.

[BRU *et al.*, 2004] Bru P., Buron H., Cayré I., Ducarre X., Fraux A., Mengual O., Meunier G., de Sainte Marie A., Snabre P. *" Particle Size and Rapid Stability Analyses of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique. "* ACS doc, pp. 1-15, 2004.

[CONCHA et BÜRGER, 2002] Concha F., Bürger R. *" A century of research in sedimentation and thickening. "* Kona, Vol. 20**,** pp. 38-70, 2002.

[COUSSOT et ANCEY, 1999] Coussot P., Ancey C. " *Rhéophysique des pâtes et des suspensions. "* EDP Sciences, Les Ulis, 266 p., 1999.

[CRUZ *et al.*, 2005] Cruz R. C. D., Reinshagen J., Oberacker R., Segadães A. M., Hoffmann M. J. *" Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions. "* Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 286, pp. 579-588, 2005.

[DERJAGUIN, 1940] Derjaguin B. *" On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobe sols. "* Trans. Farad. Soc. Vol. 35, p. 203, 1940.

[DERJAGUIN et LANDAU, 1941] Derjaguin B., Landau L. *" Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. "*. Acta Physicochim. URSS Vol. 14, pp. 633-62, 1941.

[DREYFUS *et al.*, 2004] Dreyfus G., Martinez J.-M., Samuelides M., Gordon M. B., Badran F., Thiria S, Hérault, L. *" Réseaux de neurones : méthodologies et applications. "*, Eyrolles, 417 p., 2004.

[EDELINE, 1992] Edeline F. *" Epuration physico-chimique des eaux. Théorie & technologie. "* Paris, cebedoc, 282 p., 1992.

[FARLEY et MOREL, 1986] Farley K. J., Morel F. F. M. *" Role of coagulation in the kinetics of sédimentation. "* Env. Sci. Techn, Vol. 20(2), pp. 187-195, 1986.

[FAUR *et al.*, 2008] Faur C., Cougnaud A., Dreyfus G., Le Cloirec P. *" Modelling the breakthrough of activated carbon filters by pesticides in surface waters with static and recurrent neural networks. "* Chemical Engineering Journal, Vol. 145 (n°1), pp. 7-15, 2008.

[FLEER *et al.*, 1993] Fleer G. J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. *" Polymers at interfaces. "* London, Chapman et Hall, 520 p., 1993.

[GEMAN *et al.*, 1992] Geman S., Bienenstock E., Doursat R. *" Neural networks and the bias/variance dilemma "*. Neural Computation, Vol 4, pp. 1-58, 1992.

[GMACHOWSKI, 2008] Gmachowski L. *" Free settling of aggregates with mixed statistics. "* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 315(1-3), pp. 57-60, 2008.

[GMACHOWSKI, 2007] Gmachowski L. *"hydrodynamics of aggregates with mixed statistics''* Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 295, pp. 34-37, 2007.

[GMACHOWSKI, 2006] Gmachowski L. " *Scale-invariant growth of fractal aggregates* '' Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 274, pp. 223-228, 2006.

[GMACHOWSKI, 2005a] Gmachowski L. *"Fractal aggregate model of sedimenting macromolecules''* Polymer, Vol. 46, pp. 10443-10449, 2005.

[GMACHOWSKI, 2005b] Gmachowski L. *"aggregate structure and hydrodynamics of aggregates systems''* Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 255, pp. 105-110, 2005.

[GMACHOWSKI, 2004] Gmachowski L. *"hydrodynamics of dense arrangement of aggregates"* Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 234, pp. 103-107, 2004.

[GMACHOWSKI, 2003] Gmachowski L. *"Transport properties of fractal aggregates calculated by permeability''* Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 215, pp. 173-179, 2003.

[GMACHOWSKI, 2002a] Gmachowski L. *"Aggregate structure and size distribution at steady state shear aggregation''* Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 201, pp. 41-46, 2002.

[GMACHOWSKI, 2002b] Gmachowski L. *"Aggregate restructuring and its effect on the aggregate size distribution''* Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 207, pp. 271-277, 2002.

[GMACHOWSKI, 2002c] Gmachowski L. *'' Comment on permeability of fractal aggregates ''* Water Research, Vol. 36, pp. 3416-3417, 2002.

[GMACHOWSKI, 2000] Gmachowski L. *"Estimation of the dynamic size of fractal aggregates''* Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 170, pp. 209-216, 2000.

[GMACHOWSKI, 1996] Gmachowski L. " *Hydrodynamics of Aggregates Media* '' Journal of Colloid and Interfaces Sciences, Vol. 178, pp. 80-86, 1996.

[GOUESBET et GREHAN, 1998] Gouestbet G., Gréhan G. *" Diffusion des faisceaux laser par des particules. "* Techniques de l'ingénieur, traité Sciences fondamentales, Réf. AF3460, 1998.

[GUARDANI *et al.*, 2002] Guardani R., Nascimento C. A. O., Onimaru R.S. *" Use of neural networks in the analysis of particle size distribution by laser diffraction : tests with different particle systems. "* Powder Technology, Vol. 126, pp. 42-50, 2002.

[GUIDT *et al.*, 1990] Guidt J. B., Gouesbet G., Le Toulouzan J. N., *"Accurate validation of visible infrared double extinction simultaneous measurements of particle sizes and number densities by using densely laden standard media,"* Appl. Opt. Vol. 29, 1011-1022, 1990.

[GRUY et CUGNIET, 2004] Gruy F., Cugniet P. *"Experimental study of small aggregate settling"* J. Colloid Interface Sci. Vol. 272, pp. 465-471, 2004.

[HANSEN, 2007] HANSEN C. *"Hansen solubility parameters :A user's handbook "* 2nd Ed., CRC Press Inc., p. 544, 2007.

[HORNIK *et al.*, 1989] Hornik K., Stinchcombe M., White H. *" Multilayer Feedforward Networks Are Universal Approximators. "* Neural Networks, Vol. 2, pp. 359-366, 1989.

[ISRAELACHVILI, 1985] Israelachvili J. N. *" Intermolecular and surface forces. With applications to colloidal and biological system.* " Londres, Academic press, 296 p., 1985.

[ISRAELACHVILI, 1992] Israelachvili J. N. *" Intermolecular and surface forces. With applications to colloidal and biological system. "* Londres, Academic press, 480 p., 1992.

[JDID *et al.*, 1999] JDID E-A., Bersillon J-L., Blazy P. *" Décantation. Aspects théoriques "* Techniques de l'ingénieur, Réf. J3450, 1999.

[KERMACK *et al.*, 1929] Kermack W. O., M'Kendrick A.G., Ponder E. *" The stability of suspensions. III. The velocities of sedimentation and of cataphoresis of suspensions in a viscous fluid. "* Proc. Roy. Soc. Edinburg, Vol. 49 pp.170-197, 1929.

[KYNCH, 1952] Kynch G. J. *" A theory of sedimentation. "* Trans. Faraday Soc., Vol. 48, pp. 166-176, 1952.

[LI et GANCZARCZYK, 1988] Li D-H., Ganczarczyk, J. *" Flow through activated sludge flocs "* Water Res. Vol. 22, pp. 789-792, 1989.

[LI et GANCZARCZYK, 1989] Li D-H., Ganczarczyk, J. *" Fractal geometry of particles aggregates generated in water and wastewater treatment process "* Environ. Sci. Technol. Vol. 23, pp. 1385-1389, 1989.

[LIU *et al.*, 2009] Liu D., Yuan Y., Liao S. *" Artificial neural networks for optimization of gold-bearing slime smelting "* Expert System with Applications, Vol. 36, pp. 11671-11674, 2009.

[LIU *et al.*, 2009] Liu D., Yuan Y., Liao S. *" Artificial neural networks vs. nonlinear regression for gold content estimation in pyrometallurgy "* Expert System with Applications, Vol. 36, pp. 10397-10400, 2009.

[LOCKETT et BASSOON, 1979] Lockett M. J., Bassoon K. S. *" Sedimentation of binary particle mixtures "* Powder Technol. Vol. 24(1), pp. 1-7, 1979.

[LOGAN et HUNT, 1988] Logan B.E., Hunt J.R. " *Biofloccculation as a Microbial Response to Substrate Limitations* " Biotechnol. Bioeng. Vol. 31, pp. 91-101, 1988.

[MANDELBROT, 1994] Mandelbrot B., *" Les objets fractals "* Flammarion, 268 p., 1994.

[MASLIYA, 1979] Masliya J. H. *" Hindered settling in a multi-species particle system "* Chem. Eng. Sci. Vol. 34, pp. 1166-1168, 1979.

[MAXIMOVA et DAHL, 2006] Maximova N., DAHL O. *" Environmental implications of aggregation phenomena : current understanding. "* Current Opinion in colloid & Interface Science, Vol. 11 pp. 246-266.

[MENGUAL *et al.*] Mengual O., Meunier G., Cayré I., Puech K., Snabre P. " *TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension stability analysis.* " Talanta Vol. 50, pp. 445-456.

[MILLS et SNABRE, 1994] Mills P., Snabre P. " *Settling of suspension of hard spheres* " Europhys. Lett. Vol. 25(9), pp. 651-656, 1994.

[MONARI et DREYFUS, 2005] Monari G., Dreyfus G. *"Local Overfitting Control via Leverages "* Neural Computation, Vol. 14, pp. 1481-1506, 2005.

[NASCIMENTO *et al.*, 1997] Nascimento C. A. O., Guardani R., Giulietti M. *" Use of neural networks in the analysis of particle size distribution by laser diffraction. "* Powder Technology, Vol. 90, pp. 89-94, 1997.

[PRESS *et al*, 1992] Press W. H., Flannery B.P, Teukolsky S.A., Vetterling, W.T. *" Numerical recipes in C. "* Cambridge university press, 994 p., 1992.

[QUEMADA, 2006] Quemada D., *" Modélisation rhéologique structurelle. "* Lavoisier, 376 p., 2006.

[RICHARDSON et ZAKI, 1954] Richardson J. F., Zaki W.N. *" Sedimentation and fluidization I. "* Trans. Inst. Chem. Eng. London. Vol. 32, pp., 35-53, 1954.

[ROUW et DE KRUIF, 1988] Rouw P. W., De Kruif C. G. *" Adhesive hard sphere colloidal dispersions. I. Diffusion coefficient as a function of well depth. "* J. chem. Phys. Vol. 88, pp. 7799-7806, 1988.

[RUSSEL, 1989] Russel W. B., Saville D. A., Schowalter W. R. *" Colloidal Dispersions "* Cambridge University Press, pp. 525, 1989.

[TADROS, 1996] Tadros T. F. *" Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. "* Advances in colloid and interface science. Vol. 68, pp. 97-200, 1996.

[TANG *et al.*, 2002] Tang P., Greenwood J., Raper J. A. *" A model to describe the settling behavior of fractal aggregates "* J. Colloid Interface Sci. Vol. 247, pp. 210-219, 2002.

[THOMAS *et al.*, 1999] Thomas D. N., Judd S.J., Fawcett N. " *Flocculation modeling : a review "* Water Res. Vol. 33(7), pp. 1579-1592, 1999.

[VALVERDE *et al.*, 2001] Valverde J. M., Quintanilla M.A.S., Castellanos A., Mills P. *" The settling of the fine cohesive powder "* Europhysics Letters, Vol. 54, pp. 329-354, 2001.

[VANNI, 2000] Vanni, M. *"Creeping flow over spherical permeable aggregates "* Chem. Eng. Sci., Vol. 55 (3), 685-698, 2000.

[VERWEY et OVERBEEK, 1948] Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G. *" Theory of the stability of liophobic colloids "* Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1948.

[VIE *et al*, 2007] Vié R., Azéma N., Quantin J.C., Touraud E., Fouletier M. *" Study of suspension settling : determination of suspension classification and particle interactions*

" Colloids and Surf. A: Physicochem and Eng. Aspects. Vol. 298 (3), pp. 192-200, 2007.

[VRIJ, 1976] Vrij A. " *Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions* " Pure and Appl. Chem. Vol. 48, pp. 471-483, 1976.

[Wu et al., 2002] Wu R.M., Lee D.J., Waite T.D., Guan J. " *Multilevel structure of sludge flocs* " J. Colloid Interface Sci. Vol. 252, pp. 383-392, 2002.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Choix des matériaux

La présente étude ayant pour but de déterminer une procédure expérimentale permettant de déterminer le(s) paramètre(s) transversal(aux) qui caractérise(nt) tous les types de suspensions, en privilégiant toutefois les suspensions aqueuses de particules minérales microniques, les critères de sélection des modèles de poudres et du milieu liquide ont été définis comme suit :

1) Une des poudres doit présenter des caractéristiques similaires à une poudre idéale vis-à-vis des principes physiques d'analyse granulométrique, en termes de disparité des tailles de particules, de leur sphéricité, de leur neutralité électrostatique et chimique (non cohésive et non réactive).
2) Les autres poudres doivent être choisies de manière à reproduire le comportement de la plupart des poudres industrielles lorsque ces dernières sont dispersées dans un milieu liquide
3) Le milieu liquide privilégié est l'eau, car c'est le milieu le plus présent dans les procédés industriels (afin d'éviter la pollution engendrée par les solvants organiques). Dans nos études, l'eau doit être déminéralisée, pour permettre le contrôle de la concentration des ions apportés par l'ajout éventuel d'additifs.

En considérant ces critères, nous avons choisi trois matériaux modèles :

- la poudre de billes de verre monomodale et non cohésive
- et deux argiles polydisperses et cohésives :
    - le kaolin de type P et D
    - l'alumine de type A et B.

La polydispersité des deux argiles cohésives sélectionnées est différente, permettant ainsi de couvrir une large gamme de taille des particules, de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres.

Ces choix ont permis d'obtenir des comportements variés de suspensions. Les comportements recherchés sont :

- le phénomène de sédimentation libre dans les suspensions de billes de verre,
- les phénomènes d'agglomération et de dispersion (amplifiés éventuellement par l'emploi d'additifs) dans les suspensions de kaolin et d'alumine.

Ces phénomènes sont caractéristiques de la plupart des suspensions. Les matériaux choisis sont utilisés dans de nombreux domaines comme celui des céramiques, des peintures, du papier, … Nous décrirons leur provenance, leur granulométrie et leurs propriétés physicochimiques dans la section 2.1.1 ainsi que les conditions de préparation des suspensions dans la section 2.1.2.

2.1.1 Les poudres

2.1.1.1 Le matériau modèle de référence : les billes de verres

a) Propriétés chimiques et physiques

Les microbilles de verre sont constituées d'un verre sodo-calcique ne contenant pas de silice libre. La composition chimique générale est la suivante :

SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3-K_2O-SO_3-MgO-TiO_2-Fe_2O_3.

La poudre de bille de verre utilisée provient de la société Potter – Ballotini (France). Elle a une densité de 2,5 g/cm^3 (Pycnomètre à hélium AccuPyc 1330, Micromeritics). Son indice de réfraction est de 1,5. C'est une poudre constituée de billes pleines mais translucides.

b) Propriétés granulaires et physicochimiques

L'étalement granulaire de la poudre s'étend de 0 à 70 µm (vendu commercialement sous l'étalement granulaire de 0-50 µm). Elle est monomodale avec un diamètre moyen de 50,2 µm (LS230, Beckmann-Coulter). La distribution granulométrique obtenue en milieu aqueux est présentée sur la *Figure 2-1*, courbe en trait fin. Une micrographie réalisée au MEB[5] (MEB environnemental, Quanta 200 FEG, FEI Company) des billes de verre est présentée sur la *Figure 2-2*. Les particules présentent une forme sphérique avec une surface lisse. Bien que la seule micrographie ne soit pas représentative d'un échantillon de ce matériau, on peut y voir que les diamètres de la majorité des particules

[5] Microscope électronique à balayage.

se trouvent compris entre 10 et 50 µm ce qui est en bon accord avec les distributions de tailles obtenues par granulométrie laser.

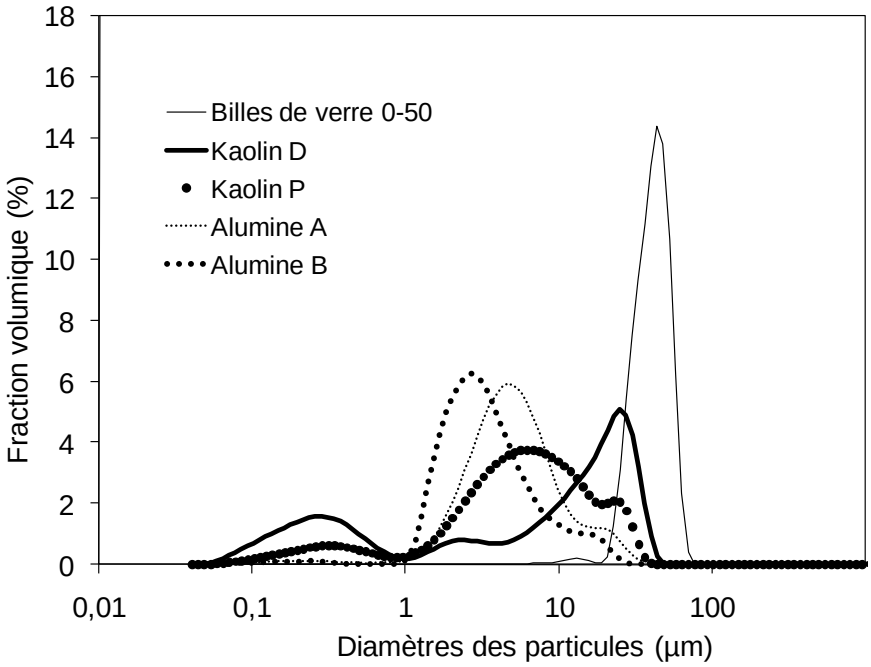


Figure 2-1 : Distributions granulométriques des poudres utilisées

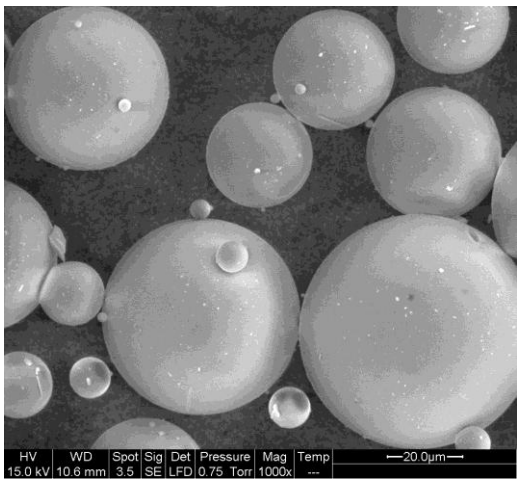


Figure 2- 2 : Micrographie de la poudre de bille de verre 0 – 50 µm

Les billes de verres ont une mobilité électrophorétique dans l'eau déminéralisée de -0,20 µm.cm/V.s (Delsa 440, Beckmann-Coulter). Leur surface spécifique BET est estimée à 0,09 m^2/g (Coulter SA 3100). Les principales caractéristiques granulaires et physicochimiques de ce matériau et de tous les autres matériaux utilisés sont reportées dans le *Tableau 2-1*.

Tableau 2- 1 : Principales caractéristiques des matériaux utilisés. Les valeurs en gras indiquent le mode principal.

MATERIAUX	PROPRIETES								
	Granulaires				Morphologiques		Physicochimiques		Physique
	Diamètre moyen (µm)	Mode (µm)			Forme	Etat de surface	Mobilité électrophorétique (m.cm/V.s)	Surface spécifique (m^2/g)	Densité (g/cm^3)
		I	II	III					
Billes de verre	43,5	-	-	**50,2**	sphérique	lisse	- 0,2	0,1	2,5
Kaolin P	8,6	0,3	**6,4**	22,7	granulaire	rugueux	- 2,6	12,7	2,6
Kaolin D	13,9	**0,3**	2,5	26,1	sphérique*	lisse	- 3,7	21,2	2,6
Alumine A	7,7	0,2	**5,4**	17,2	plaquettaire	lisse	- 3,2	3	3,9
Alumine B	4,8	-	**2,8**	15,6	plaquettaire	rugueux	3,3	21,5	3,9

* La forme sphérique est attribuée aux agglomérats de 2,5 µm et de 26,1 µm. Les particules de 0,3 µm ainsi que celles qui constituent les agglomérats cités précédemment sont plutôt de forme plaquettaire.

2.1.1.2 Les kaolins P et D

a) Propriétés chimiques et physiques communes

Le kaolin a pour formule brute : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Il cristallise dans le système triclinique et présentent une structure d'empilement de feuillets. Une particule primaire comprend une dizaine de feuillets avec une distance interfoliaire de 7 Å. Sa masse volumique déterminée au pyctomètre à hélium (AccuPyc 1330) est de 2,6 $g.cm^{-3}$. L'indice de réfraction est de 1,5 et 0,1 respectivement pour les parties réelle et imaginaire. C'est une argile qui a un taux de gonflement négligeable dans l'eau.

b) Propriétés physicochimiques et granulaires

En fonction du procédé d'obtention, les kaolins ne présentent pas les mêmes caractéristiques physiques et granulaires et finalement ils ne présentent pas les mêmes propriétés dynamiques. Deux poudres de kaolin d'origines différentes ont été utilisées :

Le kaolin P

Le kaolin P est commercialisé par les laboratoires Prolabo (France). On pourra se reporter au *Tableau 2-1* pour les principales caractéristiques granulaires et physiques. On note trois modes (*Figure 2-1, courbe en pointillé gras*) correspondant dans tous les cas à des fragments de structure identique, assemblage de plusieurs colonnes de plaquettes de diamètres 0,3 µm de longueur plus ou moins importantes. Quelques micrographies MEB de la poudre sont présentées sur la *Figure 2-4*. On peut y voir des feuillets empilés qui forment des particules de forme très diverses.

Le kaolin D

Le Kaolin D provient de Porto Alegre (Brésil). Sa distribution granulométrique diffère de celle du kaolin P. Trois modes sont également observés mais avec une proportion forte de particules nanométriques *Figure 2-1, courbe en trait gras*. Ces trois modes correspondent pour le plus grand aux agglomérats sphériques et pour le plus petit à la taille des particules unitaires formant les agglomérats. Il s'agit à l'inverse du matériau précédent (kaolin P), d'un matériau ultrafin aggloméré lors du processus de fabrication, et plus ou moins désagglomeré lors de nos mesures. Le mode intermédiaire est un mode

transitoire qui se disperse en particule unitaire sous agitation ou s'agglomère en présence d'agent agglomérant. On peut voir sur les micrographies présentées sur la *Figure 2-3* que les particules primaires en forme de feuillet se sont agglomérées en agglomérats sphériques d'apparence lisse. Du fait de l'individualisation des particules plaquettes unitaires, la surface spécifique est deux fois supérieure à celle du kaolin P. On pourra se reporter au *Tableau 2-1* pour les différentes valeurs des principales caractéristiques granulaires et physiques.

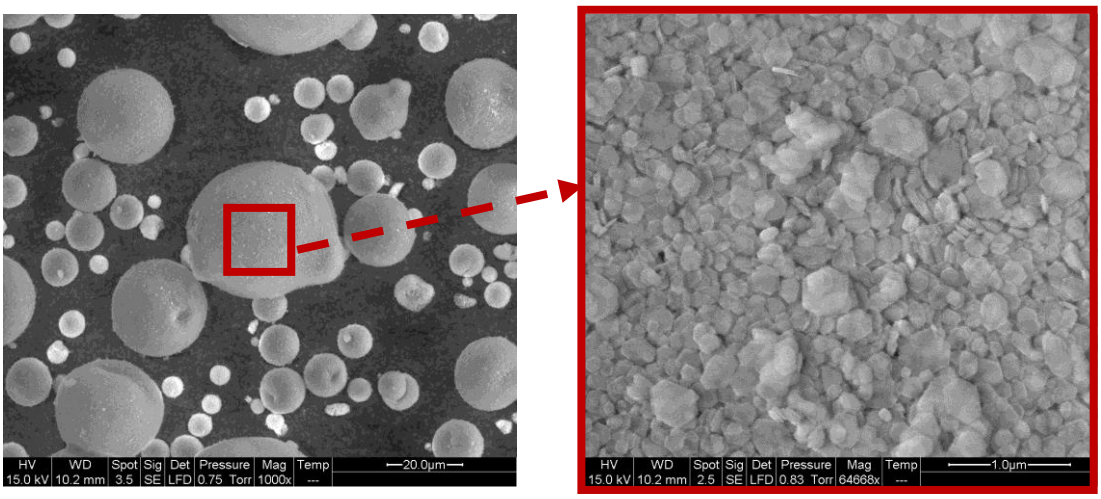


Figure 2- 3 : Échantillon de poudre de kaolin D

2.1.1.3 Les alumines A et B

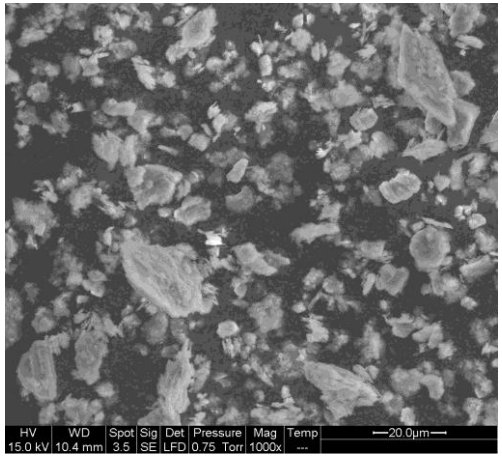
a) Propriétés chimiques et physiques communes

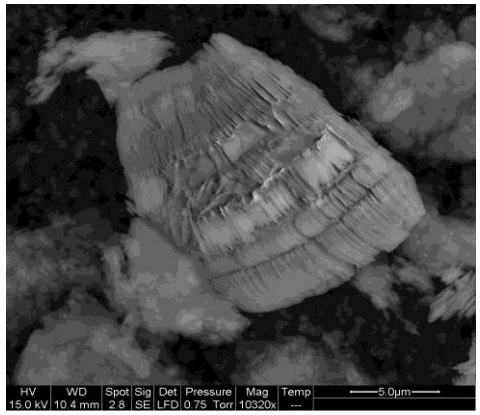
Deux types d'alumine α-Al_2O_3 d'origine différente ont été étudiées. La première alumine α provient de la société américaine Inframat Corporation et la seconde a été obtenue par traitement thermique à plus de 1200°C de l'hydroxyde d'aluminium qui provient de la société Allemande Martinswerk Corporation. La densité de l'alumine est de 3,9 g/cm^3 (pycnomètre AccuPyc 1330) et son indice de réfraction est complexe avec une partie réelle de 1,70 et une partie imaginaire 0,01. Dans la suite le premier type d'alumine sera appelé alumine A et le second type alumine B.

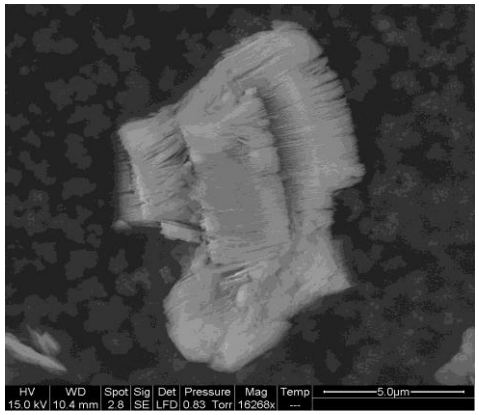
a) Propriétés physicochimiques et granulaires

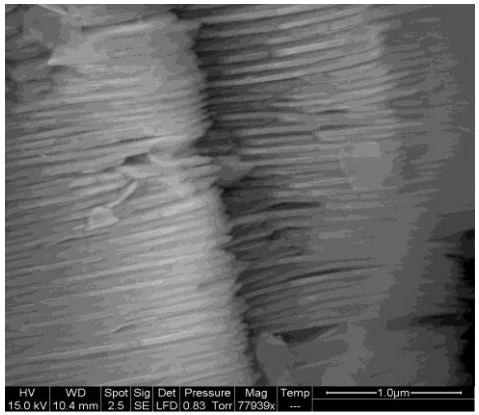
Les principales caractéristiques granulaires des alumines A et B sont également regroupées dans le *Tableau 2-1*. Quelques unes des principales sont rappelées ici.

Figure 2- 4 : Echantillon de poudre de Kaolin P (micrographie d'en haut) et l'empilement de feuillets constituant les particules (les 3 micrographies d'en bas)









L'alumine A a une surface spécifique de 3,03 m^2/g et une mobilité électrophorétique de -3,17 µm.cm/V.s. On peut voir sur la *Figure 2-5* que les particules sont compactes et saupoudrées d'ultrafines. Trois modes sont visibles sur la *Figure 2-1, courbe en pointillés fins*. Le plus petit mode de 0,20 µm se rapproche de la valeur commerciale de 0,15 µm. Ce mode est constitué de particules unitaires. Les deux autres modes sont des agglomérats formés de particules unitaires à des degrés d'agglomération distincts.

L'alumine B a une surface spécifique de 21,5 m^2/g, c'est-à-dire sept fois supérieure à la précédente avec une mobilité électrophorétique de +3,25 µm.cm/V.s. Du fait de son mode d'obtention, la structure en plaquette et la taille de l'hydroxyde initial ont été conservés. Le mode à 2,8 µm correspond aux diamètres des plaquettes. Celui à 16,4 µm correspond vraisemblablement à la taille des agglomérats formés par les plaquettes. Ces agglomérats ne sont pas visibles sur la micrographie présentée sur la *Figure 2-6* mais ils le sont sur la *Figure 2-1, courbe en pointillés moyens*.

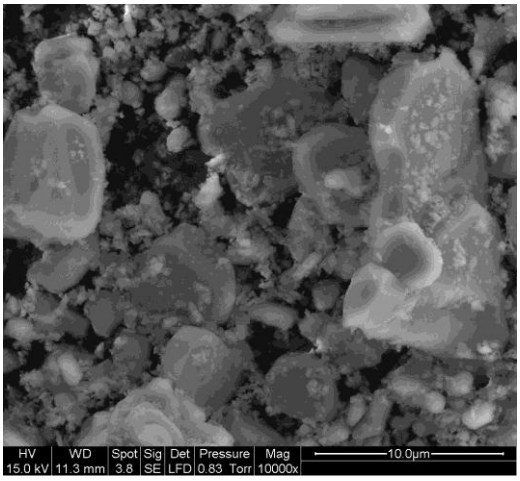


Figure 2- 5 : Poudre d'alumine A

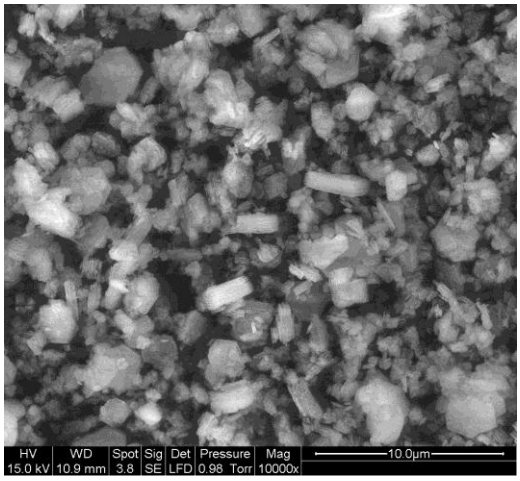


Figure 2- 6 : Poudre d'alumine B

2.1.1.4 Milieu dispersant: l'eau

L'eau déminéralisée a été utilisée comme milieu dispersant (ou milieu porteur) afin de contrôler les entités chimiques que l'on y ajoute pour favoriser soit l'agglomération soit la dispersion. Sa conductivité mesurée est voisine de 1 µS/cm (électrophoremètre capillaire Delsa 440SX). Le KCl, le KOH et le HCl ont été utilisés comme additifs pour

agir sur la force ionique ou sur le pH du milieu. En effet, la modification du milieu dispersant modifie la longueur de la double couche diffuse et donc la stabilité des suspensions.

Dans la suite du manuscrit, l'eau déminéralisée est considérée comme milieu porteur de la suspension étudiée en l'absence d'indications sur le milieu dispersant.

2.1.2 Préparation des suspensions

Afin de réduire la variabilité de nos mesures liée au problème d'échantillonnage, nous avons adopté la procédure qui consiste à préparer une suspension mère puis à procéder à des dilutions. Afin de rester dans le domaine des interactions physicochimiques, nous avons considéré 8,7 %v comme fraction volumique limite en particules pour la suspension mère. En effet, cette fraction volumique limite correspond à la transition suspension - pâte pour la plupart des matériaux utilisés. Il est possible de préparer des suspensions mères dont la fraction volumique est supérieure à 8,7 %v mais son homogénéisation est rendu difficile du fait du réseau de contact qui s'établit entre les particules. Il est également possible de préparer des suspensions mères dont la fraction volumique en solide est inférieure à 8,7 %v mais plus la fraction volumique en particules est faible, plus la variabilité est élevée.

Chaque poudre a donc été alors dispersée dans un milieu dispersant pour constituer une suspension mère de fraction volumique en solide de 8,7 %v. Cette suspension mère a été gardée sous agitation à 5-7 tours par minute (agitateur magnétique IKA® WERKE, Société Legallais, France) pendant la durée d'une série d'expériences (8 heures environ). Pour assurer l'homogénéité et la représentativité de l'échantillon toutes les suspensions analysées ont été produites à partir de cette suspension mère par dilution de celle-ci. Les échantillons d'une série d'expériences ont été caractérisés en parallèle avec l'analyseur de suspensions concentrées (Turbiscan MA 2000, Formulaction, France), l'électrophoremètre capillaire, le granulomètre laser et le pH-mètre. Ces différentes techniques ainsi que les techniques complémentaires utilisées dans ce travail sont décrites dans la section 2.2 ci-après.

2.2 Matériels et méthodes

2.2.1 Le Turbiscan MA 2000

Le modèle physique développé pour le Turbiscan MA 2000 a été présenté dans le chapitre 1, section 1.4.3. Cet analyseur optique des suspensions comprend 3 parties. Une partie optique appelé tête de lecture, une partie mécanique et une partie logiciel appelée turbisoft.

La tête de lecture portée par le moteur pas à pas, scanne verticalement une cellule cylindrique (16 * 125 mm) contenant l'échantillon. A chaque pas de 40 µm, une diode émet un faisceau lumineux dans le proche infrarouge (λ = 860 nm) qui est diffusé dans l'échantillon, *Figure 2-7*. La lumière rétrodiffusée et celle transmise par l'échantillon sont collectées par des détecteurs placés respectivement à 135° et 0° par rapport au faisceau incident. Les profils de rétrodiffusion et de transmission obtenus constituent "une photo d'état" de la suspension et permet de voir qualitativement les phénomènes naissants de déstabilisation (agglomération / sédimentation …). Les cinétiques de ces déstabilisations peuvent également être déterminées. A partir de ces cinétiques, le diamètre moyen de chute des particules peut être mesuré [BRU, 2002]. Nous décrirons plus amplement les profils de rétrodiffusion et de transmission dans le chapitre 3. Nous montrerons comment reconnaître qualitativement les types de phénomènes de déstabilisation sur ces profils. Nous montrerons également comment évaluer quantitativement ces phénomènes de déstabilisation.

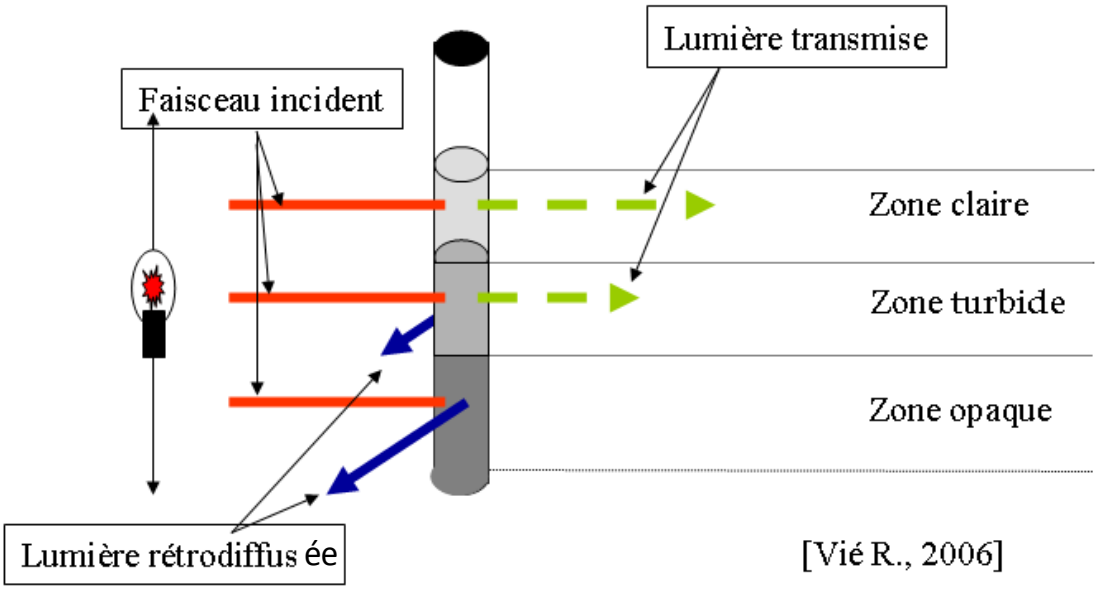


Figure 2- 7 : Principe d'analyse du Turbiscan MA 2000

2.2.2 La granulométrie laser

Parmi les techniques optiques de caractérisation des poudres et des suspensions, la granulométrie laser est la plus courante. Elle utilise le principe de la diffraction et de la diffusion d'un faisceau de lumière cohérent et monochromatique (ou laser) par les particules. Si les particules sont sphériques, opaques, isotropes et suffisamment éloignées les unes des autres, le motif de diffraction qui se forme n'est fonction que de leur rayon. Le résultat peut s'exprimer sous la forme d'une distribution de taille en nombre, en surface ou en volume. L'appareil utilisé dans ce travail est le LS230 de Beckmann-Coulter. La longueur d'onde du rayonnement monochromatique est de 750 nm. La plage de mesure s'étend de 0,04 à 2000 µm. Dans notre cas, nous considèrerons que les particules qui constituent tous les matériaux utilisés sont opaques à l'exception des billes de verre. Ce dernier matériau est légèrement translucide comme nous l'avons noté dans la section 2.1.1.1 mais l'utilisation d'un modèle optique approprié (m = 2,5 + i0,001) permet de prendre en compte les phénomènes de réfraction générés par cet aspect translucide.

2.2.3 L'électrophorèse capillaire

L'électrophorémètre DELSA 440SX de Beckmann-Coulter (ou zétamètre) a permis de mesurer la mobilité électrophorétique μ des particules soumises à un champ électrique. La technique combine l'électrophorèse capillaire et l'interférométrie laser doppler. La source laser He-Ne émet à une longueur d'onde de 632 nm.

$$\mu = \frac{2\pi\nu}{EK\cos\beta} \qquad 2.1$$

où :

- ν est le décalage Doppler,
- K est l'amplitude du vecteur diffusée,
- β est l'angle entre le vecteur associé à la lumière diffusée et la direction de la particule en mouvement dans le champ électrique $\vec{E}$.

Pour des suspensions aqueuses à 25°C, le potentiel zéta ζ est calculée ensuite par la relation simplifiée de Smoluchowski :

$$\zeta = 12{,}9\mu \qquad 2.2$$

Sa détermination donne des informations sur l'état de dispersion des particules.

2.2.4 Le zétasizer nano ZS

Le zétasizer nano ZS de Malvern Instrument a également été utilisé pour mesurer la taille et la charge de surface des particules en suspension. Sa plage d'analyse dimensionnelle s'étend de 0,6 nm à 6 µm. La technique consiste à diffuser un rayonnement de longueur d'onde de 633 nm sur des particules soumises au mouvement Brownien et à observer les fluctuations d'intensité dues à ces mouvements. La variation d'intensité due à la diffusion d'une particule est reliée à sa taille par la relation de Stokes-Einstein,

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \qquad 2.3$$

où :

- d_H est le diamètre hydrodynamique,
- η est la viscosité du solvant,
- D est le coefficient de diffusion.

2.2.5 Horiba CAPA-300

Le Horiba CAPA-300 est un analyseur automatique de distribution de taille de particules fondé sur le principe de la sédimentation. Cet appareil offre deux modes d'analyse de la taille des particules :

- Les particules sédimentent sous l'effet de la pesanteur,
- Les particules sont soumises à une force centrifuge.

En mode gravitationnel, quatre (4) choix de distance de sédimentation (10, 20, 30 ou 40 µm) sont proposés, et en mode centrifugeuse, il est possible de choisir six (6) vitesses de centrifugation des particules, ce qui confère à cet appareil une capacité analytique de 0,04 à 300 µm.

Le Horiba CAPA-300 est utilisé dans cette étude comme technique complémentaire d'analyse granulométrique des suspensions dans le but de confronter les résultats de cette dernière avec ceux obtenus à l'aide du Turbiscan MA 2000.

2.2.6 La surface spécifique BET

La surface spécifique BET (pour Brunauer, Emmett et Teller) d'un échantillon est la surface totale développée par les particules de cet échantillon y compris les surfaces des porosités ouvertes des particules. Elle a été mesurée, dans cette étude, à l'aide du SA3100 de Beckman Coulter dont le principe est basée sur la détermination de la pression résultante de l'adsorption ou de la condensation d'un gaz (azote, hélium) sur un matériau. Le calcul de la surface spécifique est basé sur la théorie de l'adsorption multicouche. Cette théorie suppose que la première couche de molécules de gaz adsorbé sur la surface des particules ne dépend que de l'énergie d'interaction adsorbant/substrat et que les couches suivantes qui se condensent ne sont fonction que de l'énergie de

vaporisation (ou de condensation) adsorbant/adsorbant. Pour plus de détails sur cette théorie, on pourra se référer au livre de P.W. Atkins [ATKINS et MORROW, 1986).

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux, le matériel et les méthodes utilisés ont été présentés. La poudre de billes de verre, monodisperse et non cohésive, est présentée comme un modèle de référence pour valider nos hypothèses de calcul et pour comparer les modèles de sédimentation, les matériaux et les techniques entre eux. Pour les poudres polydisperses et cohésives, deux types ont été considérés :

- la proportion de particules fines de quelques centaines de nanomètres est plus importantes que celle des particules micrométriques (kaolin D, Alumine A);
- la proportion de particules de quelques dizaines de micromètres constitue la proportion la plus importante par rapport aux fines (kaolin P, Alumine B).

Parmi les techniques de caractérisation utilisées, le Turbiscan MA 2000 permet de déterminer la cinétique de déstabilisation aussi bien des suspensions diluées que concentrées, les autres techniques nécessitant une forte dilution de l'échantillon. Ces cinétiques permettent d'accéder à la vitesse de sédimentation des particules et à leur taille. A notre connaissance, les valeurs de ces propriétés n'ont jamais été confrontées à leurs équivalents obtenus par sédimentométrie Horiba en vue de leur validation. De surcroît, la seule connaissance de la vitesse des particules et leur taille n'est pas suffisante pour appréhender de manière quantitative la structure de la suspension et les phénomènes qui y prédominent, telles l'agglomération et/ou la sédimentation individuelle. Nous mettons, dans le chapitre 3 qui suit, une procédure analytique complète, qui permet d'arriver à cette fin.

2.4 Références bibliographiques du chapitre 2

[ATKINS et MORROW, 1986] Atkins P., Morrow J. C. *" Physical chemistry "* Oxford University Press, 1986.

[BRU *et al.*, 2004] Bru P., Buron H., Cayré I., Ducarre X., Fraux A., Mengual O., Meunier G., de Sainte Marie A., Snabre P. *" Particle Size and Rapid Stability Analyses*

of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique " ACS doc, pp. 1-15, 2004.

3. La sédimentation

Ce chapitre décrit la procédure d'analyse granulométrique d'une suspension qui sédimente à l'aide du Turbiscan MA 2000. La définition de manière précise de cette procédure est importante. Elle nous permet en particulier, d'accéder à la vitesse de sédimentation des particules et à contrôler l'évolution de leur taille dans la suspension. La procédure est appliquée sur les matériaux présentés dans le chapitre 2. Elle est calibrée par comparaison des résultats granulométriques obtenus à ceux des méthodes conventionnelles (granulométrie laser, sédimentométrie et diffusion dynamique de la lumière). Cette étape de calibration est un préalable indispensable pour la reproductibilité des mesures que nous avons effectuées, car comme nous allons le voir dans la suite, il y a plusieurs cinétiques qui peuvent être pris en considération.

3.1 Cinétiques de sédimentation

Avant d'étudier les différentes cinétiques, non exhaustives mais les plus pertinentes, qui sont déterminées sur des profils de sédimentation acquis avec le Turbiscan MA 2000, nous allons présenter les deux types de profils de sédimentation, et définir les sigles et vocabulaires inhérents à la compréhension du sujet qui nous occupe.

3.1.1 Description des profils de transmission et de rétrodiffusion

3.1.1.1 Définitions et sigles

Les profils de transmission et de rétrodiffusion enregistrés à l'aide du Turbiscan MA2000 représentent l'état d'une suspension dans une colonne de sédimentation. Ils permettent de détecter très tôt si la suspension sédimente ou s'agglomère ou si les deux phénomènes se produisent simultanément. Lorsque la suspension sédimente et/ou s'agglomère, on peut suivre l'évolution des particules en fonction du temps à travers la distance parcourue par le front de sédimentation et la variation de l'amplitude de la

lumière transmise ou rétrodiffusée. Nous appellerons les courbes représentant ces évolutions en fonction du temps « les cinétiques ». Les cinétiques correspondant aux phénomènes de sédimentation, d'agglomération, de clarification, … peuvent être déterminées différemment selon que l'on s'intéresse aux profils de transmission ou de rétrodiffusion. Les profils de transmission, *Figure 3-1*, renseignent sur les phénomènes qui se passent dans le haut de la colonne ; en particulier sur la cinétique de clarification de la suspension. On définit principalement trois types de cinétiques en haut de colonne :

- la Valeur Moyenne en Transmission (VMT) : elle décrit la variation moyenne du signal de transmission au fur et à mesure que les particules décantent.
- l'Épaisseur Absolue en Transmission (EAT) : elle décrit l'évolution du front de sédimentation, ou interface supérieure, qui sépare le liquide surnageant de la suspension.
- l'Épaisseur Relative en Transmission (ERT) : elle décrit l'évolution de l'interface supérieure à mi-hauteur des pics de transmission.

Quant aux profils de rétrodiffusion, *Figure 3-1*, ils fournissent un nombre varié d'informations suivant la zone considérée, qui vont de la cinétique de clarification à la cinétique de formation du sédiment en passant par la cinétique d'agglomération des particules ou la hauteur relative du sédiment à un temps donné. Comme dans le cas des profils de transmission, on défini principalement trois cinétiques :

- La Valeur Moyenne en Rétrodiffusion (VMR) : elle décrit l'accroissement moyen du signal de rétrodiffusion au fur et à mesure que les particules se déposent au fond de la colonne de sédimentation.
- L'Épaisseur Absolue en Rétrodiffusion (EAR) : la définition de cette cinétique dépend de la zone considérée par rapport à la colonne de sédimentation. Lorsqu'il s'agit du bas de la colonne où se forme le sédiment, elle représente l'évolution de l'interface inférieure qui sépare le sédiment du reste de la suspension. Par contre, si l'on s'intéresse à la partie supérieure de la colonne, c'est l'avancement de l'interface supérieure qui est définie. Dans ce cas, il y a un phénomène parasite qui peut parfois se superposer aux profils de rétrodiffusion, le rendant ainsi inexploitable. Ce phénomène parasite que nous montrons sur la *Figure 3-1*, correspond à la réflexion du faisceau IR sur les parois en verre de la

cellule et se manifeste lorsque la clarification est supérieure à quelques pourcents en transmission.

- L'Épaisseur Relative en Rétrodiffusion (ERR) : elle représente l'évolution de l'interface inférieure à mi-hauteur des pics de rétrodiffusion.

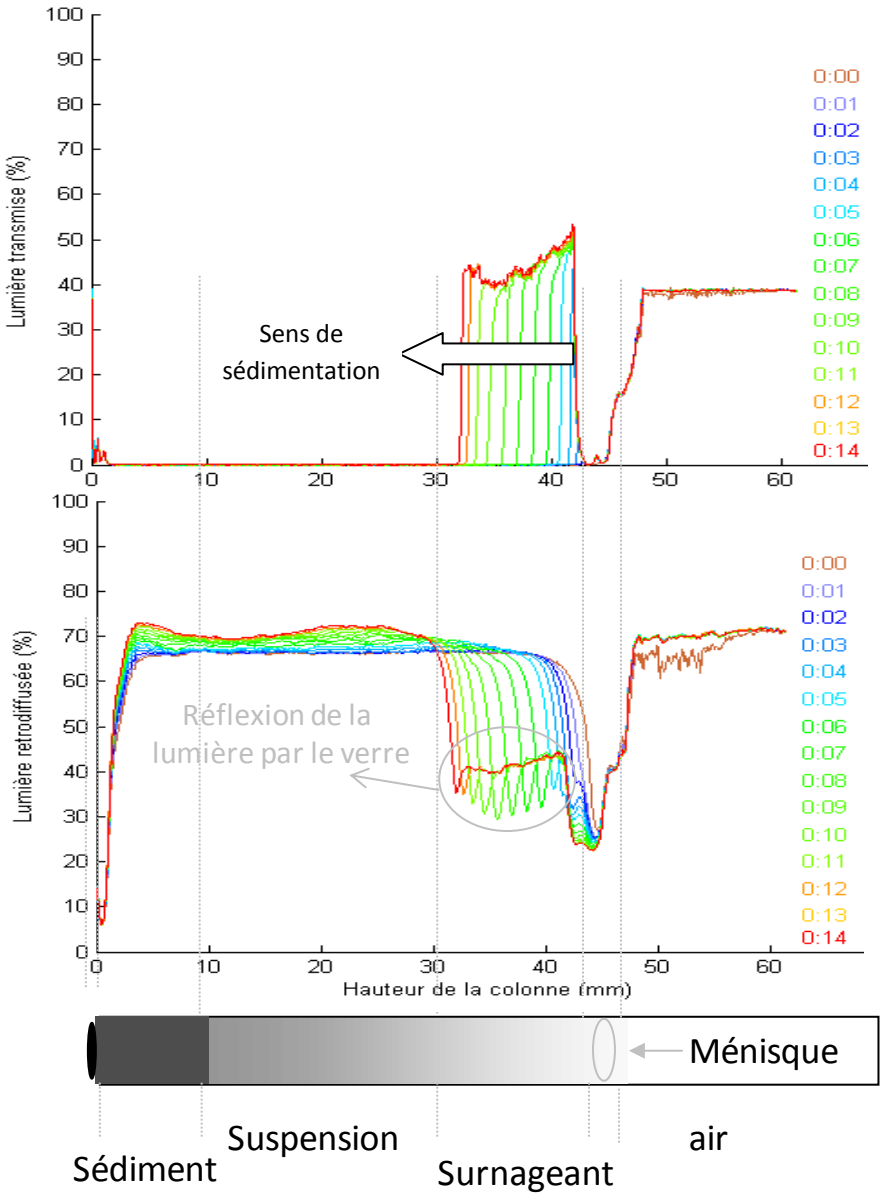


Figure 3- 1 : Les profils de transmission (en haut), de rétrodiffusion (en bas) et les différentes zones de la colonne de sédimentation d'une suspension aqueuse de kaolin P 2.70 %v.

3.1.1.2 Choix de zones d'études des différents phénomènes sur les profils de sédimentation.

Dans l'étude de la sédimentation des suspensions, il est important de considérer et d'analyser trois phénomènes principaux simultanément : la clarification, la formation du sédiment et l'agglomération des particules. Les profils de sédimentation acquis par le Turbiscan MA 2000 offrent cette opportunité. Pour étudier la clarification, il est judicieux de se situer dans la zone nommée « surnageant » sur la *Figure 3-1* du profil de transmission. Suivant le type de sédimentation que l'on observe, la cinétique EAT ou VMT est alors bien adapté pour suivre la clarification d'une suspension. Le profil de rétrodiffusion peut être consacré à l'étude de la formation du sédiment ou de l'agglomération des particules. Les cinétiques VMR, EAR ou ERR déterminées sur la zone appelée « sédiment » permettent de suivre la formation du sédiment, sa compression ou son tassement. Si la cinétique VMR est déterminée sur la zone appelée « suspension » elle permet de suivre le phénomène d'agglomération ou de dispersion. Notons enfin que chaque échantillon a un profil spécifique et que celui présenté sur la *Figure 3-1* n'est qu'un exemple. Les différentes cinétiques et les différentes zones définies sur cette figure ne sont qu'indicatives. Une description plus détaillée des cinétiques, leur intérêt et comment on les mesure sera donnée au paragraphe 3.1.3. Nous montrons que malgré la diversité de choix des zones des profils et des cinétiques, il est possible de déduire à partir de certaines d'entre elles (et toujours les mêmes) des caractéristiques communes aux diverses suspensions étudiées.

3.1.1.3 Allure des profils de rétrodiffusion et stabilité d'une suspension

Les phénomènes relatifs à la stabilité des milieux dispersés peuvent être décelés qualitativement par l'observation des profils de rétrodiffusion. Les suspensions stables sont caractérisées par des niveaux de rétrodiffusion constants au cours du temps tout au long de la colonne, c'est-à-dire que des balayages successifs de l'échantillon donnent des profils qui se superposent au profil initial (profils à t = 0).

Si au contraire le niveau de rétrodiffusion diminue (ou augmente) après un certain nombre de balayages par rapport au balayage initial comme l'indique la *Figure 3-2*, la suspension est le siège de phénomènes d'agglomération (ou de dispersion) (cf. §1.3).

Parallèlement à la diminution ou l'augmentation du niveau de rétrodiffusion, les profils présentent généralement une inclinaison dénotant la formation d'un gradient de concentration des particules dans la colonne, *Figure 3-2*.

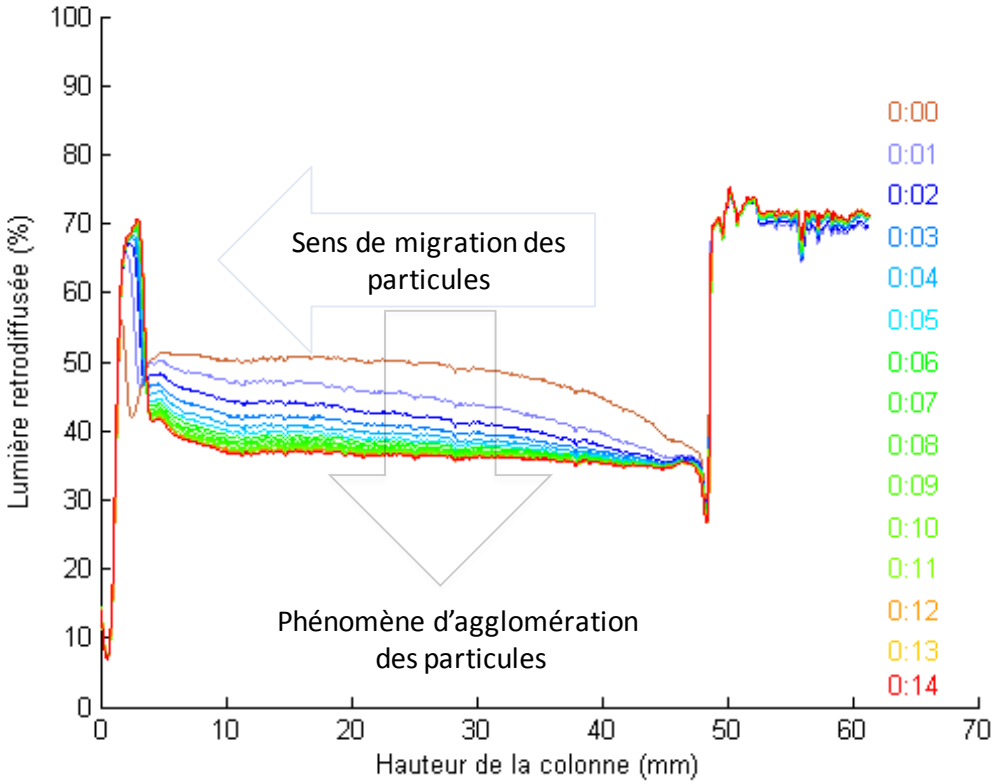


Figure 3- 2 : Profil de rétrodiffusion d'une suspension instable de Kaolin D (1,5 %v), abaissement du niveau de rétrodiffusion au fur et à mesure que les particules s'agglomèrent

3.1.2 Modes de sédimentation

Les suspensions sédimentent différemment selon les propriétés de surface des particules, la fraction volumique en solide et les propriétés physicochimiques du milieu dispersant. Par exemple, les particules non cohésives (cf. 2.1.1.1) d'une suspension aqueuse sédimentent isolement à une faible fraction volume, alors que si la fraction est élevée, elles sédimentent en masse. Les particules cohésives quant à elles (cf. 2.1.1.2 et 2.1.1.3), sont susceptibles de s'agglomérer avant que les agglomérats ne sédimentent soit isolement, soit par petits groupes. Les profils de rétrodiffusion et de transmission permettent de distinguer quatre principaux modes de sédimentation : la sédimentation individuelle, en masse, par compression et la sédimentation hétérogène. Les

caractéristiques de ces modes de sédimentation ont déjà été décrites par Blazy et ses collaborateurs en 1999 [BLAZY *et al.*, 1999]. Quelques unes de ces caractéristiques qui permettent d'identifier le mode de sédimentation à travers les profils de transmission ou de rétrodiffusion seront rappelées dans les paragraphes qui suivent.

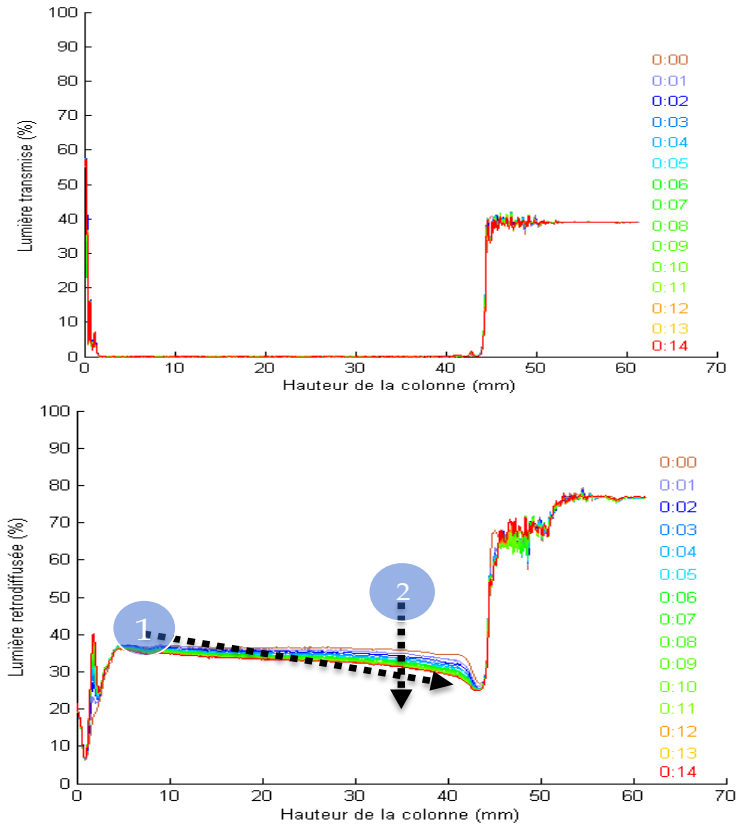


Figure 3- 3 : Sédimentation individuelle (kaolin P, 0,39 % v) – Gradient de concentration : 1 - Inclinaison du signal de rétrodiffusion - 2 - Décroissance du signal de rétrodiffusion vers le sommet de la colonne.

3.1.2.1 La sédimentation individuelle

Ce mode de sédimentation intervient lorsque la fraction volumique du solide est approximativement inférieure à 1 % volumique. Elle se caractérise par la formation d'un gradient de concentration le long de la colonne de sédimentation lié à la migration des particules *Figure 3-3*. On peut noter également que la lumière transmise est quasiment nulle en raison de la concentration en solide et de la stabilité relative de la suspension conduisant à une fraction en solide homogène sur toute la colonne de sédimentation : il n'y a pas de clarification au sommet de la colonne. Le transfert de matière se faisant discrètement du sommet de la colonne vers le bas, aucun signe

tangible qui indiquerait ce transfert ne peut être relevé à l'exception de la formation du gradient de concentration.

3.1.2.2 La sédimentation en masse

Pour la suspension de Kaolin P, la sédimentation en masse apparaît lorsque la fraction volumique dépasse 0,78 %v. Ce seuil est variable selon la nature des particules et leur taille ainsi que la nature du milieu liquide porteur. Plus précisément, le seuil de transition sédimentation individuelle/sédimentation en masse dépend de la polydispersité du matériau et des caractéristiques physicochimiques du couple matériau et liquide en présence.

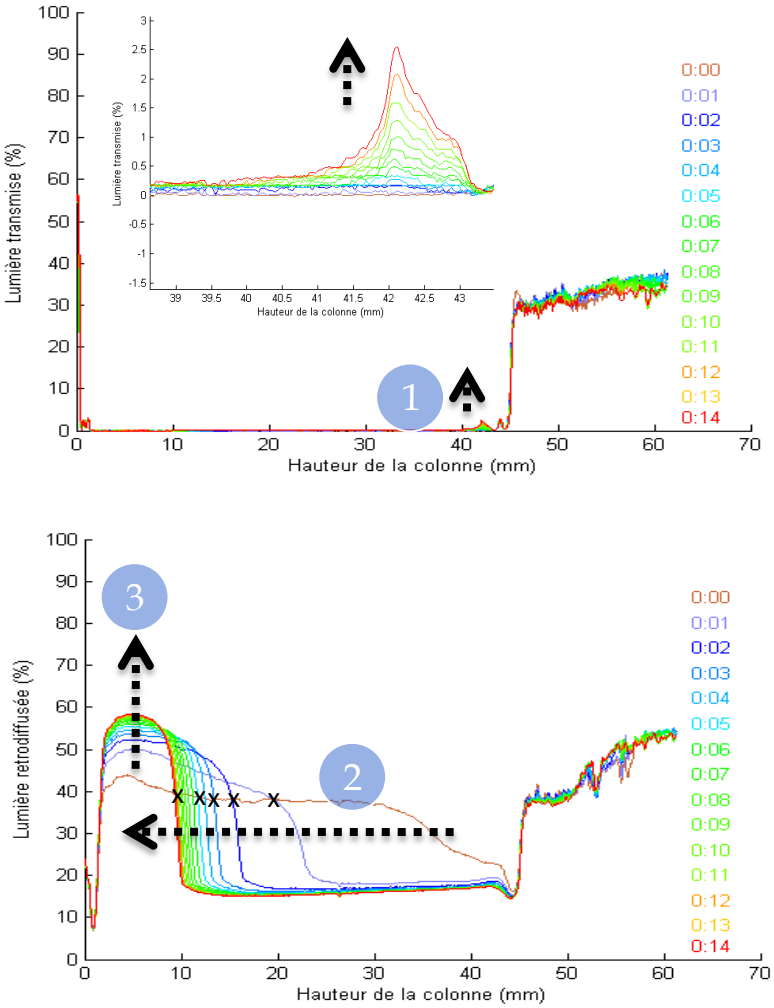


Figure 3- 4 : Sédimentation en masse d'une suspension de kaolin P 1,15 %v : - 1 - Clarification du surnageant, - 2 - Front de sédimentation, - 3 - Formation du sédiment.

La sédimentation en masse se caractérise par la formation d'un front de sédimentation net qui se déplace vers le bas de la colonne, *Figure 3-4*. Ce front de sédimentation constitue l'interface supérieure. C'est la seule interface qui puisse exister dans un tel mode de sédimentation car le sédiment se distingue à peine de la suspension. Elle se caractérise également par une légère augmentation du niveau de transmission en haut de colonne due à la sédimentation des particules. De même, le niveau de rétrodiffusion en bas de colonne augmente par suite de l'augmentation de la concentration des particules. Le transfert de matière est matérialisé par le croisement des profils au temps ultérieurs par rapport au début de la sédimentation avec le profil à t = 0. Le profil à t = 0 est considéré par protocole comme le profil de démarrage effectif de la sédimentation. A titre d'exemples, certains de ces points de croisement sont indiqués par des croix sur les profils rétrodiffusés de la *Figure 3-4*. On note que ces croisements se meuvent indiquant le caractère irrégulier ou non isobestique du transfert de matière. Dans les suspensions où ces points de croisement sont fixent et se superposent, le transfert de matière est régulier et ordonné : l'unique point de croisement porte alors le nom de point isobestique.

3.1.2.3 La sédimentation par compression

Dans ce mode de sédimentation, les particules sédimentent en couche, *Figure 3-5*. Chaque couche exerce une force de compression sur la couche sous-jacente entraînant l'expulsion du liquide vers le haut de la colonne de manière continue. Contrairement à la sédimentation en masse, il se forme un sédiment clairement identifiable de la suspension. Dans ce cas, deux interfaces se développent : une interface supérieure qui sépare le surnageant de la suspension, et une interface inférieure qui sépare la suspension du sédiment. La formation de deux interfaces exclue la genèse de tout point isobestique. Cela ne veut pas dire pour autant, dans ce type de mode de sédimentation, que le transfert de matière est irrégulier. En effet, on sait peu de chose puisque le transfert se produit par l'intermédiaire d'une suspension épaisse. Nous avons observé ce mode de sédimentation aux fractions volumiques comprises entre 3,24 %v et 8,77 %v pour le kaolin P.

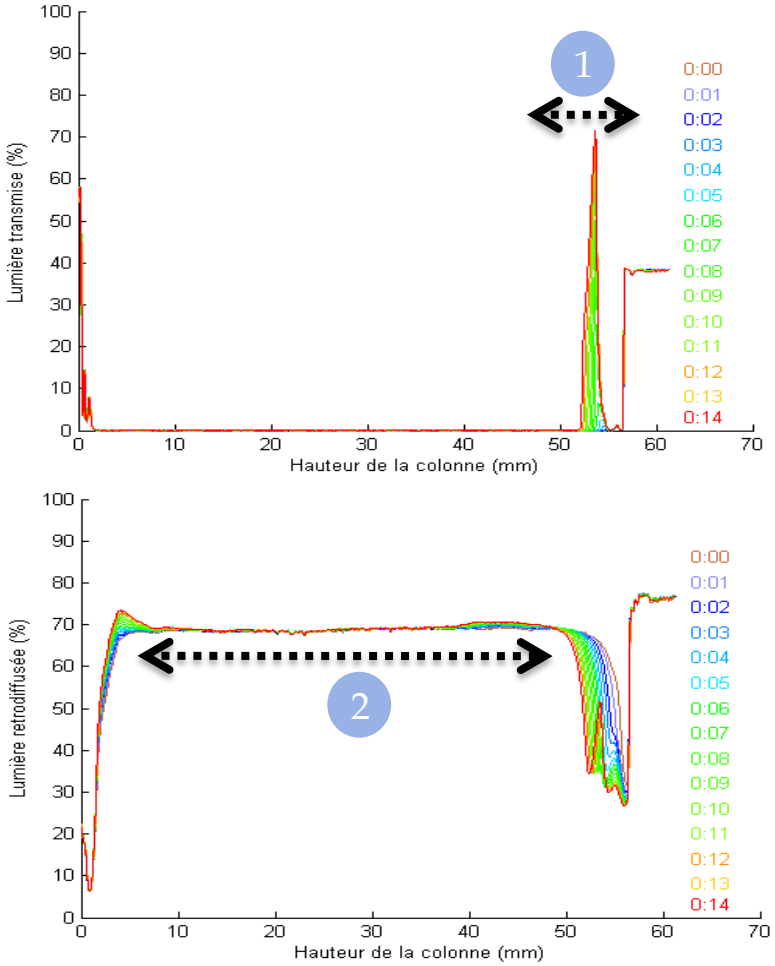


Figure 3- 5 : Sédimentation par compression (suspension de kaolin P de 2.70 %v) : - 1 - Surnageant : liquide expulsé d'entre les couches, - 2 - Zone de compression.

3.1.2.4 La sédimentation hétérogène

Ce mode de sédimentation est nommé ainsi parce qu'en plus de la sédimentation par compression, des perturbations interviennent lors de la séparation des phases. Elle se caractérise par la formation d'une structure compacte entre les couches de particules qui sédimentent, *Figure 3-6*. Cette structure compacte empêche le mouvement ascendant du liquide entraînant la formation de canaux d'évacuation par intervalle de temps à travers la suspension. Dans ce mode de sédimentation, on ne note plus que la présence d'une seule interface, l'interface supérieure. L'interface inférieure disparaît car le sédiment et la suspension se confondent compte tenu de la fraction volumique élevée du solide. De telles suspensions se composent de deux parties au cours de la sédimentation : un sédiment qui occupe approximativement les 5/6 de la hauteur de la colonne et un liquide

surnageant qui occupe les 1/6 de la colonne de sédimentation. La sédimentation hétérogène intervient lorsque la fraction volumique est supérieure à 8,7 %v.

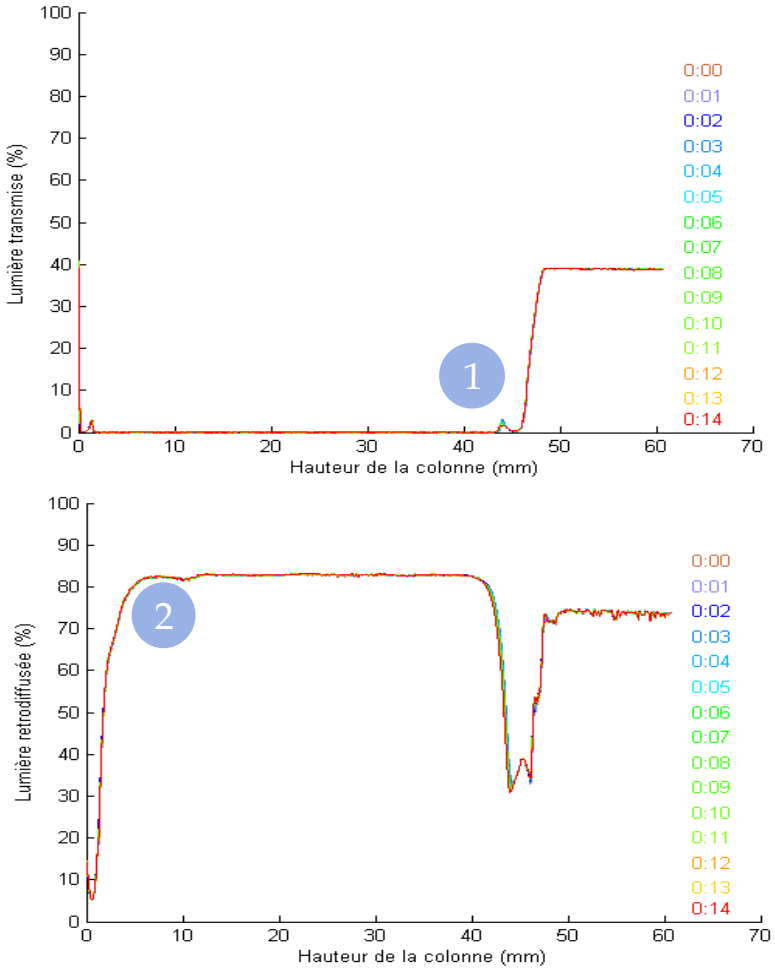


Figure 3- 6 : Sédimentation hétérogène (suspension de kaolin P, 8.7 %v) - 1 - Pas de liquide surnageant - 2 - Pas de sédiment au fond du tube : l'ensemble forme une structure compacte qui s'affaisse lentement.

La sédimentation par compression et la sédimentation hétérogène ne permettent pas de déterminer les cinétiques de sédimentation des particules. En effet, la forte concentration des particules diminue considérablement leur possibilité de migration. A l'inverse, il est possible de déterminer différentes cinétiques de sédimentation pour les modes de sédimentation individuelle et en masse, chacune d'elles correspondant à un phénomène physique distinct à l'échelle de l'échantillon. La définition de ces différentes cinétiques a été donnée au début de ce chapitre, § 3.1.1.1. Dans la section qui suit, nous allons maintenant développer et motiver le choix de l'une de ces cinétiques pour la détermination de la vitesse de sédimentation et du diamètre des particules.

3.1.3 Choix de la cinétique pour la détermination de la vitesse de sédimentation et du diamètre des particules

Les différentes cinétiques expérimentales définies au paragraphe 3.1.1.1 à savoir les cinétiques Valeur Moyenne en Transmission (VMT), Épaisseur Absolue en Transmission (EAT), Épaisseur Relative en Transmission (ERT), Valeur Moyenne en Rétrodiffusion (VMR), Épaisseur Absolue en Rétrodiffusion (EAR) et Épaisseur Relative en Rétrodiffusion (ERR) sont déterminées à l'aide du logiciel Turbisoft du Turbiscan MA 2000. Elles peuvent chacune être reliées à un phénomène physique différent au sein de la suspension, phénomène qu'il faut identifier, caractériser et corréler à une propriété d'usage. Le but de cette section est donc de considérer chaque cinétique expérimentale, d'en identifier la pertinence et le phénomène physique auquel il est relié ; puis de faire des choix entre elles afin de déterminer la vitesse de sédimentation et par la suite de déduire le diamètre des particules. L'énoncé d'un certain nombre d'hypothèses s'impose cependant pour établir la procédure analytique.

3.1.3.1 Hypothèses

- Première hypothèse

Considérons une suspension diluée de particules sphériques, poly- ou monodisperses, en mode de sédimentation individuelle et dans un écoulement laminaire (fractions volumiques généralement inférieures à 1 %v). Le signal de rétrodiffusion d'une telle suspension décroît lentement au milieu de la colonne, *Figure 3-3*, ce qui correspond à un phénomène d'agglomération négligeable. On peut supposer donc, que les particules sédimentent individuellement, sous leur propre poids, dans un liquide au repos. Ces conditions sont équivalentes à celles relatives à l'application de la loi de Stokes décrite au chapitre 1, § 1.2.3. L'hypothèse suivante peut donc être émise : la vitesse déterminée à partir de chaque cinétique, dans ces conditions particulières, peut être assimilée à la vitesse de sédimentation des particules donnée par la loi de Stokes et exprimée par l'équation 1.22 que nous rappelons ici :

$$V_{Stokes} = V_{\infty} = \frac{(\rho_p - \rho_l) \times g \times d^2}{18 \times \eta} \qquad 1.22$$

- Deuxième hypothèse

Pour les suspensions concentrées de particules non cohésives sédimentant en masse (fractions volumiques généralement supérieures à 1%), l'hypothèse d'assimiler chaque vitesse, déterminée à partir des cinétiques, à la vitesse de Stokes n'est plus valable en raison des fortes interactions entre les particules. Si les interactions entre les particules résultent du fait de l'augmentation de la fraction volumique du solide, on peut émettre l'hypothèse d'égalité entre une vitesse déterminée à partir d'une cinétique et la vitesse des particules données par l'expression généralisée de Mills et Snabre [MILLS et SNABRE, 1994] dans l'équation 1.26 que nous rappelons ci-dessous :

$$V(\phi,d)=\frac{(\rho_p-\rho_l)\times g\times d^2}{18\times\eta}\times\frac{1-\phi}{1+\frac{k\phi}{(1-\phi)^3}} \qquad 1.26$$

(se reporter au chapitre 1, § 1.2.3 pour les conditions d'application de cette loi généralisée).

- Troisième hypothèse

Pour les suspensions concentrées de particules cohésives, l'agglomération des particules est prise en compte par les équations adaptées de Valverde et al. [VALVERDE *et al.*, 2001], équations 1.32 - 1.35 rappelées ci-dessous. L'hypothèse d'une égalité entre les vitesses dérivées des cinétiques expérimentales et ces équations adaptées de Valverde et al. peut donc être envisagée. Cette hypothèse suppose implicitement que les particules primaires ainsi que les agglomérats qui se forment sont sphériques.

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a}=(1-\phi_{ef})^n \qquad 1.60$$

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a}=\frac{1-\phi}{1+\frac{k\phi_{ef}}{(1-\phi_{ef})^3}} \qquad 1.61$$

$$v_a=\frac{v_{p,0}N}{q} \qquad 1.62$$

$$q=\frac{R}{r} \qquad 1.63$$

Ces trois hypothèses permettront de déterminer le diamètre des particules en égalant la vitesse de sédimentation déduite des cinétiques expérimentales à celle issues des modèles mathématiques. La généralisation de ces hypothèses s'énonce comme suit :

« pour toute suspension (diluée, concentrée ou agglomérée), la vitesse déduite d'une cinétique expérimentale (Valeur Moyenne en Transmission VMT, Épaisseur Absolue en Transmission EAT, …) peut être égalée à toute expression de vitesse issue d'un modèle mathématique approprié pourvue que celui-ci relie la vitesse de sédimentation à une propriété d'intérêt que l'on cherche à évaluer ; la propriété d'intérêt peut être le diamètre, la mobilité électrophorétique, le facteur de structure ou la dimension fractale des agglomérats ». Quelques un des principaux modèles ont été présentés dans les sections 1.2 et 1.3.

3.1.3.2 Détermination de la vitesse de sédimentation

Il convient de distinguer les cinétiques qui permettent de déterminer directement les vitesses de sédimentation des particules (Épaisseur Absolue en Transmission (EAT), Épaisseur Absolue en Rétrodiffusion (EAR), Épaisseur Relative en Transmission (ERT) et Épaisseur Relative en Rétrodiffusion (ERR)) des cinétiques qui sont *a priori* utilisées pour caractériser l'agglomération ou la dispersion (Valeur Moyenne en Transmission (VMT) et Valeur Moyenne en Rétrodiffusion (VMR)). Ces dernières mesurent le flux de lumière transmise ou rétrodiffusée à partir desquels un flux moyen de sédimentation $G(\phi)$ est déterminé. Dans la suite, nous montrons tout d'abord comment déterminer la vitesse de sédimentation à partir des cinétiques EAT, EAR, ERT et ERR, ensuite nous présentons comment déterminer le flux moyen de sédimentation à partir des cinétiques VMT et VMR. Nous proposerons une expression qui permette de déterminer la vitesse moyenne des particules à partir du flux moyen de sédimentation. Enfin nous retiendrons la meilleure cinétique pour la suite de l'étude. Ce choix sera basé sur le critère de corrélation des diamètres calculés à partir des cinétiques et ceux mesurés expérimentalement. Plus le diamètre calculé s'identifie à celui mesuré, meilleur est la cinétique considérée.

- Vitesse de sédimentation : Épaisseur Absolue en Transmission (EAT), Épaisseur Absolue en Rétrodiffusion (EAR), Épaisseur Relative en Transmission (ERT) et Épaisseur Relative en Rétrodiffusion (ERR).

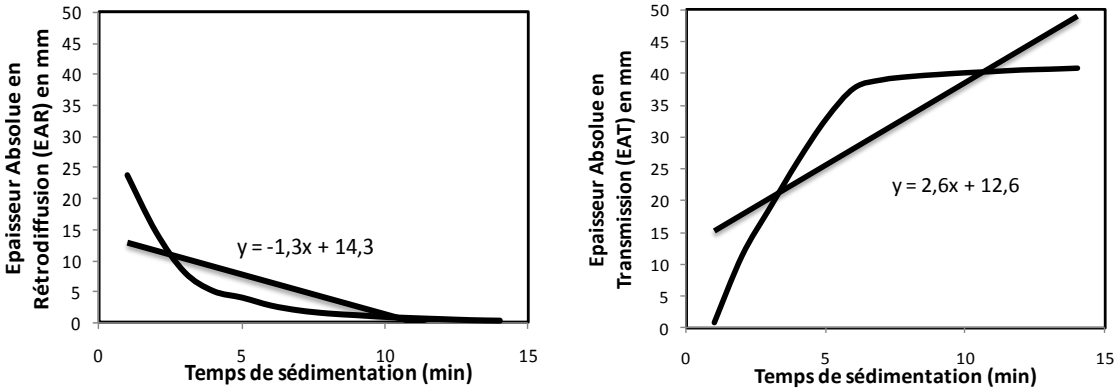
A partir des courbes de cinétiques énumérées ci-dessus, on peut déterminer directement une vitesse instantanée ou une vitesse moyenne. La vitesse instantanée est déterminée en faisant le rapport d'une infime variation de l'épaisseur en transmission ou en

rétrodiffusion et de l'infime variation de temps correspondant. Cette vitesse instantanée n'a pas d'intérêt dans cette étude car nous nous intéressons aux propriétés globales des suspensions sur des échelles de temps de l'ordre de la durée de stabilité du produit qui peuvent être des minutes, des heures, des jours ou des mois. Nous considérerons donc la vitesse moyenne plutôt que la vitesse instantanée. Celle-ci est donnée par la valeur de la pente des courbes de cinétiques sur une durée donnée. Cette pente peut être déterminée de trois manières :

- En la faisant passer par l'origine des axes : « pente à l'origine ». En général, sa valeur est assez élevée. La vitesse moyenne correspondante est celle des grosses particules de la suspension qui ne sont généralement pas numériquement majoritaire vis-à-vis des petites particules.
- En la faisant passer sur une portion de la courbe de cinétique (soit la portion du début, du milieu ou de la fin de la sédimentation) : dans ce cas, la valeur de la pente obtenue exprime une vitesse moyenne d'une partie seulement de l'ensemble des particules présentes dans la suspension correspondant respectivement aux grosses, moyennes et fines particules.
- En la faisant passer entre tous les points de la courbe de cinétique : pente sécante. La valeur de cette pente exprime la vitesse moyenne de toutes les particules présentes dans la suspension à condition que l'on choisisse un intervalle de temps « raisonnable » durant lequel toutes les particules ont pu sédimenter d'une certaine distance.

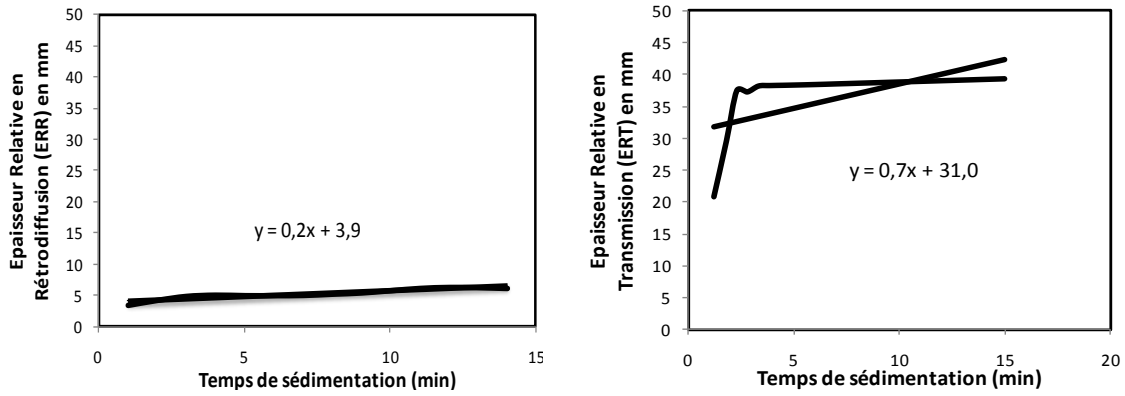
Cette dernière méthode de détermination de la vitesse moyenne est globale et permet de prendre en considération l'ensemble des phénomènes pouvant survenir lors de la sédimentation. Pour illustrer sa globalité vis-à-vis des différents profils de sédimentation, nous l'appliqueront sur une suspension de kaolin D à titre d'exemple.

Considérons donc les profils de transmission et de rétrodiffusion d'une suspension de kaolin D 1,5 %v dans de l'eau déminéralisée contenant du KCl à 0,05 M. Les *Figures 3-7* et *3-8* présentent les courbes des différentes cinétiques et les pentes sécantes correspondantes.



-a- -b-

Figure 3- 7 : Cinétiques des épaisseurs absolues : -a- cinétique EAR au seuil de rétrodiffusion de 50% -b- cinétique EAT au seuil de transmission de 0,50 % (Suspensions kaolin D, 1,5 %v, [KCl] = 0,05M)



-a- -b-

Figure 3- 8 : Cinétiques des épaisseurs relatives: -a- cinétique ERR ; -b- cinétique ERT (Suspensions kaolin D, 1,5 %v, [KCl] = 0,05M)

Sur la *Figure 3-7a*, nous pouvons remarquer que la pente à une valeur négative alors que sur la *Figure 3-7b*, la valeur de la pente est positive, indiquant deux phénomènes évoluant en sens inverse. En effet, c'est la formation du sédiment qui est considérée en rétrodiffusion, alors qu'en transmission, c'est l'apparition du liquide surnageant qui est examinée : la hauteur de l'interface supérieure diminue au fil de la sédimentation et se réduit à la hauteur du sédiment ; parallèlement, la hauteur du liquide surnageant augmente, d'où l'obtention des valeurs opposées des pentes. Pour s'affranchir du signe positif ou négatif, nous considérerons la valeur absolue de la pente comme vitesse moyenne de sédimentation des particules. Ainsi, la cinétique EAR détermine la vitesse

moyenne de formation du sédiment, et la cinétique en EAT conduit à la vitesse moyenne de formation du surnageant.

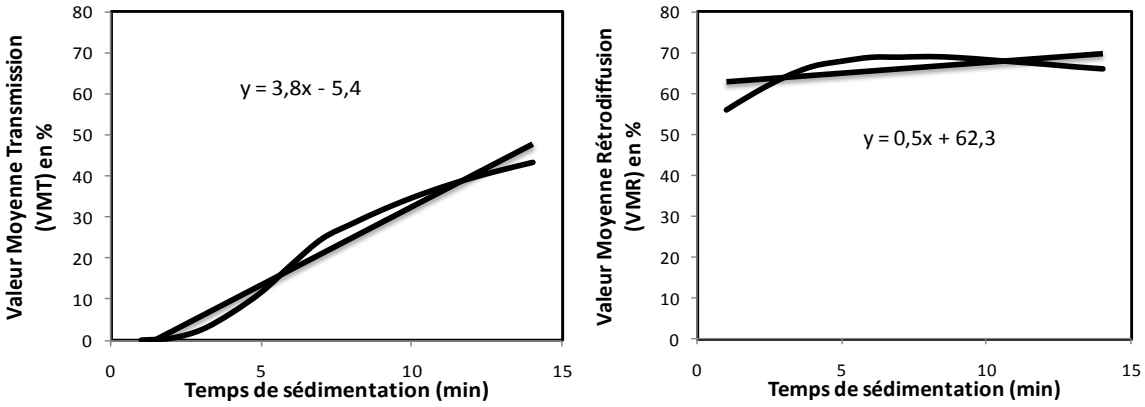
La *Figure 3-8* présente les cinétiques des épaisseurs relatives et les pentes correspondantes. En transmission, aussi bien qu'en rétrodiffusion, nous constatons que la valeur de la pente est positive car il s'agit ici, dans les deux cas, de l'évolution de l'épaisseur à mi-hauteur des pics, l'un sur le sédiment (rétrodiffusion) et l'autre sur le surnageant (transmission). La valeur de la pente sécante représente la vitesse moyenne relative de l'évolution de l'interface inférieure si elle est déterminée à partir de la cinétique ERR, *Figure 3-8a*, ou de l'interface supérieure si elle est déterminée à partir de la cinétique ERT, *Figure 3-8b*.

La durée de sédimentation considérée pour la détermination de la pente sécante influe sur la valeur de cette dernière. En effet, une pente sécante déterminée à partir d'une cinétique qui n'a duré que 2 ou 3 minutes est équivalente à considérer la pente à l'origine. Une pente sécante déterminée sur une cinétique de 30 min ou 1 heure d'une suspension micronique privilégie les fines particules dans l'évaluation de la vitesse moyenne. Il est donc important de trouver une durée de sédimentation qui soit un compromis et qui permette d'étudier toutes les suspensions en tenant compte de leur hétérogénéité granulaire. Une durée de 15 min peut être considérée dans cette étude, en raison du domaine micronique de la taille des particules, du milieu liquide (aqueux) considéré et de la hauteur de la colonne de sédimentation. Cette durée doit être conservée pendant toute la série de mesures et pour tous les échantillons afin d'assurer la reproductibilité des mesures et leur possible comparaison.

- Flux moyen de sédimentation $G(\phi)$: Valeurs Moyenne en Transmission (VMT) et Valeur Moyenne en Rétrodiffusion (VMR).

Les cinétiques VMT et VMR permettent de déterminer les flux moyens de sédimentation que nous appellerons $G(\phi)$, fonction de la fraction volumique. $G(\phi)$ est estimée, à l'image de la vitesse moyenne décrite précédemment, en l'assimilant à la valeur de la pente sécante déterminée à partir des cinétiques concernées. Le flux moyen $G(\phi)$ est toujours positif lorsqu'il est déterminé sur une cinétique en transmission : c'est le flux moyen de clarification de la suspension. $G(\phi)$ peut être positif ou négatif, s'il est déterminé sur une cinétique en rétrodiffusion. Dans ce dernier cas, il est positif

lorsqu'il est déterminé dans la zone du sédiment. $G(\phi)$ correspond alors au flux moyen de formation du sédiment. En dehors de la zone du sédiment, le flux moyen négatif indique une interaction attractive entre les particules : c'est le flux moyen d'agglomération des particules. Les *Figures 3-9a et 3-9b* ci-dessous présentent les cinétiques VMT et VMR et les pentes sécantes correspondantes. L'exemple est pris sur une suspension de kaolin D 1,5 %v dans une solution de KCl à 0,05 M.



-a- -b-

Figure 3- 9 : Cinétiques des valeurs moyennes : -a- cinétique VMT -b- cinétique VMR (Suspensions kaolin D, 1,5 %v, [KCl] = 0,05M)

On peut d'ores et déjà remarquer que le flux moyen de clarification (3,8 µm/s) de la suspension de kaolin D est environ, d'un ordre de grandeur plus grand que le flux moyen (0,5 µm/s) de formation du sédiment. Ce résultat n'est pas général : il dépend fortement du mode de sédimentation qui intervient dans la suspension. A partir du flux moyen de sédimentation $G(\phi)$, la vitesse moyenne de sédimentation peut être déterminée par la relation :

$$v(\phi, d) = \frac{G(\phi)}{\phi} \qquad 3.1$$

En considérant la relation 3.1 et les trois (3) hypothèses énoncées plus haut pour tenir compte de l'effet du mode de sédimentation, on peut déterminer le diamètre moyen de sédimentation des particules. En récapitulatif, les seules et mêmes particules peuvent donc avoir des vitesses de sédimentation différentes selon que l'on considère telle ou telle cinétique, *Tableau 3-1*, et donc a des diamètres moyens de sédimentation distincts.

Cinétiques	Phénomènes observés	Vitesse moyenne des particules		Erreur relative** (%)
		mm/min	µm/s	
Épaisseur Absolue en Transmission (EAT)	Formation du surnageant	2,6	43,2	6
Épaisseur Absolue en Rétrodiffusion (EAR)	Formation du sédiment	1,3	21,3	12
Épaisseur Relative en Transmission (ERT)	Clarification du surnageant	0,2	3,5	75
Épaisseur Relative en Rétrodiffusion (ERR)	Consolidation du sédiment	0,2	3,2	83
Valeur Moyenne en Transmission (VMT)	Formation du surnageant	2,5	41,2	6
Valeur Moyenne en Rétrodiffusion (VMR)	Formation du sédiment	0,3	5,0	53

**L'estimation des erreurs de mesure sur la vitesse de sédimentation et leur propagation à travers les formules utilisées dans cette étude sont détaillées dans l'annexe 3. Le niveau de confiance est de 90%.

Tableau 3- 1 : Vitesses moyenne de sédimentation des particules de kaolin D selon différentes cinétiques (Suspension de kaolin D : 1,5 %v ; [KCl] = 0,05 M).

Pour les cinétiques de clarification du surnageant et de consolidation du sédiment, les erreurs relatives sont élevées. Elles sont respectivement de 75% et de 83%. La détermination de ces cinétiques est considérablement asservie à la variabilité des mesures : elles sont de ce point de vue non exploitables. Les cinétiques de formation du surnageant et du sédiment sont, a des degrés variables, beaucoup moins assujettie à la variabilité des mesures : les erreurs relatives sont respectivement de l'ordre de 6% et de 12 à 53% au niveau de confiance 90%. Lorsque l'on élève le niveau de confiance à 97%, ces erreurs relatives peuvent atteindre des valeurs inacceptables (plus de 100%

pour les cinétiques de formation du sédiment) ; mais une telle précision n'est pas nécessaire sur nos mesures car l'erreur relative admissible est de l'ordre de 50%, compte tenu de la précision des appareils utilisés et de la variabilité des phénomènes considérés.

Nous venons de voir que les cinétiques de types *épaisseurs absolues* ou *relatives* permettent d'accéder directement à la vitesse moyenne de sédimentation des particules. Cette dernière est égale à la valeur absolue de la pente sécante de la courbe de cinétique. Nous avons vu également que les cinétiques de type *valeurs moyennes* permettent d'accéder à la vitesse moyenne de sédimentation des particules par l'intermédiaire du flux moyen. La valeur de ce flux moyen est égale à la valeur absolue de la pente sécante des courbes de cinétiques. Du *Tableau 3-1*, on peut remarquer que les deux types de cinétiques que nous avons cité précédemment, *épaisseurs absolues* ou *relatives* et *valeurs moyennes*, s'appliquent indifféremment pour déterminer la vitesse moyenne de sédimentation des particules, mais il convient de noter les différences significatives de résultats obtenus pour un même échantillon et de faire un choix parmi ces cinétiques par rapport à la propriété que l'on souhaite évaluée. D'après le *Tableau 3-1*, la vitesse de formation du sédiment (ou vitesse de l'interface inférieure) est de l'ordre de quelques unités (en µm/s) quelle que soit la cinétique utilisée (ERR ou VMR). La vitesse de clarification (ou vitesse de l'interface supérieure) déterminée à partir des cinétiques EAT et VMT quant à elle, est d'un ordre de grandeur au dessus de celles de l'interface inférieure sauf pour la cinétique ERT, dont la vitesse est du même ordre de grandeur que celles de l'interface inférieure. Cette dernière cinétique (ERT) est moins appropriée pour le calcul de la vitesse de l'interface supérieure. En effet rappelons-le, elle traduit l'épaisseur à mi-haut des pics sur le profil de transmission en fonction du temps. Plus les pics sont étroits (en général de grande amplitude), plus la pente sécante de la cinétique ERT est faible. Cette faible valeur traduit principalement le degré de clarté du surnageant et non l'évolution de l'interface supérieure. On est donc amené à se poser une question : quelle(s) cinétique(s), parmi les cinétiques ERR, VMR, EAR, EAT et VMT, représente (ent) le mieux la sédimentation des particules ?

a) Si l'on s'intéresse à l'évolution de l'interface supérieure, nous avons le choix de considérer les cinétiques EAT, EAR ou VMT. Les cinétiques EAT et VMT donnent quasiment le même résultat, *Tableau 3-1*. On peut donc utiliser l'une ou l'autre de ces

deux cinétiques. Le critère qui permet de choisir entre la cinétique (EAT ou VMT) et EAR est la fraction volumique du solide en suspension. On note en pratique que pour les suspensions de plus en plus concentrées, le profil de transmission disparaît alors que le profil de rétrodiffusion est accentué quelle que soit la fraction volumique du solide dans la suspension. Il apparaît donc logique de choisir la cinétique EAR qui est déterminée à partir du profil de rétrodiffusion. Pour vérifier que la cinétique EAR est un bon descripteur de la vitesse moyenne de sédimentation des particules, nous allons calculer le diamètre moyen de ces dernières à partir de cette cinétique et des autres cinétiques, en considérant les hypothèses décrites dans la section 3.1.3.1. Ce diamètre moyen sera comparé par la suite aux diamètres moyens obtenus par les techniques conventionnelles (Granulomètre laser, Horiba CAPA-300, zétasizer nano ZS) afin de faire un choix.

b) Si l'on s'intéresse à l'évolution de l'interface inférieure, il faut considérer les cinétiques VMR ou ERR. Mais à l'image de la cinétique ERT, la cinétique ERR traduit plutôt le degré de consolidation du sédiment. La cinétique VMR est celle qui semble la plus pertinente pour décrire la vitesse sédimentation des particules. Nous vérifierons également que le diamètre moyen obtenu à partir de cette cinétique se corrèle bien avec ceux obtenus à l'aide des techniques conventionnelles citées ci-dessus.

De l'analyse qui précède, nous avons retenu deux cinétiques : EAR et VMR qui vont nous permettre de déterminer, de manière transversale et globale, la vitesse moyenne de sédimentation des particules en suspension et d'en déduire leurs diamètres moyens que nous comparerons à ceux obtenus avec des techniques conventionnelles d'analyse granulométrique, en vue de la validation de la procédure. Ces techniques conventionnelles sont dotées chacune d'un principe physique d'analyse différent, ce qui permettra de confronter notre méthode de détermination du diamètre moyen des suspensions concentrées à différentes méthodes d'analyse granulométrique déjà bien établies. La définition et la détermination de ce diamètre moyen, puis la recherche de la corrélation de ce diamètre moyen avec les diamètres « conventionnels » feront l'objet de la section suivante.

3.1.3.3 « Diamètre moyen de chute »

Dans le but de distinguer les diamètres moyens déterminés à l'aide des différentes cinétiques de ceux plus conventionnels, nous les appellerons *diamètres moyens de chute*, car parler du diamètre des particules n'a de réel sens que lorsque l'on mentionne les conditions d'analyse et le principe physique par lequel il a été déterminé. Par définition, le *diamètre de chute* est le diamètre de la sphère ayant la même vitesse de chute que la particule dans un liquide au repos. Puisque c'est à partir des vitesses moyennes de sédimentation que ces diamètres seront calculés, nous supposerons qu'il s'agit de *diamètres moyens de chute*. Nous validerons cette supposition en appliquant notre procédure sur deux types de kaolin : le kaolin P et le kaolin D, notamment parce qu'ils ne diffèrent que par la distribution granulométrique des particules, la charge de surface et la forme des grains.

- Cas du kaolin P

a) Vitesse moyenne de sédimentation des particules

Les vitesses moyennes de sédimentation obtenues à partir des différentes cinétiques sont présentées sur la *Figure 3-10*, ainsi que les différents modes de sédimentations correspondant. Les cinétiques ERR et ERT ne couvrent qu'une partie de la plage des fractions volumiques étudiées, ce qui explique qu'il manque des données au-delà de 1,5 %v.

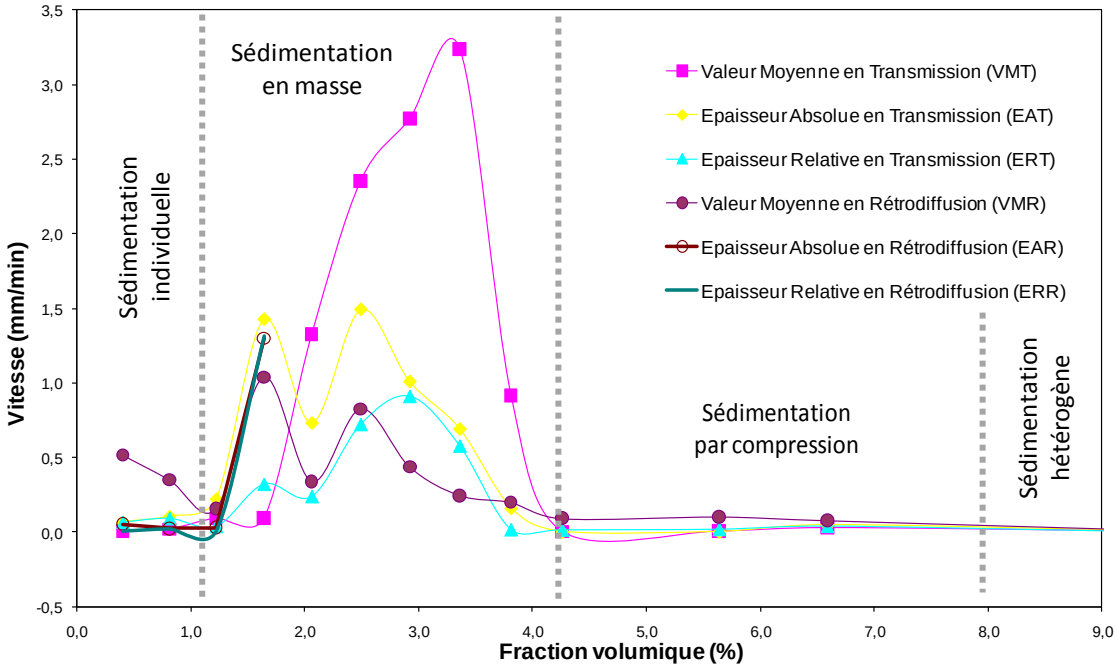


Figure 3- 10 : Vitesse moyenne de sédimentation des particules de kaolin P en fonction de la fraction volumique. Détermination selon différentes cinétiques.

En effet, au-delà de cette fraction volumique et pour ce matériaux, les profils de transmission se superposent indiquant que le surnageant ne s'éclaircit plus. De même et de manière simultanée, les profils de sédimentation se superposent indiquant que le sédiment ne se consolide plus. On atteint alors un niveau de transmission et de rétrodiffusion maximum.

Pour chacune des cinétiques VMT, EAT, VMR et EAR, les vitesses moyennes de sédimentation déterminées montrent un maximum dans la plage de fraction volumique de 1 à 4. Cet intervalle de fraction volumique correspond au mode de sédimentation en masse des particules de kaolin P. C'est pour ce mode de sédimentation que l'on observe des effets de synergies entre les particules et que l'on atteint pour ces raisons la *vitesse limite de chute* des particules.

b) Diamètre moyen de chute des particules

Les *diamètres moyens de chute* des particules de kaolin P ont été déterminés à partir des vitesses de sédimentations, en fonction de la fraction volumique et dans le cadre des hypothèses établies. Ces diamètres moyens de chute sont présentés sur la *Figure 3-11*.

Comme les courbes des vitesses, les courbes des *diamètres moyens de chutes* pour chaque cinétique montrent un maximum entre la plage de fraction volumique de 1 à 4.

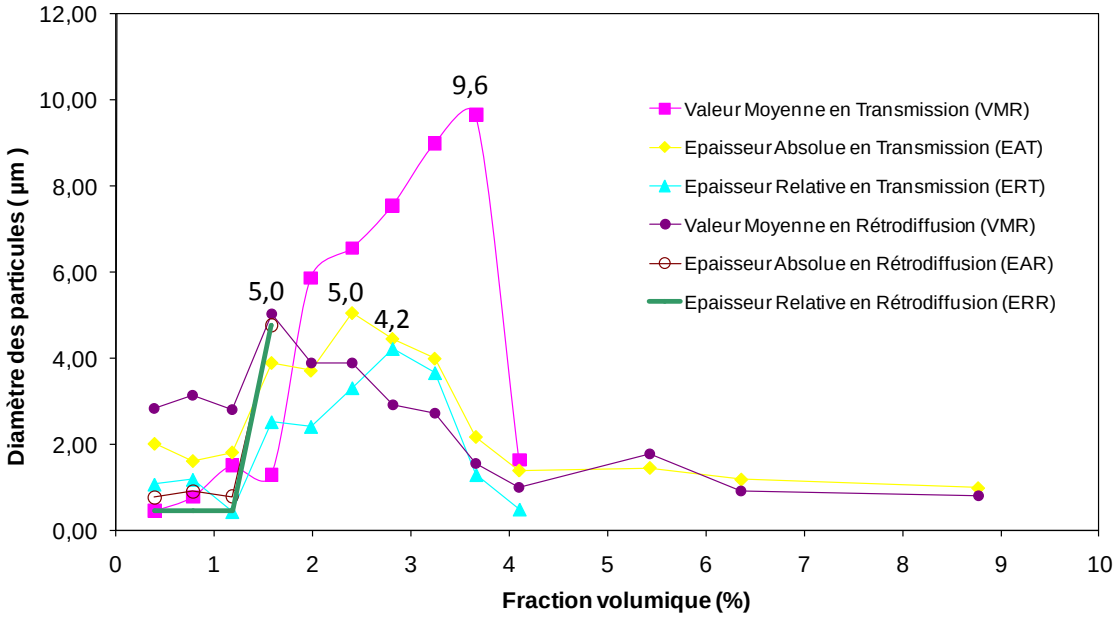


Figure 3- 11 : Diamètre moyen de chute des particules de kaolin P à partir de différentes cinétiques

Pour chaque cinétique, le diamètre moyen qui correspond à un pic est celui obtenu à partir de la *vitesse limite de chute*. Ce sont ces diamètres moyens que nous appelons plus précisément *diamètres moyens de chute*.

En comparant le *diamètre moyen de chute* obtenu pour chaque cinétique aux caractéristiques de la distribution granulométrique obtenu au granulomètre laser LS230, *Figure 3-12*, on aperçoit que pour toutes les cinétiques, ces diamètres sont du même ordre de grandeur que les diamètres moyen, médian et le mode principal de la distribution granulométrique. Les valeurs de ces *diamètres moyens de chute* sont bien regroupées autour d'une moyenne de $5{,}6 \pm 1{,}8\ \mu m$. Cet intervalle contient bien le mode principal du kaolin P. En particulier, les cinétiques VMR et EAR donne le même résultat en terme de diamètre moyen de chute qui correspond bien au mode granulométrique principal du kaolin P en granulométrie laser ; ce qui confirme que ces deux cinétiques sont un choix pertinent.

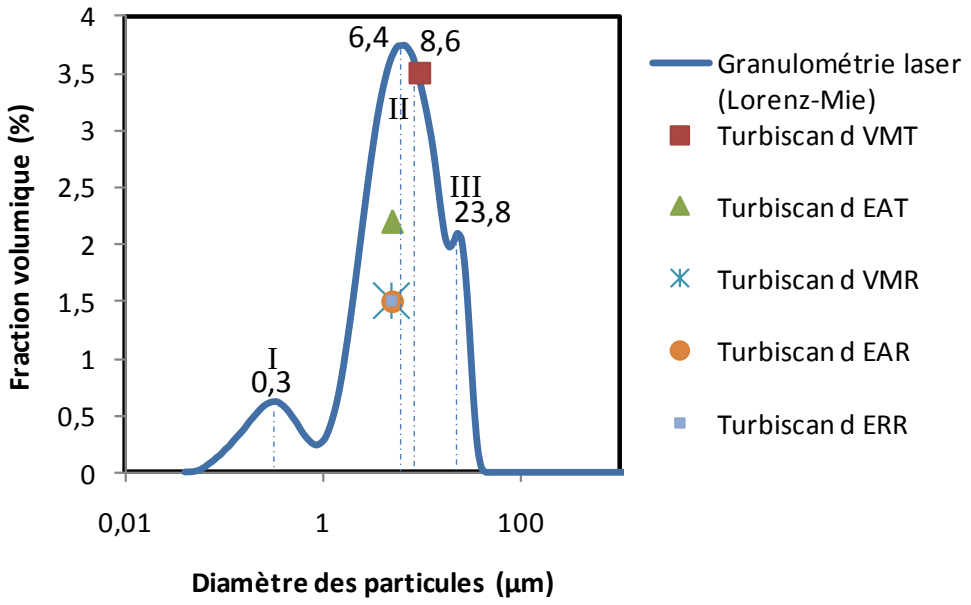


Figure 3- 12 : Distribution granulométrique du kaolin P (Granulométrie laser) et les diamètres moyens de chute obtenus par le Turbiscan MA 2000. Les paramètres du modèle optique utilisé pour la théorie de Mie sont : n = 1,5 et *k* = 0,5.

On remarque en outre que les diamètres moyens mesurables par le Turbiscan MA 2000 s'étendent de 0,4 µm à 10 µm (cf. l'axe des ordonnées de la *Figure 3-11*).

- Cas du kaolin D

a) Vitesse de sédimentation des particules

Nous présentons sur la *Figure 3-13* les vitesses moyennes de chute des particules de kaolin D en fonction de la fraction volumique. Contrairement aux suspensions de Kaolin P, les vitesses moyennes de chutes ne présentent pas de maximum pour toutes les cinétiques. Seules les vitesses moyennes de chute calculées à partir de la cinétique VMR présentent deux pics entre les plages de fraction volumique de 1 à 3 et de 3 à 9%. Il y'aurait donc deux plages de fraction volumique pour lesquelles le mode de sédimentation en masse intervient. Ceci est probable compte tenu de la distribution granulométrique des particules de kaolin D qui comporte deux modes principaux *Figure 3-15*. On pourrait imaginer que le mode III, constitué de particules de quelques dizaines de micromètres, correspond au premier phénomène de sédimentation, dans la plage de fraction volumique de 1 à 3% ; et le mode II (particules microniques) correspond au second phénomène de sédimentation dans la plage de fraction volumique de 3 à 9%.

Sur la *Figure 3-13*, on peut voir que les cinétiques de clarification sont quasiment nulles pour toutes les fractions volumiques. Ceci évoque la forte proportion de particules submicroniques contenue dans l'échantillon de kaolin D. Les vitesses déterminées à partir de la cinétique EAR traduisent que l'interface supérieure poursuit sa chute et qu'elle n'a pas encore atteint sa vitesse limite. Les vitesses déterminées à partir de la cinétique EAT, qui devrait montrer l'évolution de l'interface supérieure, sont quasiment nulles à cause du faible taux de sédimentation des fines particules en suspension.

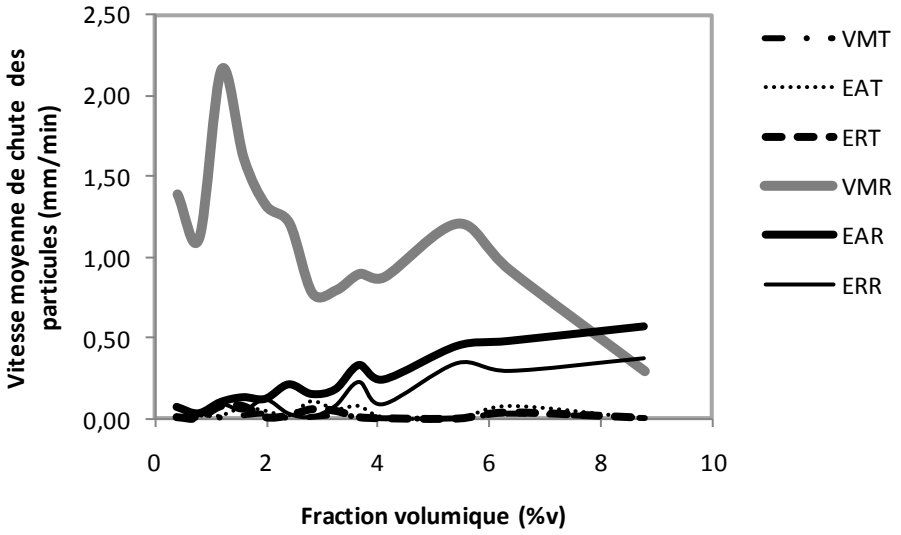


Figure 3- 13 : Vitesse moyenne de sédimentation des particules de kaolin D en fonction de la fraction volumique. Détermination selon différentes cinétiques.

Cet exemple d'application, confirme une nouvelle fois que la cinétique VMR semble particulièrement appropriée à la détermination des vitesses moyennes de sédimentation. Nous validerons et généraliserons ce constat tout au long des sections qui suivent.

b) « Diamètre moyen de chute » des particules

Les *diamètres moyens de chutes* présentés sur la *figure 3-14* ont été calculés à partir des vitesses moyennes de sédimentation présentées sur la *figure 3-13* en prenant en considération les hypothèses énoncées. Comme nous l'avons déjà remarqué, la cinétique VMR donne les *diamètres moyens de chutes* les plus caractéristiques des particules de kaolin D en suspension.

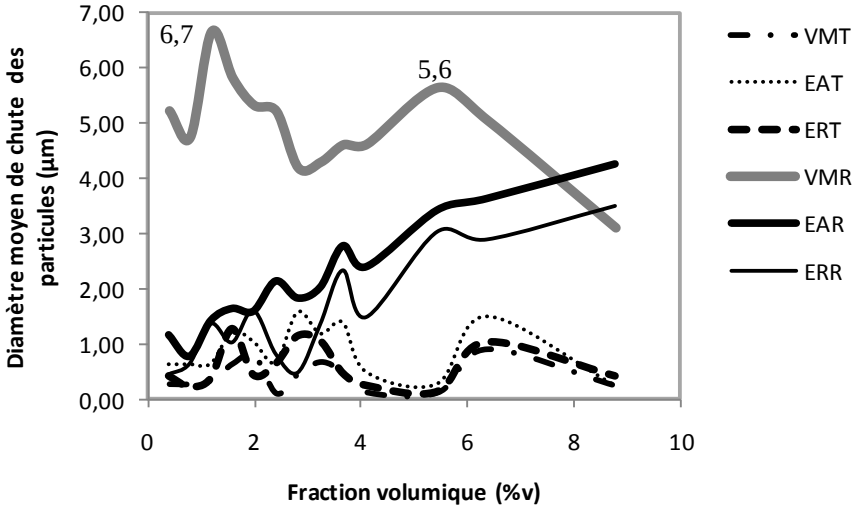


Figure 3- 14 : Diamètres moyens de chute des particules de kaolin D

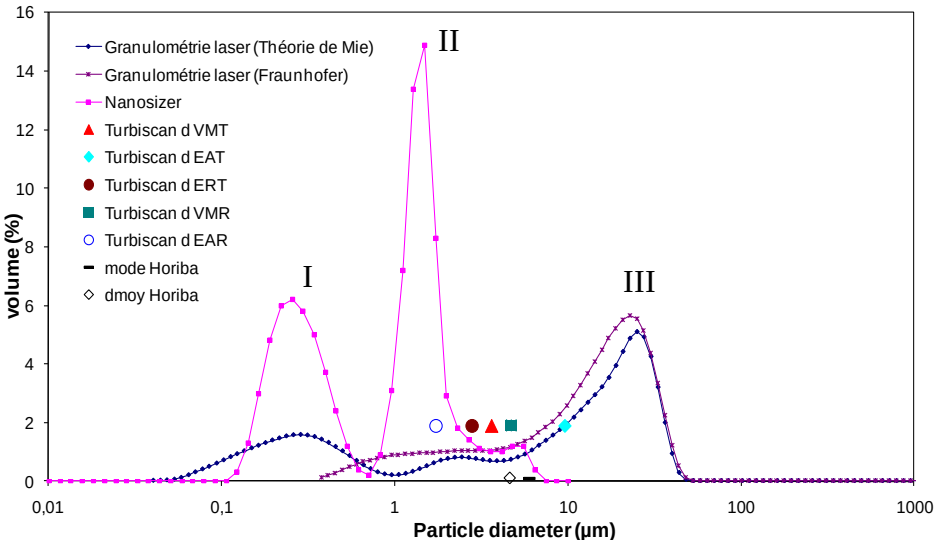


Figure 3- 15 : Distributions granulométriques du kaolin D et diamètres moyens de chutes. Les paramètres optique utilisé pour la théorie de Mie sont : n = 1,5 et *k* = 0,5.

c) Comparaison des *diamètres moyens de chute* avec les diamètres moyens « conventionnels »

Soit ϕ_{max} la fraction volumique de référence correspondant à la vitesse de sédimentation maximale. Dans le cas présent, $\phi_{max} = 1{,}2$ %v. La suspension de 1,2 %v de kaolin D a été analysée au Turbiscan MA 2000, puis des prélèvements de cette suspension ont été analysés successivement au Zétasizer nano ZS, au Granulomètre laser LS230 et au sédimentomètre Horiba CAPA-300 dans le but de confirmer le choix de la cinétique

VMR et de valider la démarche. La *Figure 3-15* et les *Tableaux 3-2* et *3-3* présente l'ensemble des résultats obtenus.

A l'exception du modèle de Fraunhofer, les deux autres modèles : le modèle de Mie (granulomètre laser LS230) et celui de la diffusion dynamique de la lumière (Zétasizer Nano ZS), détectent chacun trois modes, mettant en évidence trois populations granulométriques principales pour le kaolin D, *Figure 3-15*. Les *diamètres moyens de chutes* obtenus à partir du Turbiscan semblent bien se situer dans la plage granulométrique du kaolin D. Quelle que soit la cinétique choisie, ces résultats sont centrés autour du mode II sur un étalement granulaire d'environ 10 µm, *Figure 3-15*. Il est intéressant de noter qu'à la fraction volumique ϕ_{max}, les cinétiques (VMT, EAT, EAR) dont l'accroissement n'a pas encore atteint le maximum, donnent malgré tout, des diamètres moyens de chute qui sont compris dans la plage granulométrique du matériau analysé, *Figure 3-15*. En vue de faciliter la comparaison et le choix d'une cinétique qui donne la meilleure estimation du *diamètre moyen de chute* des particules, les valeurs caractéristiques des distributions granulométriques et les *diamètres moyens de chute* sont reportées dans les *Tableaux 3-2* et *3-3*. On confirme ici, à la lecture des valeurs grisées et marquées en gras des *Tableaux 3-2* et *3-3*, que la cinétique VMR donne des résultats intéressants par comparaison au mode et au diamètre moyen obtenus par sédimentométrie Horiba et par rapport à la position centrée sur le mode II. L'écart observé entre le diamètre moyen de chute (VMR) et celui obtenu par sédimentométrie Horiba peut provenir :

- de la différence de limite de détection des deux modèles,
- de la manière dont est estimée la pente VMR, et quelle fraction volumique du solide a été choisie pour l'expérience.

D'une manière plus générale, les écarts entre les *diamètres moyens de chute* et les diamètres moyens *conventionnels* seront discutés dans la section suivante.

Turbiscan MA 2000	**Cinétiques**	**VMT**	**EAT**	**VMR**	**EAR**
	dmoy de chute (µm)	0,4	0,6	**6,7**	1,4

Tableau 3- 2 : Diamètres moyens de chute (µm), suspension de kaolin D de 1,2 %v

		Modes			d_{moy}	d_{med}	d_{90-2}
		I	**II**	**III**			
Zétasizer nano ZS		0,2	1,5	4,8	0,3	0,1	3,5
Granulomètre laser LS230	Modèle de Lorentz-Mie	0,3	2,3	26,1	13,1	11,2	30,4
	Modèle de Fraunhofer	-	-	23,8	15,9	16,1	29,7
Sédimentomètre Horiba CAPA-300		0,2	**6**	14	**4,6**	10,3	17,9

Tableau 3- 3 : Diamètres caractéristiques (µm) du kaolin D, d_{moy} : diamètre moyen, d_{med} : diamètre médian, d_{90-2} : étalement granulaire entre 2 et 90%.

Nous considérons donc par la suite, les diamètres moyens de chute calculés à partir de la cinétique VMR, et la durée de sédimentation retenue est de 15 minutes. Dans le cas où, il y aurait plusieurs maxima sur la courbe de vitesses moyennes dérivée de la cinétique VMR, nous retiendrons comme *diamètre moyen de chute*, le diamètre correspondant au pic le plus haut car la vitesse de sédimentation y est maximale.

3.1.3.4 Validation du « diamètre moyen de chute »

Avant de s'intéresser aux écarts observés entre le *diamètre moyen de chute* et les diamètres moyens obtenus par les différentes méthodes (optiques et sédimentométrie) utilisées dans cette étude, nous présentons dans le *Tableau 3-4*, la généralisation aux suspensions d'alumines A et B et aux suspensions de billes de verre

Tableau 3- 4 : Diamètres moyens de chute (Turbiscan) et valeurs caractéristiques de la distribution granulométrique obtenue par granulométrie laser (modèle de G. Mie) pour différents matériaux.

	d_{Laser} (µm)						Paramètres de mesure du Turbiscan MA 2000		$d_{Turbiscan}$ (µm)					
	Modes			d_{moy}	d_{med}	d_{90-2}			Transmission			Rétrodiffusion		
	I	II	III				%m	%v	VMT	EAT	EAR	VMR	EAR	ERR
Kaolin D	**0,3**	2,5	26,1	13,9	11,2	30,4	5	1,9	0,8	1,0	0,5	5,3	1,6	1,6
Kaolin P	0,3	**6,4**	22,7	8,6	6,1	20,6	4	1,6	1,3	3,9	2,5	5	4,8	4,8
Billes de verre	-	-	**50,2**	43,5	43,0	33,4	4	1,6	6,7	-	-	4,5	-	-
Alumine A	0,2	**5,4**	17,2	7,7	5,6	7,8	4	1,6	9,1	3,5	0,5	1,8	3,3	-
Alumine B	-	**2,8**	15,6	4,8	3,3	15,1	4	1,6	0,8	-	0,2	3,4	1,9	-

Les valeurs en gras représentent les modes principaux. Les valeurs grisées montrent l'accord entre le *diamètre moyen de chute* (VMR), le mode principal (sauf pour le kaolin D). Les valeurs soulignées soulèvent un cas particulier.

des résultats présentés précédemment. Les valeurs grisées pour chaque matériau sont du même ordre de grandeur, indiquant que les *diamètres moyens de chute* obtenus à l'aide du Turbiscan correspondent bien à ceux des matériaux étudiés. Une exception existe cependant, celle des suspensions des billes de verres, dont le diamètre moyen obtenu par granulométrie laser est d'un ordre de grandeur supérieure à celui obtenu par la cinétique VMR (*Tableau 3-4*, valeurs soulignées). Lorsque nous déterminons la granulométrie des particules à l'aide de méthodes différentes, celles-ci nous donnent une information cohérente sur leurs diamètres mais des écarts peuvent être observés entre les valeurs mesurées.

Appareils	**Modèles**	**Limites de détection*** **
Turbiscan MA 2000	Réflectance diffuse (Rétrodiffusion, Transmission)	0,4-10 µm
Horiba CAPA-300	Sédimentation (Gravitation, Centrifugation)	0,04 – 300 µm
Zétasizer Nano ZS	Modèle de Stokes-Einstein (Diffusion)	0,1 – 6 µm
Granulomètre Laser LS230	Modèle de Rayleigh (Diffusion)	$\alpha < 0,3$
		$d < 0,07$ µm
	Modèle de Lorentz-Mie (Diffusion, réfraction et absorption)	$0,3 \leq \alpha \leq 30$
		$0,07 \leq d \leq 7$ µm
	Modèle de Fraunhofer (Diffraction, résolution par l'optique géométrique)	$\alpha > 30$
		$d > 7$ µm

***Limite de détection en termes de valeurs moyennes des diamètres.

Tableau 3- 5 : Limites de détection des différents modèles appliqués à cette étude.

$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$ est le paramètre de taille avec $\lambda = 0,75\mu m$.

Ces écarts sont dus à la différence des principes physiques utilisés, aux limites de détection des modèles (*Tableau 3-5*) et plus spécifiquement, pour le Turbiscan MA

2000, à la méthode de détermination et à la fraction volumique du solide dans la suspension considérée.

- Limites de détection des modèles (*Tableau 3-5*):

Le *Tableau 3-5* récapitule les limites de détection des modèles que nous avons utilisés. Le granulomètre laser LS230 (Beckmann-Coulter) de par la combinaison des modèles optiques d'analyse permet de détecter les particules ou agglomérats de taille supérieure à 40 nanomètres jusqu'au millimètre.

Le principe physique du Zétasizer nano ZS (Malvern Instruments) est limité pour sa dimension supérieure à quelques micromètres. Cet écart de limite de détection entre les deux techniques entraine des différences d'allure entre les distributions granulométriques. Ces différences sont de plus en plus marquées lorsqu'on se rapproche des valeurs limites. On peut, indifféremment, considérer les limites supérieures ou les limites inférieures pour illustrer ce propos sans que cela n'affecte les conclusions. Considérons les limites supérieures des deux techniques, le pic indiquant le mode III sur la *Figure 3-15* est inexistant si l'analyse est effectué avec le modèle de Stokes-Einstein en raison de sa position en dehors de la limite supérieure de détection de ce modèle. Le modèle de Stokes-Einstein « ne voit pas » les particules dont la taille est supérieure à 6 µm, ce qui fait que les valeurs centrales (ou de position) de sa distribution granulométrique (comme le diamètre moyen et le diamètre médian) sont plus influencées par les fines particules que lorsque l'on utilise les modèles de Lorentz-Mie et de Fraunhofer mis en œuvre dans le granulomètre LS230, *Tableau 3-3*. Une observation similaire peut-être faite lorsqu'on considère les limites inférieures des deux techniques. Par exemple, le pic indiquant le mode II sur la *Figure 3-15* est inexistant lorsque l'analyse est effectuée avec le modèle de Fraunhofer car ce mode est situé en dessous de la limite inférieure du dit modèle. Par conséquent, les valeurs centrales obtenues par ce modèle sont influencées par les dimensions de grosses particules. La limite de détection des différents modèles sont ainsi à l'origine, d'une partie des écarts observés entre les « diamètres » du même matériau obtenus par des techniques différentes.

- Influence de la procédure d'analyse et de la fraction volumique

Les sources d'erreurs dues à la procédure et à la fraction volumique sont spécifiques au Turbiscan MA 2000. Néanmoins, elles peuvent être considérablement limitées comme

nous allons le voir dans ce qui suit. Le choix de la pente sécante comme estimateur de la vitesse à partir de la quelle les diamètres moyen de chute sont déterminés, constitue une limite, notamment lorsque l'échantillon comporte des particules trop grosses qui sédimentent vite, ou lorsque l'échantillon comporte des particules très fines qui sédimentent lentement. En effet, la valeur de la pente sécante est forte si l'expérience de sédimentation dure par exemple 5 minutes alors qu'elle sera d'une amplitude faible si cette durée de sédimentation est prolongée de 15 minutes. La pente sécante sera d'autant plus faible que cette durée de sédimentation est longue et d'autant plus grande que la durée de sédimentation est courte, *Tableau 3-6*, d'où la nécessité de définir les durées d'analyse identiques pour tous les échantillons afin d'obtenir des résultats comparatifs.

	VMR		**EAR**	
Durée de sédimentation (min) / **Matériaux**	5	15	5	15
Billes de verre	0,6	0,04	0,02	0,02
Kaolin P	0,6	0,5	0,1	0,1
Kaolin D	0,3	0,2	0,02	0,01
Alumine A	4,7	0,8	0,5	0,1
Alumine B	0,6	0,5	0,2	0,2

Tableau 3- 6 : Valeurs des pentes sécantes des cinétiques VMR et EAR (en mm/min) pour différentes suspensions aqueuses à la fraction volumique de 1,6%, VMR = Valeur Moyenne en Rétrodiffusion, EAR = Épaisseur Absolue en rétrodiffusion

Les valeurs des pentes de la cinétique EAR sont sensiblement identiques quelque soit la durée de la sédimentation choisie (5 ou 15 minutes), *Tableau 3-6*. La Cinétique EAR se révèle donc peu sensible aux durées d'expérience de sédimentation choisies. Cependant, elle est peu discriminante par rapport aux différents échantillons, ce qui fait qu'on préférera la cinétique VMR, plus sensible à la durée de sédimentation mais discriminante lorsque la durée de sédimentation est de 15 min ; ce qui est bien en accord avec les résultats mis en évidence dans le *Tableau 3-2* comparé au *Tableau 3-3* et au *Tableau 3-5*. Si l'on fait varier la fraction volumique de la suspension de kaolin D de 1,2 %v à 0,8 %v ou à 3,6 %v, on obtient indifféremment, un *diamètre moyen de chute* de 4,7 µm, ce qui est bien en accord avec le diamètre moyen de 4,6 µm obtenu par

sédimentométrie Horiba. Le Turbiscan MA 2000 n'est pas un granulomètre mais il permet d'accéder à des *diamètres moyens de chute* des particules et d'agglomérats dans les suspensions concentrées à travers la cinétique VMR.

En somme, il a été établi tout au long de cette *section 3.1.3* que la cinétique des Valeurs Moyennes en Rétrodiffusion (VMR) permet de quantifier la vitesse de sédimentation des particules à partir de laquelle le *diamètre moyen de chute* peut être déterminé selon différents modèles de sédimentation.

Dans la suite de ce chapitre, nous déterminons la distance Δh parcourue en un intervalle de temps Δt par les particules en sédimentation, puis nous utilisons la cinétique VMR pour déterminer le taux de réflectance correspondant. Nous montrons que l'on peut obtenir une distribution granulométrique apparente des particules en suspension à partir de ces données.

3.2 Distribution granulométrique apparente

Dans cette section, le principe de la sédimentation qui a été décrit dans la *section 1.2.2* est utilisé pour l'analyse granulométrique. Ce principe repose sur le fait que les particules de différentes tailles ont des vitesses de sédimentation différentes dans un liquide au repos. Dans ce qui suit, l'accent est mis sur les méthodes incrémentales d'analyse dans le cadre de la technique des suspensions homogènes pour la détermination des courbes granulométriques. La procédure est décrite ci-dessous.

3.2.1 Procédure

Considérons un profil de rétrodiffusion d'une suspension de kaolin P de fraction volumique 1,5% en mode de sédimentation en masse. Pour établir la distribution granulométrique apparente, il est nécessaire de relever les données de sédimentation comme cela est indiqué sur la *Figure 3-16*. Les différentes étapes de calculs sont regroupées dans le *Tableau 3-7*. On dispose :

- D'une vitesse en divisant les hauteurs parcourues par le front de sédimentation par les temps correspondant, d'où l'on extrait un *diamètre moyen apparent de chute* par durée de scan.

- D'une fraction volumique due au fait de la relation 3.1.

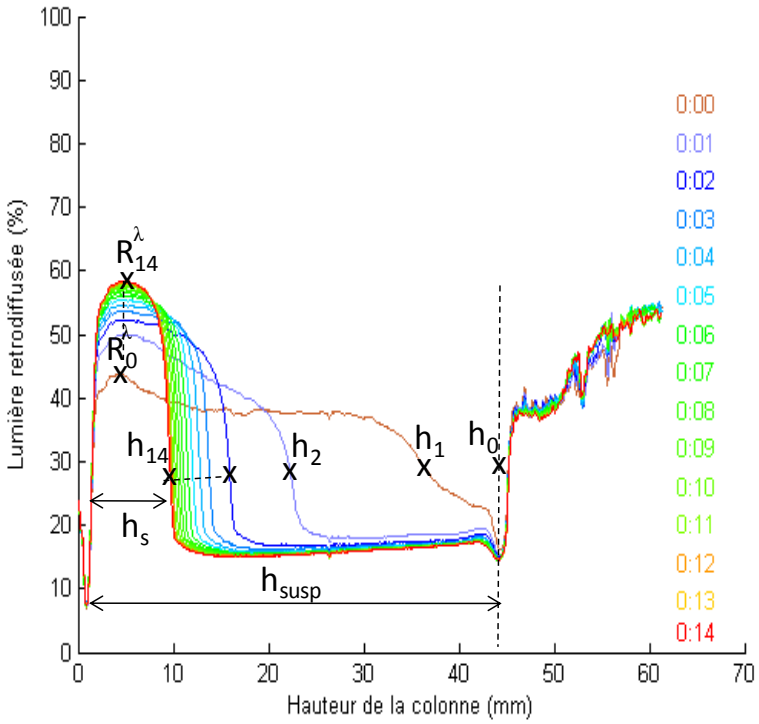


Figure 3- 16 : Profils de rétrodiffusion du kaolin P 1,15 %v. Les points dont les données doivent être relevées (soit à la main soit à l'aide du logiciel Turbisoft) sont repérés.

Les points h_0, …, h_{14} sont choisis de sorte qu'ils correspondent aux points d'inflexion du front de sédimentation représentant l'interface supérieure. La hauteur h_s est la hauteur terminale du sédiment. Les points R^{λ}_{0}, …, R^{λ}_{14} désignent les pics de réflectance du sédiment. Lorsque l'on représente la variation du flux de lumière retrodiffusée ΔR^{λ} en fonction des *diamètres moyens apparents de chute*, on obtient une distribution granulométrique que nous allons appeler *distribution granulométrique apparente* pour la distinguer de celles obtenues à partir des techniques conventionnelles.

Temps (min)	**VMR** R^{λ} **(%)**	R^{λ} **(%) décroissant**	ΔR^{λ} **(%)**	**Δh (mm)**	**Vitesse (µm/s)**	**Fraction volumique effective (%v)**	**Diamètre moyen de chute (µm)**
t_1	R_1^{λ}	$(R_0^{\lambda}/R_0^{\lambda})*100$	$[(R_0^{\lambda}/R_0^{\lambda})*100]-[(R_0^{\lambda}/R_0^{\lambda})*100]$	$h_0 - h_1$	$(h_0 - h_1)/t_1$	$R^{\lambda}/[(h_0-h_1)/t_1]$	Application de différents modèles de vitesse de sédimentation selon la fraction volumique en solide
t_2	R_2^{λ}	$(R_0^{\lambda}/R_1^{\lambda})*100$	$[(R_0^{\lambda}/R_0^{\lambda})*100]-[(R_0^{\lambda}/R_1^{\lambda})*100]$	$h_0 - h_2$	$(h_0 - h_2)/t_2$	$R^{\lambda}/[(h_0-h_2)/t_2]$	
t_3	R_3^{λ}	$(R_0^{\lambda}/R_2^{\lambda})*100$	$[(R_0^{\lambda}/R_0^{\lambda})*100]-[(R_0^{\lambda}/R_2^{\lambda})*100]$	$h_0 - h_3$	$(h_0 - h_3)/t_2$	$R^{\lambda}/[(h_0-h_3)/t_3]$	
…	…	…	…	…	…	…	

Tableau 3- 7 : Relevé des données pour l'analyse granulométrique (en gras) et les différentes étapes de calcul. Δh est la distance qui sépare le front de sédimentation à t = 0 des fronts aux instants t. ΔR^{λ} est la variation correspondante du flux de lumière rétrodiffusée.

La *distribution granulométrique apparente* peut être déterminée aisément pour les suspensions dont les particules sédimentent en masse et par compression (*Tableau 3-7*). Pour les suspensions diluées dont les particules sédimentent individuellement, le profil ne sera pas le même que celui décrit sur la *Figure 3-16*. Leur profil est caractérisé par l'absence de front net de sédimentation, donc par l'absence d'une interface supérieure sur le profil de rétrodiffusion. Dans ce cas, la procédure doit être adaptée en considérant l'interface inférieure s'il en existe une. Le modèle à appliquer pour la détermination des diamètres sera donc celui décrit par la relation 1.27 rappelée ci-dessous :

$$V^*(\phi, d) = \frac{V(\phi, d)\frac{\phi}{\phi^*}}{(1-\frac{\phi}{\phi^*})} \qquad 1.27$$

où ϕ^* est la fraction volumique des particules dans le sédiment.

Si aucune interface n'est observée, alors l'établissement de la *distribution granulométrique apparente* ne peut être envisagé. C'est le cas de certaines suspensions très diluées qui sédimentent en mode individuel et de la quasi-totalité des suspensions qui sédimentent en mode hétérogène (comme les pâtes).

3.2.1.1 Application de la procédure : suspensions de billes de verre, de kaolins P et D, et d'alumines A et B.

L'usage de la procédure décrite précédemment a permis d'établir la distribution granulométrique apparente des suspensions de bille de verre, de kaolins P et D, d'alumines A et B sous différentes conditions analytiques. Différentes fractions volumiques du solide et différents milieux liquides ont été considérés pour chaque matériau. Nous avons utilisé exceptionnellement le glycol comme milieu liquide pour les particules de billes de verre, compte tenu de leur diamètre moyen (43,5 µm) relativement élevé par rapport à la fréquence des scans (1 scan par 1 min 20 s) du Turbiscan MA 2000 et à la longueur de la colonne de sédimentation. En effet, le glycol plus visqueux que l'eau, permet de ralentir la vitesse des billes de verre, afin que leur migration soit observée pendant l'expérience de sédimentation. La comparaison de la *distribution granulométrique apparente* obtenue pour chaque matériau a été faite avec

la distribution granulométrique obtenue au granulomètre laser LS230. Les différents résultats sont présentés sur les *Figures 3.17* à *3.21*.

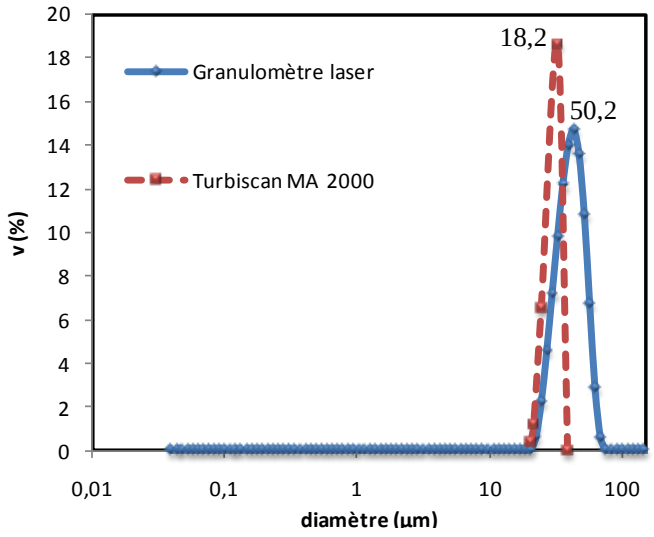


Figure 3- 17 : Suspensions de billes de verre 0-50 µm (Turbiscan MA 2000 : 1,5%v, Granulomètre laser : 0,02%v, milieu liquide : glycol).

La *Figure 3.17* représente la distribution granulométrique d'une suspension de billes de verre acquise par deux techniques : la granulométrie laser LS230 et le Turbiscan MA 2000. La *distribution granulométrique apparente* est monomodale. L'étalement granulaire et la population modale sont de dimensions plus petites que leurs équivalents obtenues par granulométrie laser (Turbiscan : d_{90-2} = 41 µm, mode = 18,8 µm ; Granulomètre laser LS230 : d_{90-2} = 55,7 µm, mode = 50,2 µm). Cet écart pourrait être dû à la durée minimum du scan du Turbiscan MA 2000 trop importante (1 minute), qui fait que les plus grosses particules ont eu le temps de sédimenter avant que l'acquisition n'ait démarrée. Une durée de scan de 30 secondes pourrait ajuster les deux courbes granulométriques. Le même résultat pourrait être obtenu en utilisant un liquide plus dense que le glycol (densité : 1,1135 $g.cm^{-3}$ à 20°C), qui aurait pour effet de ralentir la sédimentation des grosses particules.

La *Figure 3-18* présente une distribution granulométrique avec 3 modes (granulomètre laser LS 230) et une distribution granulométrique apparente avec un mode (Turbiscan MA 2000) pour les suspensions de kaolin P de 1,5% et de 3,5%. Le milieu dispersant, l'eau déminéralisée, est le même dans les deux cas. D'une part, l'amplitude du pic de *granulométrie apparente* diminue lorsque la fraction volumique augmente. D'autre part,

l'étalement granulaire de la *distribution apparente* est plus petit que celle de la distribution granulométrique obtenue par granulométrie laser. Concernant l'étalement granulaire et le nombre de modes observés, le même constat peut être fait pour le kaolin D, l'alumine A et l'alumine B dont nous allons présenter les courbes sur les *figures 3.19 à 3.21*. Cet effet semble donc être général et lié à la procédure mise en place. Il s'explique en prenant en considération la limite de détection assez restreinte d'un point de vue pratique du Turbiscan MA 2000, même si une limite théorique de détection s'étalant sur deux décades est possible.

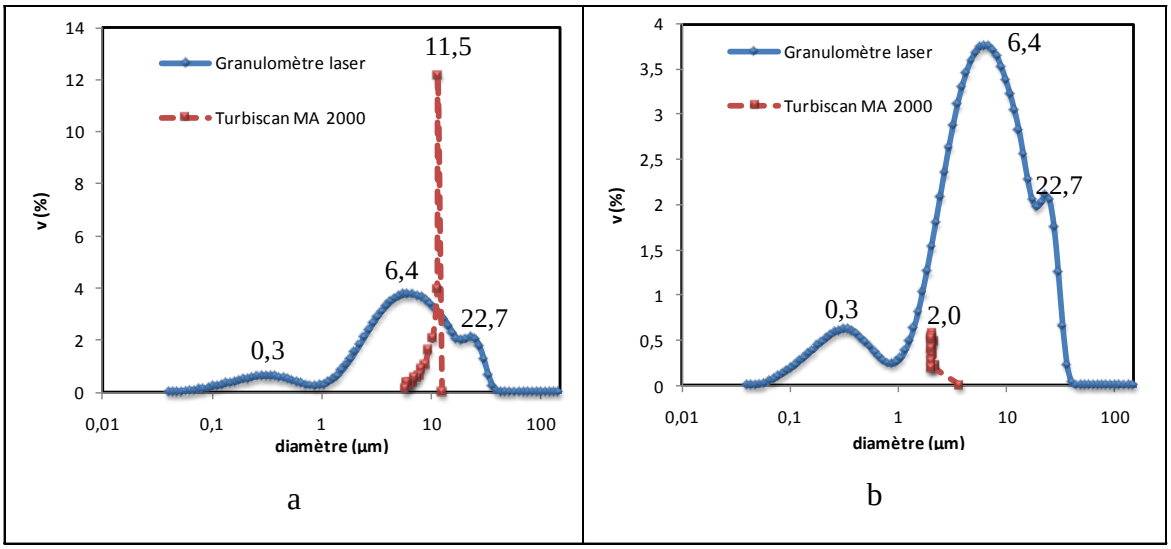


Figure 3- 18 : Suspensions de kaolin P (Granulomètre laser : 0,02 %v, a) Turbiscan MA 2000 : 1,5 %v ; b) Turbiscan MA 2000 : 3,5 %v, milieu liquide : eau déminéralisée).

Quant à l'amplitude des pics des distributions apparentes, le fait qu'elle diminue avec l'accroissement de la fraction volumique est due au fait que la différence de réflectance ΔR^{λ} correspondant à une durée Δt s'affaiblie au fur et à mesure que la fraction volumique en solide augmente dans le sédiment. L'affaiblissement de la variation de la réflectance ΔR^{λ} ($[R_{14}^{\lambda} - R_{13}^{\lambda}]$ de la *Figure 3-16* par exemple) pour les suspensions de fraction volumique élevée représente le fait que le sédiment n'évolue quasiment plus.

Ces résultats montrent que la distribution granulométrique des suspensions concentrées monodisperses, et très peu cohésives, peut être établie sans avoir recours à la dilution de la suspension *Figures 3-17* si toutes fois on choisit un milieu porteur de densité adaptée. Pour les suspensions polydisperses multimodales, l'analyse granulométrique permet de voir le mode qui influent le plus sur le comportement à la sédimentation de la

suspension *Figures 3-18 à 3-21*. En outre, ces résultats indiquent que la fraction volumique du solide influe sur l'amplitude des pics de la *distribution granulométrique apparente*. Si la suspension est telle que les particules puissent sédimenter en masse ou en compression, l'amplitude de la distribution granulométrique apparente aura une valeur élevée. Si au contraire, la fraction volumique du solide est faible (sédimentation individuelle) ou trop élevée (sédimentation hétérogène), le sédiment se forme lentement, ce qui implique une faible amplitude du pic de distribution granulométrique apparente.

D'un point de vue du choix du milieu dispersant, la variation de la concentration de l'additif KCl ou du pH par exemple influe sur la distribution granulométrique des particules minérale en suspension. Nous allons mettre à profit, la procédure établie pour la *distribution granulométrique apparente*, pour montrer qu'elle est sensible à la variation des dimensions des particules en suspension.

On remarque sur les *figures 3.19 à 3.21* que :

- l'ajout de 0,8 M de KCl à une suspension de kaolin D de 7,9 %v entraine la dispersion des particules (*Figure 3-19*),
- la variation de pH de 8,40 à 13,50 d'une suspension d'alumine A 1,50 %v entraine la dispersion des particules (*Figure 3-20*),
- l'ajout de 0,8 M de KCl à une suspension d'alumine B de 1,5 %v entraine l'agglomération des particules (*Figure 3-21*).

Ces phénomènes de dispersion et d'agglomération des particules dans les suspensions concentrées ne sont que rarement suivis par des méthodes de granulométrie (techniques acoustiques, technique de diffusion de la lumière pour les suspensions concentrées : MS-DWS[6] (Multi Speckle-Diffusing Wave Spectroscopy), SLT (Steady Light Transport [PARKER *et al.*, 2007]), d'où l'intérêt de la procédure établie.

On note enfin une légère inclinaison vers la droite du pic de la *distribution granulométrique apparente* sur la *Figure 3-20a*. Cette inclinaison indique la présence de grosses particules qui auraient sédimentées dès la première minute au fond du tube. Plus leur nombre est grand par rapport aux autres particules en présence, plus la

[6] Technologie développée par la société FORMULACTION (www.formulaction.com/technology_dws.html, 03/06/2010)

dissymétrie est prononcée. Ceci montre ainsi l'impact de la procédure de détermination des courbes *granulométriques apparentes* sur la forme de la distribution.

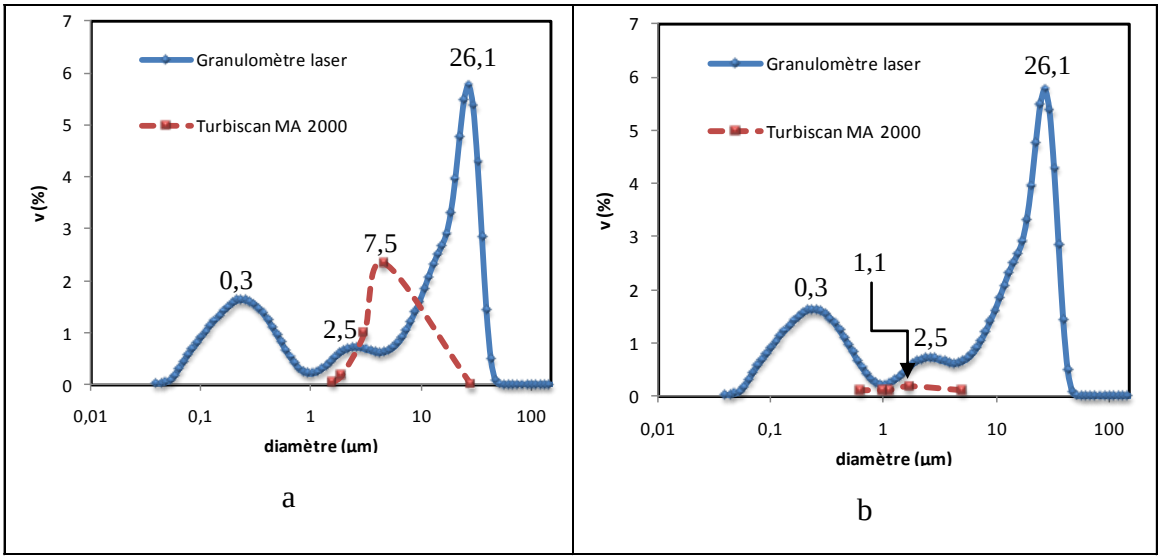


Figure 3- 19 : Suspensions de kaolin D : Granulomètre laser : 0,02 %v ; Turbiscan MA 2000 : 7,9 %v ; -a- Sans KCl ; -b- [KCl] = 0,8M

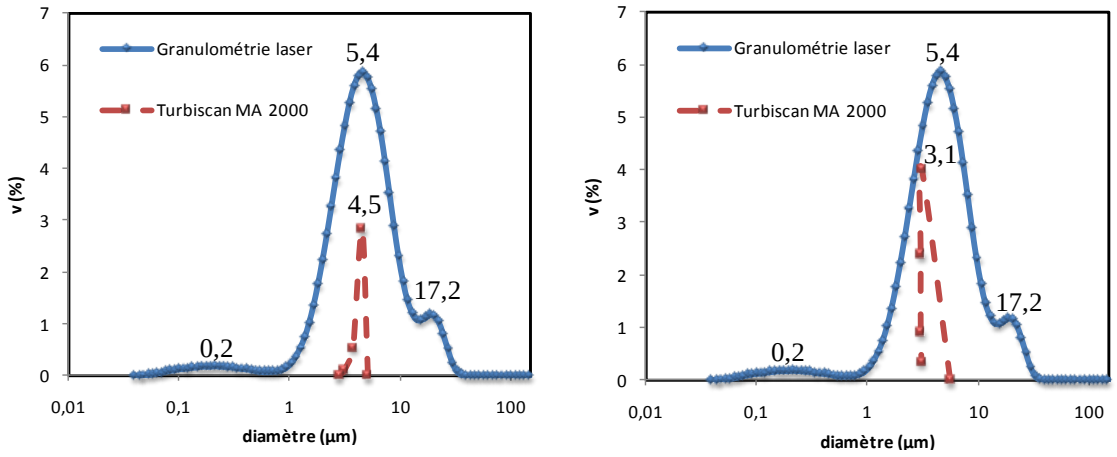


Figure 3- 20 : Suspensions d'alumine A (Turbiscan MA 2000 : 1,5%v, Granulométrie laser : 0,02%v) -a- pH = 8,40 ; -b- pH = 13,50

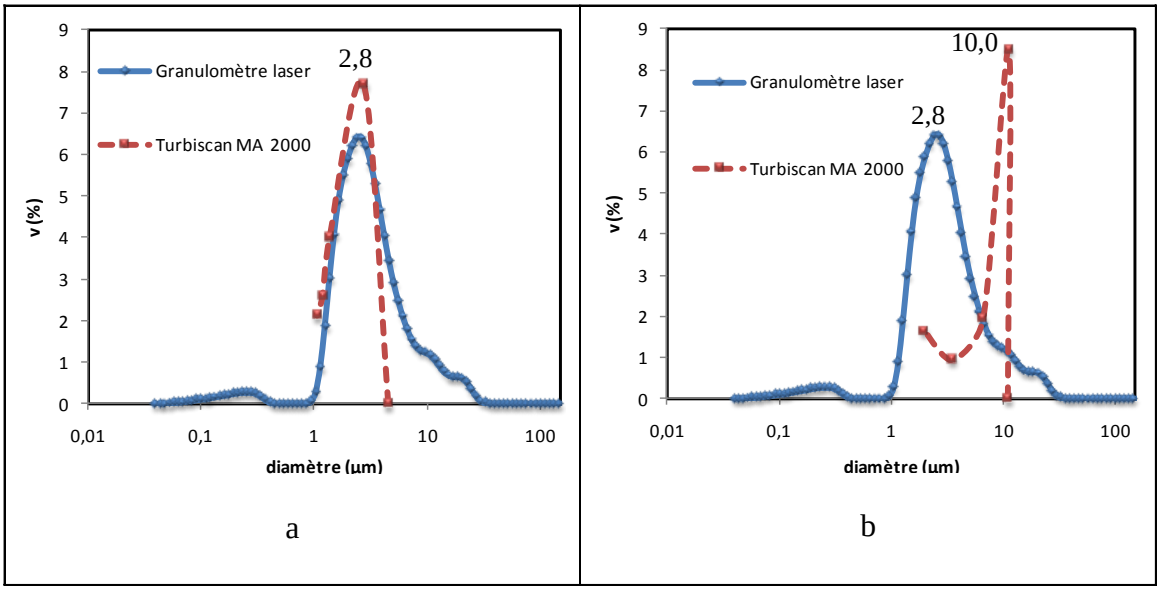


Figure 3- 21 : Suspensions d'alumine B (Turbiscan MA 2000 : 1,5%v, Granulomètre laser : 0,02%v) ; -a- Sans KCl ; -b- [KCl] = 0,8M.

3.2.1.2 « Distribution granulométrique apparente » et mobilité électrophorétique de la suspension

Dans cette section, nous appliquons la procédure de détermination de la distribution granulométrique apparente aux suspensions concentrées afin de valider la démarche par rapport aux mesures de mobilités électrophorétiques. Le but est de montrer :

- qu'il y a un bon accord entre les valeurs des mobilités électrophorétiques des suspensions et leurs *distributions granulométriques apparentes* ;
- que la procédure de détermination des *distributions granulométriques apparentes* établie est sensible aux variations de conditions expérimentales telles que la variation de pH ou de la concentration en électrolytes.

Contrairement à la section précédente, où nous présentons les abscisses des distributions granulométriques en échelle logarithmique car celles-ci pourraient s'étendre sur 5 décades, nous présentons tous nos résultats en échelle linéaire. En effet, les limites théoriques de détection du Turbiscan MA 2000 s'étendent sur 2 décades seulement, ce qui fait qu'il n'est pas nécessaire de recourir à une échelle logarithmique. Nous avons jusque là présenté l'axe des ordonnées en %v. Étant donnée la proportionnalité entre la fraction volumique %v et la variation de réflectance ΔR^{λ} nous considérons, pour des

raisons pratiques, les valeurs de ΔR^{λ} comme valeurs de l'axe des ordonnées dans cette section. Pour simplifier, ΔR^{λ} sera notée par la suite ΔR, sans l'exposant λ.

a) Évolution de la granulométrie de la suspension de 3,1 %v de Kaolin D en fonction de la concentration du KCl

Il convient tout d'abord de regarder l'évolution de la charge de surface des particules car la granulométrie est fortement corréler à cette dernière. La *Figure 3-22* représente l'évolution de la mobilité électrophorétique des particules de suspensions de kaolin D en fonction de la concentration de KCl. Pour la suspension « sans KCl ajouté », la valeur de la mobilité électrophorétique est de l'ordre de -3,8 µm.cm/V.s. Lorsque l'on ajoute du KCl, la mobilité électrophorétique augmente et atteint un plateau qui se situe autour de -1,5 µm.cm/V.s, avant de prendre une allure décroissante à partir de 1M KCl. La diminution de la valeur absolue de la mobilité électrophorétique indique une agglomération des particules dans la suspension comme cela est globalement montré par la dynamique des distributions granulométriques apparentes présentées sur la *Figure 3-23*. La population modale de la distribution granulométrique apparente de la suspension « sans KCl ajouté » est centrée sur la valeur de 4,8 µm alors que toutes les autres suspensions « avec KCl ajouté » présentent bien des dimensions supérieures et des variations plutôt en accord avec les phénomènes d'agglomération mis en évidence par les mesures des mobilités électrophorétiques.

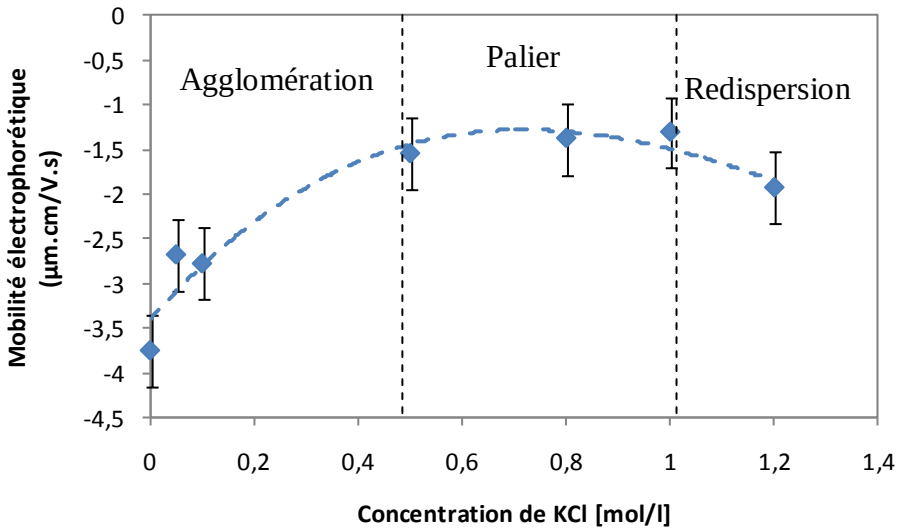


Figure 3- 22 : Évolution de la mobilité électrophorétique des suspensions de kaolin D en fonction de la concentration de KCl

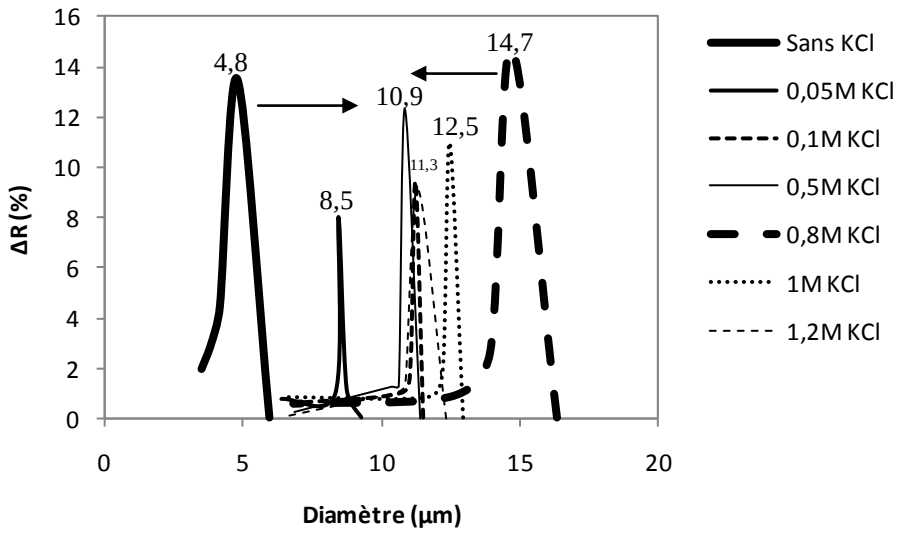


Figure 3- 23 : Évolution de la granulométrie des particules de kaolin D dans une suspension de 3,1%v en fonction de la concentration de KCl.

b) Évolution de la granulométrie de la suspension 3,1 %v d'alumine B en fonction de la concentration de KCl

De même que le matériau précédent, la mobilité électrophorétique et les *distributions granulométriques apparentes* des suspensions d'alumine B à diverses concentrations de KCl ont été établies, *Figure 3-24* et *3-25*. Comme le prévoit la courbe des mobilités de la *Figure 3-24*, l'ajout de l'électrolyte KCl favorise l'agglomération des particules. Ce phénomène est également mis en évidence par les *distributions granulométriques apparentes* de la *Figure 3-25*, avec cependant une légère redispersion pour des concentrations en KCl supérieures à 1 mol/l. Cette dernière peut être remarquée sur la *figure 3-25*, ainsi que le palier « isoélectrique » pour des concentrations en KCl comprises entre 0,1 et 1 mol/l.

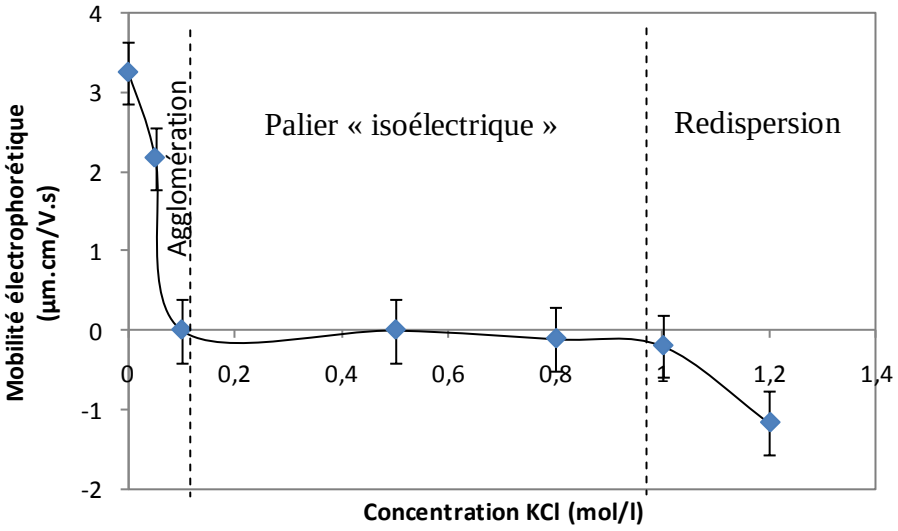


Figure 3- 24 : Évolution de la mobilité électrophorétique des suspensions d'alumine B en fonction de la concentration de KCl

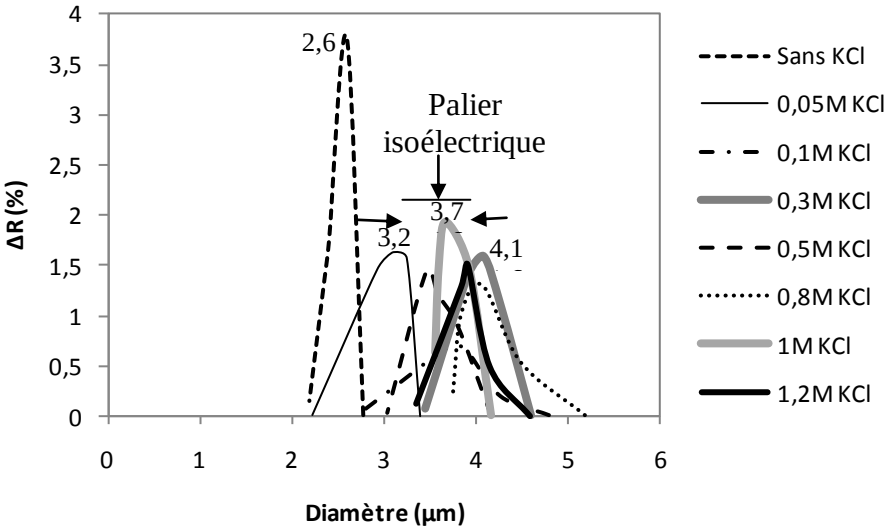


Figure 3- 25 : Évolution de la granulométrie des particules de suspensions d'alumine B (3,1 %v) en fonction de la concentration de KCl.

c) Evolution de la granulométrie de la suspension 3,1%v d'alumine A en fonction du pH

Nous présentons sur les *Figures 3-26* et *3-27*, les courbes représentant l'évolution de la mobilité électrophorétique et les *distributions granulométriques apparentes* des suspensions d'Alumine A. On remarque sur la *Figure 3-26* que la courbe de mobilité électrophorétique est symétrique par rapport au PIE. Le PIE, (Point Iso-Electrique), correspond au pH où la mobilité électrophorétique des particules est nulle.

Cependant, le point mesuré à un pH = 8,5 correspondant à un échantillon d'alumine dans de l'eau déminéralisée, présente une valeur absolue de la mobilité électrophorétique particulièrement élevée, laissant supposer l'existence de deux (2) PIE, ce qui ne devrait pas être le cas pour l'alumine A [CRUZ *et al.*, 2005]. La surface des particules est chargée négativement aux pH > PIE (milieu basique) et positivement aux pH < PIE mais l'amplitude des forces répulsives entre les particules reste la même dans l'un ou l'autre des cas. La mobilité électrophorétique des particules d'alumine A tend vers zéro au voisinage d'un pH de 9 (valeur du PIE). Le PIE des suspensions d'alumine est donc égale à 9. Initialement, la suspension d'alumine A, a un pH = 8,5 dans de l'eau déminéralisée. Que ce soit pour les suspensions en milieux acides (ajout de HCl) ou basique (ajout de KOH), les valeurs absolues des mobilités électrophorétiques sont globalement élevées, donc les suspensions sont dispersées. Ce comportement est notable sur les *distributions granulométriques apparentes* de la *Figure 3-27* où on voit clairement que seule la courbe à pH = 9,9 (PIE) présente un mode (mode = 17,0 µm) correspondant à un diamètre supérieur à l'ensemble des autres (2,4 µm < mode < 3,8 µm), y compris la courbe à pH = 8,5 (cohérente par rapport à la valeur de la mobilité électrophorétique trouvée).

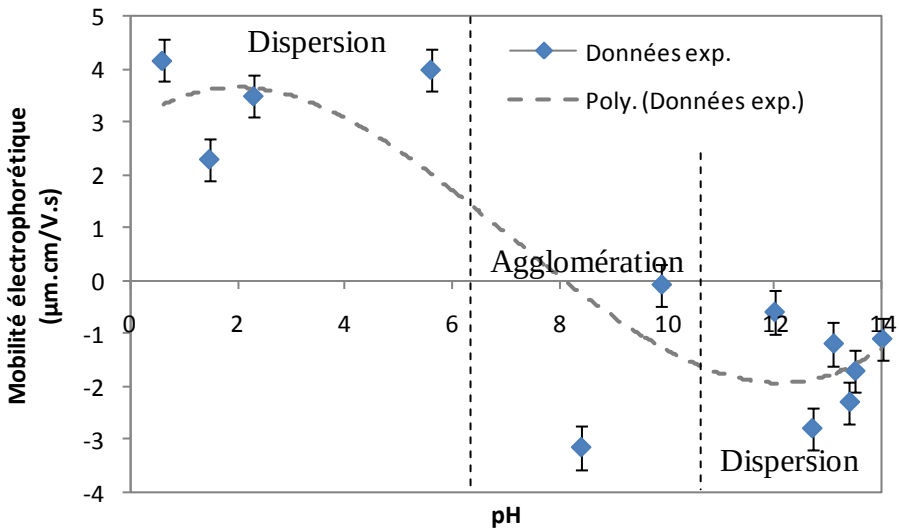


Figure 3- 26 : Évolution de la mobilité électrophorétique d'une suspension d'Alumine A en fonction du pH.

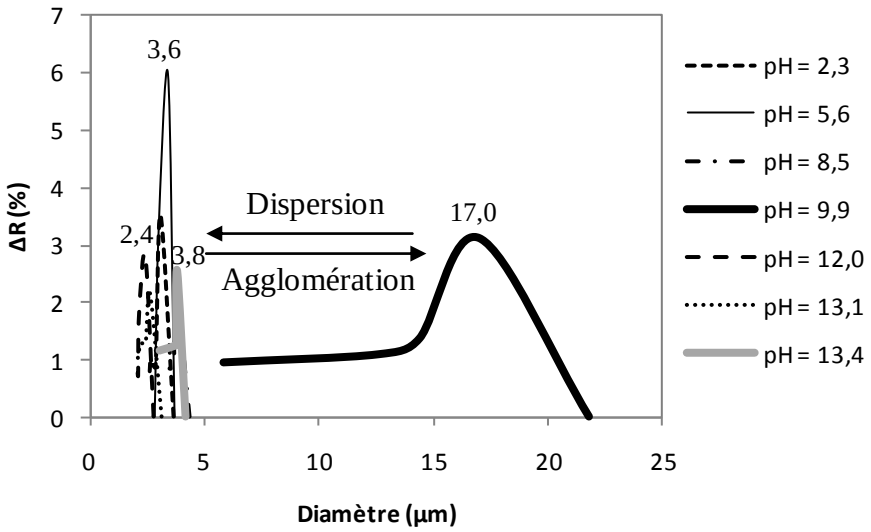


Figure 3- 27 : Évolution de la granulométrie des particules de suspensions d'alumine A de 3,1%v en fonction du pH

3.3 Conclusion

Une procédure analytique développée à l'aide du Turbiscan MA 2000 pour l'établissement de la *distribution granulométrique apparente* a été mise en place pour l'analyse des suspensions concentrées plus ou moins agglomérées. Elle permet de mettre en évidence et de quantifier les phénomènes d'agglomération ou de dispersion, induits par des variations du pH ou de concentration en sel, sans avoir recours à leur dilution. La *distribution granulométrique apparente* obtenue est très souvent monomodale quelque soit le matériau analysé. Elle indique le mode qui influe principalement sur la sédimentation. Pour un matériau multimodal, le mode apparent obtenu est proche de la moyenne ou du mode le plus influent. Ces résultats sont cohérents avec la variation de la mobilité électrophorétique de ces milieux. En fin, à l'exception de la sélection de la zone de mesure sur les profils, la procédure établie peut-être entièrement automatisée. L'accès à la vitesse de sédimentation des particules et à leur distribution granulométrique dans divers milieux permet d'évaluer la structure des agglomérats et de la suspension à travers leurs dimensions fractales respectives. Nous présenterons, ce dernier aspect expérimental de notre étude, dans le chapitre 4.

3.4 Références bibliographiques du chapitre 3

[BLAZY *et al.*, 1999] Blazy P., JDID E-A., Bersillon J-L. *" Décantation. Aspects théoriques "* Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, Réf. J3450, 1999.

[CRUZ *et al.*, 2005] Cruz R. C. D., Reinshagen J., Oberacker R., Segadães A. M., Hoffmann M. J. *" Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions "* Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 286, pp. 579-588, 2005.

[MILLS et SNABRE, 1994] Mills P., Snabre P. *" Settling of suspension of hard spheres "* Europhys. Lett. Vol. 25(9), pp. 651-656, 1994.

[VALVERDE *et al.*, 2001] Valverde J. M., Quintanilla M.A.S., Castellanos A., Mills P. *" The settling of the fine cohesive powder "* Europhysics Letters, Vol. 54, pp. 329-354, 2001.

[PARKER *et al.*, 2007] Parker A., Baravian C., Caton F., Dilletand, J., Mougel J. *" Fast optical sizing without dilution "* Food Hydrocolloids, Vol. 21 (5-6), pp. 831-837, 2006.

4. Étude de l'agglomération et de la dispersion dans les suspensions aqueuses

4.1 Introduction

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à la manière dont les particules minérales, par exemple celles d'alumine, choisies pour leurs propriétés cohésives, se structurent dans une suspension aqueuse en présence d'électrolytes ou lorsque le pH varie. Cette structuration est déterminée à travers la dimension fractale à deux échelles différentes. La première échelle se situe au niveau des agglomérats, c'est l'échelle mésoscopique. La détermination de la dimension fractale à cette échelle permet de caractériser l'organisation des particules primaires dans les agglomérats. La seconde échelle concerne la suspension, c'est l'échelle macroscopique. A cette échelle, la dimension fractale permet de caractériser la manière dont les agglomérats se structurent dans une suspension. Nous appellerons par la suite $\mathcal{D}_{susp}$, la dimension fractale de la suspension et $\mathcal{D}_{n\ (n\ =\ 1\ à\ N)}$ la dimension fractale de l'agglomérat où *n* désigne l'échelle structurale des particules primaires, ces dernières pouvant se structurer, dans certains cas, sur au moins deux échelles dans un agglomérat [WU, 2002]. En particulier, nous nous limiterons au cas où n est constant (invariance d'échelle structurale) et nous appellerons la dimension fractale correspondante $\mathcal{D}_a$, l'indice a se référant à l'agglomérat.

Ce chapitre est reparti en trois sections.

La première section s'intéresse aux caractéristiques à l'échelle mésoscopique et porte sur la détermination de la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ de l'agglomérat. Pour cela, une approche numérique d'optimisation des courbes de vitesse de sédimentation est envisagée.

Dans la deuxième section, une approche expérimentale est mise en place pour la détermination de la dimension fractale aux échelles mésoscopique $\mathcal{D}_a$ et macroscopique $\mathcal{D}_{susp}$. Les développements théoriques des modèles permettant de déterminer $\mathcal{D}_a$ et $\mathcal{D}_{susp}$ y sont explicités. Les modèles et les procédures expérimentales développées sont

validés par leur application sur un exemple de matériau : l'alumine A, qui est un matériau cohésif.

La troisième section de ce chapitre va consister à corréler les dimensions fractales $\mathcal{D}_{susp}$ et $\mathcal{D}_a$ à la mobilité électrophorétique des suspensions, comme cela a été fait dans le chapitre 3 pour les distributions granulométriques.

4.2 Détermination des caractéristiques granulaires (N, R) et de la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ des agglomérats par une approche numérique

L'approche de détermination des caractéristiques des agglomérats et de leur dimension fractale qui est présentée ci-dessous consiste en l'optimisation non linéaire (cf. 4.2.2) des vitesses de sédimentation de particules cohésives. Les caractéristiques recherchées sont le nombre moyen N de particules primaires dans un agglomérat et le rayon R de l'agglomérat. Ces dernières permettent l'accès à la dimension fractale par la relation de Dobbins et Mégaridis [DOBBINS et MEGARIDIS, 1991] que nous rappellerons dans la section 4.2.3. L'optimisation est faite à partir de modèles de vitesses de sédimentation de particules cohésives décrits dans les sections 1.2.3 à 1.2.5. Nous rappellerons au fur et à mesure de leur utilisation, les équations des modèles impliqués. La tâche d'optimisation est divisée en deux étapes :

1. La première étape consiste à évaluer le paramètre k du modèle représenté par l'équation 1.33 rappelé ci-dessous, et de s'assurer que l'écoulement est laminaire en déterminant le nombre de Reynolds.

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a} = \frac{1-\phi}{1+\frac{k\phi_{ef}}{(1-\phi_{ef})^3}} \qquad 1.33$$

où :

- v_p est la vitesse de sédimentation d'une particule,

- v_a la vitesse de sédimentation de l'agglomérat isolé,
- ϕ et ϕ_{ef} sont respectivement les fractions volumiques du solide dans les suspensions non agglomérées et agglomérées.

Le paramètre *k* de ce modèle indique l'amplitude de la dispersion angulaire des lignes hydrodynamiques qui se forment autour de la particule au cours de la sédimentation [MILLS et SNABRE, 1994]. Sa valeur est caractéristique pour chaque type de particule et doit être renseignée pour l'évaluation des paramètres *N* et *R* qui vont permettre la détermination de la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ des agglomérats. De même que le paramètre *k*, le nombre de Reynolds Re doit être évalué et doit satisfaire à la condition d'écoulement laminaire pour que les modèles de vitesse sédimentation choisis puissent être applicables.

2. La seconde étape consiste à évaluer les paramètres *N* et *R* qui ajuste le mieux les données expérimentales. Cette évaluation sera suivie par la déduction de la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ à travers la relation de Dobbins et Mégaridis [DOBBINS et MEGARIDIS, 1991].

4.2.1 Le paramètre *k*

Le paramètre *k* est le paramètre libre du modèle de vitesse de sédimentation des suspensions concentrées exprimé par l'équation 1.33. Ce paramètre peut être déterminé en faisant une approximation linéaire de l'équation 1.33. Cette approximation linéaire au premier ordre est de la forme :

$$\frac{v_p}{v_a} = 1 - k\phi_{ef} \qquad 4.1$$

Elle n'est valable que pour les fractions volumiques en solide très faible. Pour une suspension de fraction volumique effective $\phi_{ef} = 1\%v$, on détermine v_p à partir de la cinétique des Valeurs Moyennes en Rétrodiffusion VMR. Il est également possible de déterminer v_a qui correspond à la vitesse de l'agglomérat lorsque la fraction volumique en solide tend vers zéro. En pratique, v_a est déterminée par extrapolation linéaire des courbes de vitesses de sédimentation des suspensions agglomérées à $\phi_{ef} = 0$. Ainsi, en

utilisant l'équation 4.1, les valeurs de *k* pour différentes suspensions à 1 %v ont pu être calculées. Elles sont regroupées dans le *Tableau 4-1*. La valeur de 1 %v a été choisie en prenant en considération les caractéristiques granulaires des matériaux étudiés. Elle garantie l'établissement des conditions de suspensions diluées.

	Billes de verres	Kaolin D	Kaolin P	Alumine A	Alumine B
Paramètre k	26	58	24	32	80

Tableau 4- 1 : Paramètre k correspondant à la sédimentation de différents matériaux

En particulier, les valeurs du paramètre k sont d'un ordre de grandeur supérieur à celle de 4,6 obtenue pour les billes de verre de rayon $r = 350\,\mu m$ [HANRATTY et BANDUKWALA, 1957]. Elles sont également d'un ordre de grandeur plus grand que la valeur de 5,4 obtenue pour les sphères dures de polystyrènes $r = 1{,}5\,\mu m$ dans une solution de $10^{-3} M$ NaCl [BUSCALL, 1982]. Cela suggère que les matériaux étudiés sont assujettis aux interactions hydrodynamiques d'un ordre de grandeur plus importante avec un maximum pour les particules d'alumine B. Les interactions hydrodynamiques importantes peuvent être liées à la structure des agglomérats. La structure des agglomérats d'alumine B serait donc beaucoup plus perméable. La morphologie des agglomérats pourrait être également à l'origine des valeurs élevées du paramètre *k* dans un écoulement laminaire. En effet, la faible sphéricité des agglomérats amplifie la dispersion angulaire des lignes hydrodynamiques autour d'eux par rapport à la direction de sédimentation et par conséquent contribue à accroître k.

En considérant le diamètre moyen des particules obtenu en milieu aqueux par granulométrie laser, les valeurs du nombre de Reynolds Re calculées à partir de l'équation 1.42 donnée dans le chapitre 1 et rappelée ci-dessous, sont comprises entre $8{,}10^{-4}$ et $3{,}10^{-3}$. Ces valeurs sont bien incluses dans l'intervalle de [10^{-4} – 1] qui correspond à l'écoulement laminaire [BLAZY *et al.*, 1999].

$$Re = \frac{\rho_l v_a d_s}{\eta} \qquad 1.64$$

où ρ_l, η et d_s sont la densité du liquide, la viscosité dynamique du liquide et le diamètre de surface projetée.

4.2.2 Optimisation non linéaire pour déterminer R et N

Le rayon R et le nombre N sont déterminées selon une approche numérique qui est présentée dans cette section. Nous utilisons des modèles analytiques qui décrivent la vitesse de sédimentation des particules pour ajuster nos données expérimentales de sédimentation. Ces modèles sont représentés par les équations 1.24, 1.26, 1.32 et 1.33 décrits dans les sections 1.2.3 à 1.2.5 et rappelées ci-dessous.

$$v(\phi) = v_\infty (1-\phi)^n \qquad 1.24$$

$$v(\phi, d) = \frac{(\rho_p - \rho_l) \times g \times d^2}{18 \times \eta} \times \frac{1-\phi}{1+\frac{4{,}6\phi}{(1-\phi)^3}} \qquad 1.26$$

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a} = (1-\phi_{ef})^n \qquad 1.32$$

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a} = \frac{1-\phi}{1+\frac{k\phi_{ef}}{(1-\phi_{ef})^3}} \qquad 1.33$$

avec $v_a = \frac{v_{p,0} N}{q}$; $q = \frac{R}{r}$ et $\phi_{ef} = \frac{\rho_0}{N} \frac{4}{3} \pi R^3$.

Ces modèles constituent des fonctions de régression comme cela a été définit dans la section 1.5.2. Dans le cas présent, seuls les modèles représentés par les équations 1.32 et 1.33 ont des paramètres (R et N) qui doivent être ajustés. Le problème posé consiste à ajuster le plus précisément possible les modèles de régression à la courbe expérimentale de vitesse de sédimentation des suspensions à 3,5 % et à 5,7 % en vue d'en déduire les paramètres R et N. Ce type de procédure est appelé « optimisation » ou « ajustement ». Dans le cas où la fonction de régression est non linéaire, on parle d' « optimisation non linéaire » ou d' « ajustement non linéaire ». La procédure d'optimisation que nous utilisons est basée sur la fonction Matlab « lsqcurvefit » qui résout les problèmes non-linéaires d'ajustement de courbes expérimentales dans le sens des moindres carrés. Mais

avant de procéder à l'ajustement proprement dit, il est nécessaire de déterminer les valeurs d'initialisation des paramètres R et N.

4.2.2.1 Détermination des valeurs d'initialisation de R et N

Comme dans toute procédure d'ajustement non linéaire, il est souhaitable que les valeurs initiales des paramètres à ajuster soient proches des valeurs recherchées. Une approche pour déterminer des valeurs initiales proches des valeurs recherchées est de résoudre une approximation linéaire du modèle à ajuster si ce dernier peut être rendu linéaire. Dans le cas présent, les valeurs d'initialisation des paramètres N et R peuvent être trouvées en résolvant l'approximation linéaire de l'équation 1.24, dont la forme est donnée par l'équation 4.2 :

$$\ln\frac{v}{v_0} = \ln\frac{N}{q} + n\ln\left(1-\phi\frac{q^3}{N}\right) \qquad 4.2$$

Si $\phi\frac{q^3}{N} << 1$ alors l'équation 4.2 peut s'écrire,

$$\ln\frac{v}{v_0} \approx \ln\frac{N}{q} - n\phi\frac{q^3}{N} \qquad 4.3$$

En effet, si l'on pose $x = 1-\phi\frac{q^3}{N}$ pour simplifier, on peut voir sur la *Figure 4-1* que la fonction ln*x* et la fonction *1-x* peuvent être confondues au voisinage de *x = 1*. La condition *x = 1* est satisfaite lorsque $\phi\frac{q^3}{N} << 1$ c'est-à-dire, lorsque l'on se situe dans le domaine des suspensions très diluées, soit pour $\phi < 0{,}5\%\,v$.

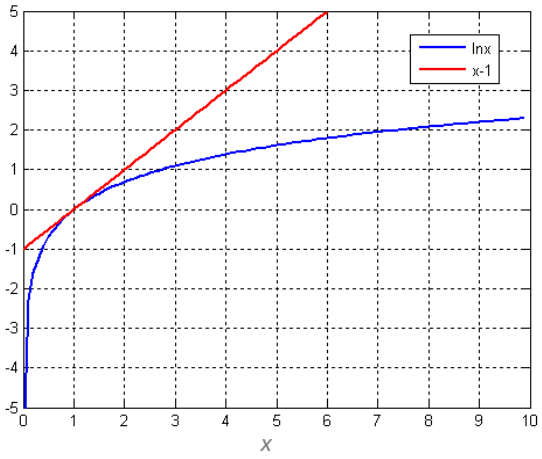


Figure 4- 1 : Représentation graphique des fonctions lnx et 1-x. Lorsque x tend vers 1, les deux fonctions peuvent être confondues

Nous nous placerons donc dans le cadre des suspensions très diluées pour nous permettre d'utiliser cette approximation linéaire. Pour cela, nous considérons la plage de fraction volumique en solide de 10^{-3} à 6.10^{-3}. Ensuite nous calculons le premier membre de l'équation 4. 3 à l'aide des données de sédimentation (v et de v_0) puis nous le représentons en fonction de ϕ dans la plage de fraction volumique indiquée, *Figure 4.2*. On observe que les points expérimentaux marqués par des cercles sur la *Figure 4.2*, sont alignés avec un coefficient de corrélation de 0,84. L'équation de la droite correspondante est la suivante :

$$\ln\frac{v}{v_0} = -164{,}9\phi + 4{,}6 \qquad 4.\ 4$$

La comparaison des équations 4.3 et 4.4 permet d'accéder aux valeurs de R et de N qui vont servir comme valeurs d'initialisations respectives de ces paramètres.

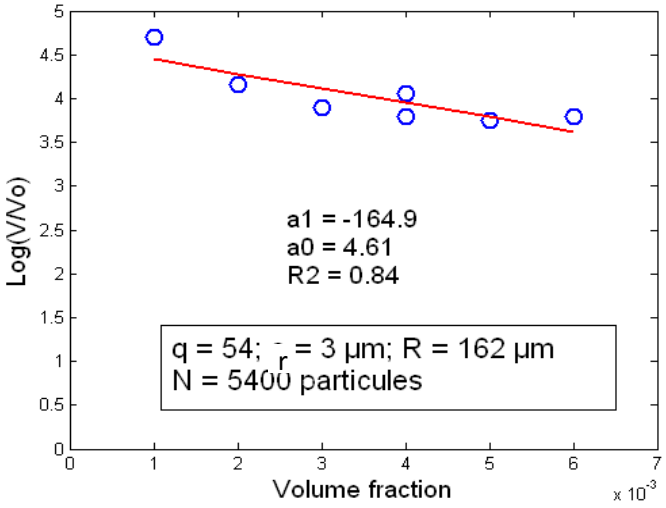


Figure 4- 2 : Approximation linéaire de l'équation 1.24 permettant de déterminer les valeurs initiales de *N* et de *R*

Par exemple, pour les particules de rayon moyen a = 3 µm, les paramètres R et N trouvés par approximation linéaire sont respectivement 162 µm et 5400 particules primaires par agglomérat. Mais lors du processus d'ajustement du modèle, les valeurs d'initialisation évoluent jusqu'à leurs valeurs finales (*Tableau 4-3* en fin de section 4.2) qui donnent le meilleur ajustement. Pour éviter que R et N ne prennent des valeurs qui n'ont aucun sens physique, nous déterminons les bornes physiquement acceptables pour ces paramètres en étudiant l'ensemble de définition et la continuité des dits modèles. Ainsi, le taux de sédimentation v/v_0 est représenté en fonction de R et de N : on obtient alors une hypersurface qui présente des discontinuités pour certaines valeurs marginales de R et de N. Ces dernières sont écartées, délimitant ainsi les bornes de R et de N. Les limites trouvées sont consignées dans le *Tableau 4-2*.

	N		**R**	
%v	**min**	**max**	**min**	**max**
0,09	100	37,7E+06	100*r	37,7E+06*r
8,77	100	37,7E+08	100*r	37,7E+08*r

Tableau 4- 2 : Bornes inférieure et supérieure des paramètres N et R considérés dans cet ajustement. *r* est la taille d'une particule primaire.

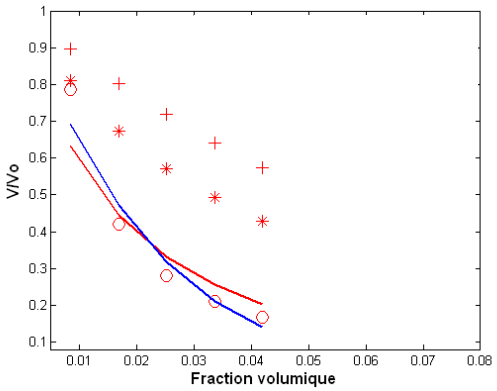
L'étude de la continuité a été effectuée sur la plage de fraction volumique de 0,09 %v à 8,77 %v. Le *Tableau 4-2* indique que le nombre minimum de particules qui peuvent former un agglomérat sans qu'il n'y ait de point d'indétermination (division par zéro) dans le modèle est de 100 pour les fractions volumiques de 0,09 %v à 8,77 %v. le nombre maximal de particules qui peuvent constituer un agglomérat est de $37{,}7.10^6$ pour une suspension de 0,09 %v et de $37{,}7.10^8$ pour une suspension de 8,77 %v. Le rayon maximal de l'agglomérat est calculé en envisageant un agglomérat de particules linéaires. Si l'on considère une valeur de N inférieure à *100* ou de R inférieure à *100*r*, il apparaît une instabilité de la procédure d'ajustement lié à la présence des points d'indétermination (division par zéro) dans le modèle 1.33. Si l'on considère les valeurs de N et de R comprises dans les bornes indiquées dans le *Tableau 4-2*, les modèles se comportent régulièrement dans la plage de fractions volumiques explorées (0,09 %v et 8,77 %v). On pourra donc ajuster les courbes expérimentales en utilisant comme limites inférieure et supérieure ces bornes de *N* et de *R*.

4.2.2.2 Résultats de l'optimisation non linéaire

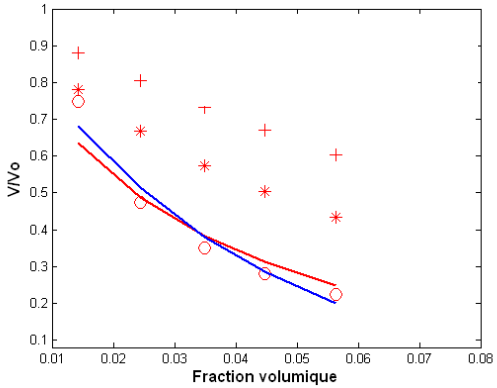
Dès lors que les valeurs d'initialisation sont établies à partir des suspensions très diluées et que les bornes des paramètres sont définies, l'ajustement peut avoir lieu en considérant les suspensions concentrées dans la plage ainsi définie. Les courbes expérimentales et les courbes d'ajustement du taux de sédimentation (v/v_0) pour deux concentrations différentes (3,51 %v et 5,70 %v) de chaque matériau (Billes de verre, kaolin D et alumine B) sont représentées en fonction de la fraction volumique locale, *Figure 4-3*. Les données expérimentales y sont marquées par des cercles. Quatre modèles différents sont ajustés à ces courbes expérimentales. Ce sont : le modèle de sédimentation de sphères dures non cohésives et monodisperse proposé par Mills et Snabre en 1994, celui équivalent mais de forme mathématique différente proposé par Richardson et Zaki en 1954 et les deux autres modèles qui résultent des modifications des deux modèles cités précédemment ; ces modifications l'ont été en vue d'adapter ces modèles à la sédimentation de particules cohésives et pour des suspensions concentrées. On peut remarquer que pour les courbes expérimentales ainsi que pour les courbes des quatre modèles ajustés, le taux de sédimentation décroît au fur et à mesure que la fraction volumique locale augmente. Rappelons que les billes de verres sont peu

cohésives avec une mobilité électrophorétique en milieu aqueux de μ = -0,2 μm.cm/V.s et que le kaolin D et l'alumine B sont des matériaux constitués de particules cohésives avec des mobilités électrophorétiques respectives de -3,7 et de +3,2 μm.cm/V.s en milieu aqueux. En Considérant les *Figures 4-3a et b,* on peut constater que les modèles dédiés aux sphères dures non cohésives surestiment le taux de sédimentation des billes de verre. Le même constat peut être fait pour le taux de sédimentation des particules de kaolin D, *Figures 4-3c et d.* Ce même constat vaut pour le modèle de Richardson et Zaki appliquée aux particules d'alumine B mais ne l'est plus lorsqu'il s'agit du modèle de Mills et Snabre. En effet, on constate que ce dernier sous-estime le taux de sédimentation des particules d'alumine B, *Figures 4-3e et f.* A l'opposé, les modèles modifiés pour prendre en considération la cohésion des particules semblent bien être ajusté aux courbes expérimentales avec un coefficient de détermination de 0,80. Les paramètres d'ajustement R et N correspondant sont regroupés dans le *Tableau 4-3* en fin de section 4.2.4. Ces paramètres, comme nous l'avons dit précédemment, vont permettre de déterminer la dimension fractale des agglomérats. La section suivante est consacrée à cette détermination.

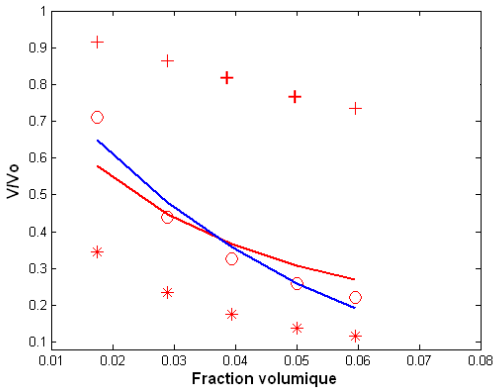
Figure 4- 3 : Évolution du taux de sédimentation (v/v_0) expérimentale et théorique en fonction de la fraction volumique locale. 3,51 %v et 5.70 %v sont les fractions volumiques initiales (t = 0, suspensions homogènes ; durée de la sédimentation : 5 minutes)



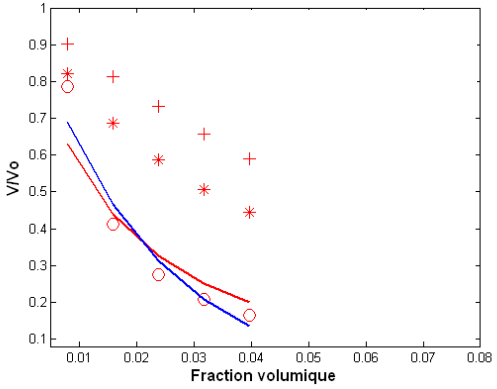
a- Billes de verre 0-50, 3.51 %v



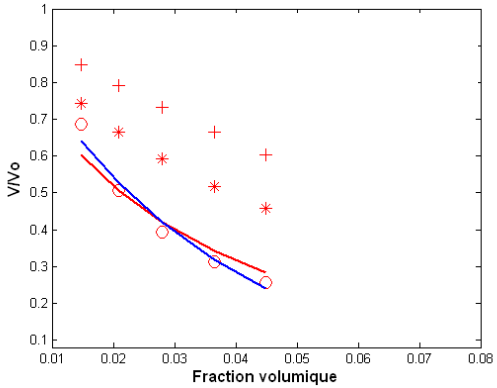
c- Kaolin D, 3.51 %v



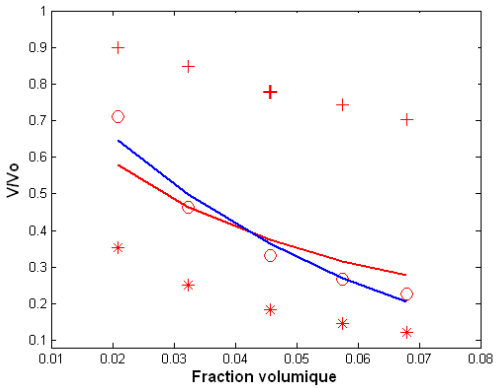
e- Alumine B 3,51 %v



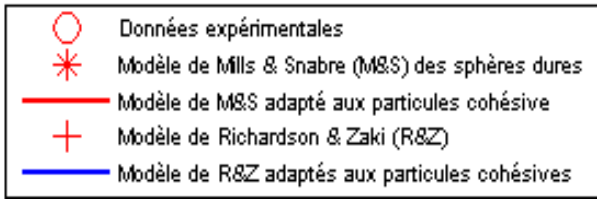
b- Billes de verre 0-50, 5,70 %v



d- Kaolin D 5.70 %v



f- Alumine B 5,70 %v



4.2.3 Calcul de la dimension fractale des agglomérats à partir de R et N (approche numérique).

Les paramètres d'ajustement R et N sont reliés à la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ de l'agglomérat par la relation de Dobbins et Mégaridis [DOBBINS et MEGARIDIS, 1991].

$$N = k_0 \left(\frac{R_g}{r} \right)^{\mathcal{D}_a} \qquad 4.5$$

où :

- k_0, de l'ordre de l'unité, est le pré-facteur fractal,
- R_g est le rayon de giration.

Par définition, le rayon de giration est la distance à l'axe central de l'agglomérat à laquelle il faut placer un point de masse égale à celle de l'agglomérat pour qu'il ait le même moment d'inertie que l'agglomérat. Dans cette étude, le paramètre R déterminé précédemment par ajustement de la vitesse de sédimentation, sera supposé être égal au rayon de giration de l'agglomérat pour que nous puissions appliquer la relation 4.5. *A priori*, il n'y a aucune raison qui nous permette de confondre les rayons R et R_g mais il est connu que les valeurs de $\mathcal{D}_a$ sont comprises entre 0 et 3 pour la plupart des systèmes physiques.

1. Si en remplaçant R par R_g dans la relation 4.5, nous trouvons les valeurs de $\mathcal{D}_a$ comprises entre 0 et 3, alors l'approximation sera supposée vérifiée. Toutefois, pour vérifier expérimentalement cette égalité R = R_g, il aurait fallu mesurer plusieurs rayons de giration R_g (généralement par analyse d'image MET[7]) et plusieurs rayons R des particules de matériaux différents et établir une corrélation.
2. Si les valeurs de $\mathcal{D}_a$ ne sont pas comprises entre 0 et 3, nous conclurons que R est assez différent R_g : l'approximation est fausse.

[7] Microscopie Electronique à Transmission

Les valeurs des dimensions fractales obtenues par application de la relation 4.5 et en supposant que R = R_g sont mentionnées dans le *Tableau 4-3* avec les valeurs des paramètres R, N et k correspondants.

a) Corrélation de $\mathcal{D}_a$ avec le rayon des particules primaires

Le but consiste à appréhender si $\mathcal{D}_a$ varie en fonction du rayon des particules primaires et de leur nombre en suspension. Pour cela, les valeurs de $\mathcal{D}_a$ correspondant à deux fractions volumiques différentes en particules primaires (pour trois matériaux différents ont été corrélées au rayon des particules primaires déterminé par granulométrie laser (milieu liquide : eau déminéralisée). L'augmentation du rayon des particules primaires ou de leur fraction volumique ne semble pas influencer la valeur de la dimension fractale des agglomérats déterminée à partir des modèles modifiés de Mills et Snabre et de Richardson et Zaki, *Figure 4-4*.

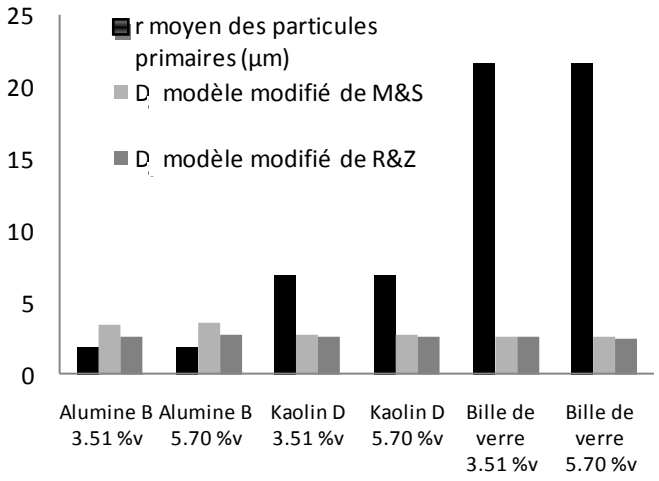


Figure 4- 4 : Corrélation du rayon moyen des particules primaires et de la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ pour deux valeurs de fraction volumique en solide et trois types de matériaux.

b) Discussion

Pour simplifier l'analyse, les valeurs identiques d'initialisation de R et de N (*Tableau 4-3*) ont été considérées pour les trois matériaux analysés. En effet, ces valeurs sont obtenues à partir de la même approximation linéaire (équation 4.3) en considérant une même valeur du rayon des particules primaires (r = 3 µm), ce qui, en réalité n'est pas le cas. Mais la variation d'un ordre de grandeur du rayon des particules primaires ne

modifie que légèrement les valeurs d'initialisation R et N et elle a une influence négligeable sur les valeurs finales de R, N et $\mathcal{D}_a$.

Dans le *Tableau 4-3*, le nombre de particules primaires que contient en moyenne un agglomérat augmente lorsque la taille des particules primaires décroît, ce qui est bien en accord avec une augmentation de surface qui fait que les phénomènes d'interactions interparticulaires augmentent. Ceci montre que pour la même période de sédimentation de 15 minutes, l'agglomération s'intensifie dans les suspensions de fines particules. De même, la valeur du paramètre k augmente quand le rayon des particules primaires diminue due au caractère cohésif croissant des matériaux, qui aboutit à la formation d'agglomérats relativement perméable (Ω = 0,9 en moyenne pour les trois matériaux) et de moins en moins sphériques (observation au MEB environnemental de la structuration et de la déstructuration des agglomérats). La fraction volumique n'a pas d'influence sur les valeurs de k pour un même matériau.

De manière générale, on note une bonne cohérence entre les deux modèles considérés concernant les valeurs de R et N mais cette cohérence diminue avec la diminution du rayon des particules primaires ; cela peut être dû au caractère cohésif croissant des particules primaires. Les dimensions fractales des agglomérats étudiés sont comprises entre 2,5 et 2,7, ce qui correspond à des agglomérats denses et de complexité structurale élevée. La variation de la fraction volumique (de 3,51 à 5,70 %v) n'influe pas la valeur de la dimension fractale des agglomérats pour un même matériau. Même si les phénomènes mis en jeu sont différents (pas de réaction chimique, particules primaires microniques), le mécanisme de formation de tels types d'agglomérats serait très proche de celui de l'agrégation de type particule – cluster limitée par la diffusion (DLPCA pour Diffusion Limited Particle-Cluster Agrégation) décrit par Witten et Sander [WITTEN et SANDER, 1981]. Par ailleurs, pour k = 80 et pour le modèle donné par l'équation 1.33, qui est le plus discriminant, la dimension fractale des agglomérats de particules d'alumine est estimée à 3,5. Ce résultat montre les limites de ce modèle et de l'approche numérique employée pour la détermination de la dimension fractale.

Matériaux	Modèles	Fraction volumique (%v)	Initialisation					Meilleur ajustement				Dimension fractale
			r	N	R	n	k	N	R	n	k	
Bille de verre	Eq. 1.32	3,5	21,6	164	5400	4,6	4,6	1425	364	13	-	2,6
		5,7						1393	370	13	-	2,6
	Eq. 1.33	3,5						1774	353	-	26	2,7
		5,7						1724	358	-	26	2,7
Kaolin D	Eq. 1.32	3,5	6,9					5396	173	9	-	2,7
		5,7						5400	169	11	-	2,7
	Eq. 1.33	3,5						6889	164	-	58	2,8
		5,7						7077	164	-	58	2,8
Alumine B	Eq. 1.32	3,5	2,4					136270	160	5	-	2,7
		5,7						160670	160	5	-	2,7
	Eq. 1.33	3,5						1119700	100	-	80	3,5
		5,7						1357300	100	-	80	3,5

Tableau 4- 3 : Résultats de l'optimisation non-linéaire des vitesses de sédimentation des particules de billes de verre, de kaolin D et d'alumine B en suspension aqueuse

4.3 Détermination de la dimension fractale des agglomérats et des suspensions aqueuses par une approche expérimentale

Une suspension d'un matériau donné, considérée à une fraction volumique en solide et dans un milieu dispersant donné, présente une organisation des particules plus ou moins ordonnée. Cette organisation peut être caractérisée quantitativement à travers la dimension fractale qu'on appellera *dimension fractale de la suspension.* Ce nouveau concept est à distinguer de la notion de *dimension fractale de l'agglomérat* qui décrit l'organisation des particules primaires dans l'agglomérat. Pour une suspension agglomérée, sa dimension fractale révélera si la structure formée par les agglomérats est lâche ou compacte. Dans cette section, nous déterminerons la dimension fractale d'un agglomérat puis la dimension fractale d'une suspension sur la base des développements que nous avons effectués au chapitre 3, notamment sur la caractérisation de la taille des particules primaires et des agglomérats. Mais avant, il convient dans un premier temps, de considérer la dimension fractale de l'agglomérat, d'établir le cadre théorique qui permet sa détermination, et de procéder à son évaluation. Dans un second temps, le même cheminement sera suivi pour la dimension fractale des suspensions.

4.3.1 Détermination expérimentale de la dimension fractale des agglomérats à partir du Turbiscan MA 2000

4.3.1.1 Développements théoriques

[WU et al. 2002] ont montré l'existence d'agglomérats structurés sur deux échelles au niveau mésoscopique (cf. section 1.3.4.1). [GMAKOWSKI, 2008] a établit l'expression analytique de la vitesse de sédimentation des agglomérats structurés sur deux ou plusieurs échelles (cf. section 1.3.4.2). Cette expression est rappelée ci-dessous :

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_1}{r}\right)^{\mathcal{D}_1 - 1} \cdot \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{\mathcal{D}_2 - 1} \cdot \ldots \cdot \left(\frac{R_n}{R_{n-1}}\right)^{\mathcal{D}_n - 1} \qquad 1.39$$

où :

- R_1 et $\mathcal{D}_1$ représentent, respectivement, le rayon et la dimension fractale d'un agglomérat primaire composé de particules de rayon r,
- R_2 et $\mathcal{D}_2$ sont le rayon et la dimension fractale d'un agglomérat constitué de petits agglomérats de caractéristiques R_1 et $\mathcal{D}_1$,
- R_n et $\mathcal{D}_n$ sont les caractéristiques de gros agglomérats composés d'agglomérats de caractéristiques R_{n-1} et $\mathcal{D}_{n-1}$.

Si la dimension fractale est invariable, l'équation 1.39 devient:

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R}{r}\right)^{\mathcal{D}_a - 1} \qquad 4.6$$

Supposons que le rayon R soit égal au *rayon moyen de chute* des agglomérats déterminé à l'aide du Turbiscan MA 2000 ($R = R_{chute}$), alors la dimension fractale $\mathcal{D}$ devient la dimension fractale $\mathcal{D}_a$.

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_{chute}}{r}\right)^{\mathcal{D}_a - 1} \qquad 4.7$$

Pour éviter que la relation 4.7 soit biaisée comme indiqué ci-après, nous proposons de remplacer la vitesse de sédimentation de la particule v par une vitesse caractéristique v_T qui prend en considération la vitesse v comme nous allons le voir dans la description de la procédure de sa détermination section 4.3.1.2. La relation 4.7 devient :

$$\frac{v_T}{v_0} = \left(\frac{R_{chute}}{r}\right)^{\mathcal{D}_a - 1} \qquad 4.8$$

L'utilisation de la vitesse v_T au lieu de la vitesse v permet de lever le biais qui conduirait à obtenir la valeur 2 comme la dimension fractale de tout type d'agglomérats. Cette valeur 2 provient du fait que la vitesse de sédimentation d'une particule est proportionnelle au carré du diamètre de la particule. Donc, si le diamètre des particules a été déterminé à partir de la vitesse de sédimentation des particules, et que cette même

vitesse est représentée en fonction du diamètre des particules dans un graphique logarithmique, on obtient tout naturellement une dimension de 2.

Dans ce qui suit, nous déterminons à partir des vitesses caractéristiques et des rayons moyens de chute des particules, la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ des agglomérats par la relation 4.8.

Pour accéder à cette dimension fractale $\mathcal{D}_a$, il nous faut donc déterminer les *diamètres moyens de chute* des particules et les vitesses caractéristiques correspondantes. Nous avons montré comment déterminer les *diamètres moyens de chute* des particules à partir de la cinétique VMR dans le chapitre 3. Dans la sous-section suivante, nous montrons comment on détermine la vitesse caractéristique v_T .

4.3.1.2 Détermination de la vitesse caractéristique

Une vitesse caractéristique doit être spécifique pour chaque suspension. Elle se détermine donc graphiquement à partir des profils de sédimentation. La procédure est la suivante :

- Repérer une zone du profil de rétrodiffusion où la fraction volumique locale (ou le pourcentage de rétrodiffusion) décroît régulièrement en fonction de la hauteur de la colonne. Pour cela :
  - Choisir la zone du sédiment (cette zone est presque toujours identifiable pour toutes les suspensions d'où son choix).
  - Faire un graphique qui représente la fraction volumique locale en fonction de la hauteur de colonne comme dans l'exemple de la *figure 4-5*. Cela permet de définir la zone de la colonne (ici, elle est comprise entre 2 et 10 mm) où sera calculée la vitesse caractéristique. Cette zone est variable selon la vitesse de sédimentation des particules.
- Considérer successivement chaque scan dans la zone repérée puis diviser chaque pas du moteur « pas-à-pas » par la durée totale (depuis le début de la sédimentation jusqu'au scan considéré). Cette durée s'affiche au coin supérieur droit du profil en même temps que le scan. Après la division, on obtient donc une grandeur dont la dimension est équivalente à celle d'une vitesse. Convenons d'appeler cette grandeur « vitesse de pas ».

- Faire la moyenne des « vitesses de pas » sur la zone considérée. Cette moyenne représente la vitesse caractéristique au temps t.

Pour une expérience de sédimentation qui dure 5 minutes, sachant qu'un scan dure 1 minute (donc 5 scans sur le profil), on obtient 5 vitesses caractéristiques. Ces vitesses caractéristiques et les *diamètres moyens de chute* correspondant servent à déterminer la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ des agglomérats selon la relation 4.8.

Nous allons utiliser ces deux grandeurs (vitesse caractéristique et *diamètre moyen de chute*) pour déterminer les dimensions fractales des agglomérats de suspensions aqueuses d'alumine A.

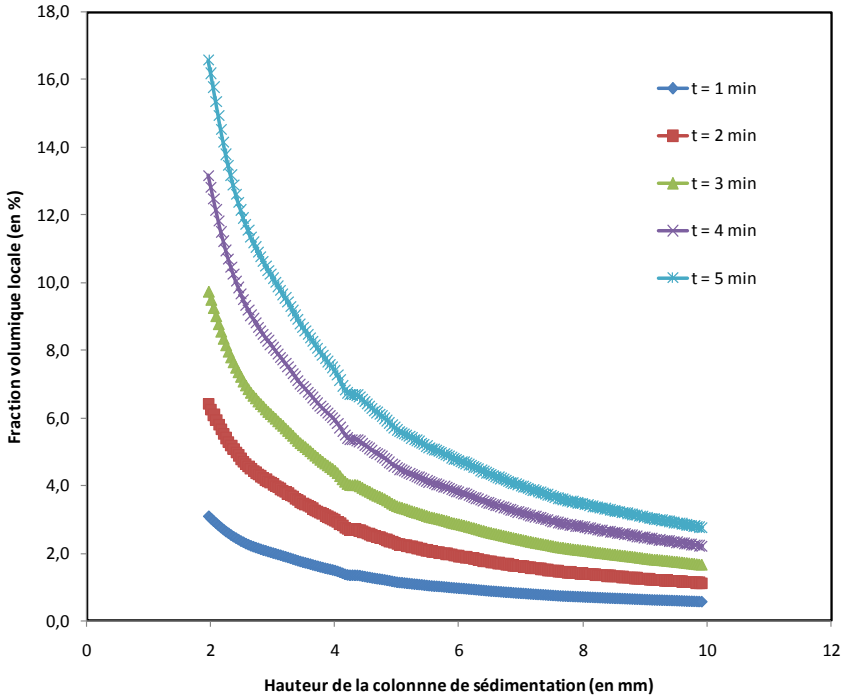


Figure 4- 5 : Évolution de la fraction volumique locale en fonction de la hauteur de la colonne au niveau de la zone du sédiment (Alumine A, 5,7%v, pH = 13,10).

4.3.1.3 Application : Dimension fractale des agglomérats de suspensions d'alumine A à différent pH

Les caractéristiques physicochimiques et granulaires de l'alumine A ont été données dans la section 2.1.1.3. C'est un matériau constitué de particules cohésives. Nous avons préparé des suspensions de 5,7%v de ce matériau en vue de déterminer la dimension fractale des agglomérats qu'elles contiennent. Des grades analytiques d'hydroxyde de potassium KOH et d'acide chlorhydrique HCl ont été utilisés pour faire varier le pH et

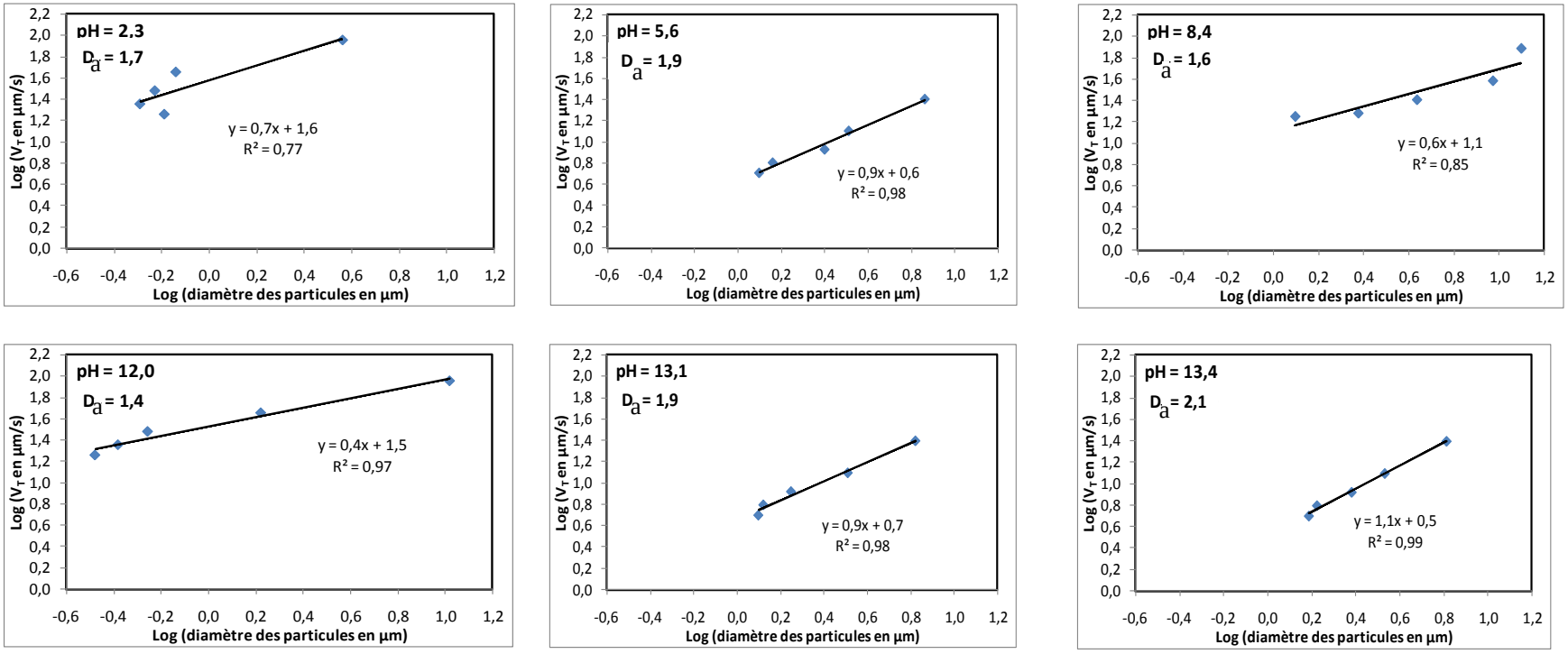
donc l'état d'agglomération de la suspension. Le Turbiscan MA 2000 (cf. section 2.2.1) a été utilisé pour enregistrer les profils de sédimentation. Les *diamètres moyens de chute* ont été déterminés à partir des cinétiques EAR. Les vitesses caractéristiques ont été déterminées selon la procédure décrites dans la section 4.3.1.2.

Selon l'équation 4.8, la représentation de la vitesse caractéristique en fonction du diamètre moyen de chute dans un graphique logarithmique permet d'accéder à la dimension fractale des agglomérats. La *Figure 4-6* présente de tels graphiques pour les suspensions d'alumine A à différents pH. On peut remarquer que chaque nuage de point donne une bonne tendance linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,85 (sauf pour le 1er graphe). Une première remarque importante est que la représentation de nos données expérimentales de vitesses caractéristiques en fonction du *diamètre moyen de chute* donne une droite comme le prévoit le modèle que nous avons établi. De cette droite, la dimension fractale peut ainsi être déduite ; elle est égale à la pente de la droite augmentée d'une unité :

$$\mathcal{D}_a = \text{pente de la droite} + 1 \qquad 4.9$$

La deuxième remarque qui est tout aussi importante est que les valeurs de ces dimensions fractales sont comprises entre 0 et 3 comme le prévoit la théorie des fractales pour la plupart des systèmes physiques. Concernant l'évolution de cette dimension fractale en fonction du pH, il est possible de voir, que sa variation est quasiment symétrique lorsque l'on prend comme référence, la plage de pH qui s'étend de 8 à 10, *Figure 4-7*. En ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl) à une suspension d'alumine A de pH initial égal à 8,4, la dimension fractale des agglomérats augmente de 1,6 à environ 1,9 ; indiquant une réorganisation lente des particules au sein de la suspension qui conduit à des agglomérats relativement complexes et compactes. Si au contraire on ajoute de l'hydroxyde de potassium (KOH), la dimension fractale baisse, de 1,6 à 1,4 dans un premier temps, jusqu'au pH = 12 ; puis augmente de 1,4 à 2,1 au-delà de pH = 12. Cela correspond à deux mécanismes réversibles d'organisation des particules : la structuration et la déstructuration. Ces mécanismes rappellent les phénomènes d'agglomération et de dispersion des particules en milieu aqueux en présence d'électrolytes. Ils peuvent être expliqués en se basant sur la théorie DLVO abordée dans la section 1.1.4.

Figure 4- 6 : Dimensions fractales des agglomérats de suspensions aqueuses d'alumine A (5,7%v) à différents pH.



En effet, dans le cadre du mécanisme de structuration, l'ajout du KOH contribue à rétrécir la double couche électrique qui entoure les particules et qui les protège des collisions, favorisant ainsi leur rapprochement et la formation d'agglomérats. La déstructuration intervient lorsque les forces répulsives de longue portée l'emportent sur les forces attractives de courte portée. Ainsi, à partir du pH = 12, toute addition de KOH déséquilibre la structure ionique de la double couche ; celle-ci tendant alors à devenir de plus en plus relâché, et qui maintient ainsi une distance de séparation entre les particules.

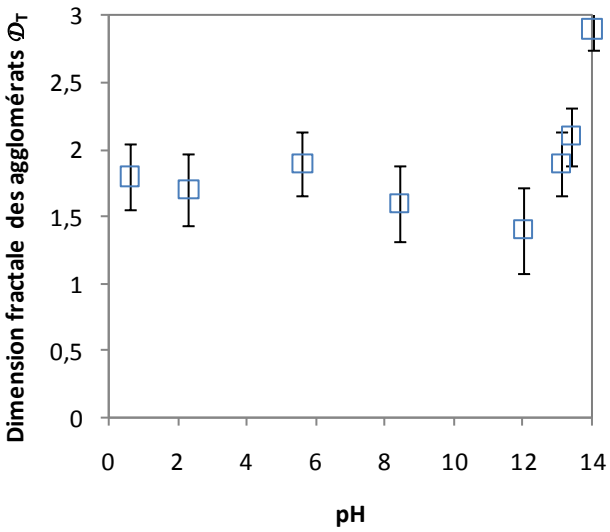


Figure 4- 7 : Évolution de la dimension fractale des agglomérats d'alumine A en fonction du pH

4.3.1.4 Comparaison avec les dimensions fractales des agglomérats obtenues par ajustement non linéaire de la vitesse de sédimentation

L'approche expérimentale de la détermination de la dimension fractale des agglomérats donne des valeurs numériques plus faibles que l'approche par ajustement non linéaire. La différence observée de valeurs est suffisamment importante pour être pertinente : les deux approches de détermination sont différentes et ne concernent certainement pas la même échelle de structure au sein de l'agglomérat. Considérons les suspensions de kaolin D pour lesquelles nous disposons de données expérimentales et bibliographiques pour expliquer la différence observée. L'ajustement non linéaire de la vitesse de sédimentation des suspensions de kaolin D de 3,5 % et de 5,7 %v a donné, pour chacune des fractions volumiques en solide, une même valeur de la dimension fractale de 2,7,

qui est bien comprise dans l'intervalle de dimensions fractales de 2,6 à 2,8 obtenu par Li et ses collaborateurs [LI *et al*, 2006] sur des suspensions similaires de kaolin de 2 %v. Li et ses collaborateurs ont déterminé cet intervalle de dimension fractale par la technique de diffusion de lumière laser aux petits angles (SALLS : Small Angle Laser Light Scattering). Wu et collaborateurs [Wu *et al*, 2002] décrivent la dimension fractale obtenue par cette technique comme celle qui correspond au *cœur* (généralement compact) de l'agglomérat : l'agglomérat primaire. L'approche de détermination de la dimension fractale par ajustement non linéaire utilise la relation de Dobbins et Mégaridis [DOBBINS et MEGARIDIS, 1991] pour laquelle le préfacteur fractal doit être préalablement défini. Dans cette étude, la valeur du préfacteur fractal est supposé égale à sa valeur asymptotique de 1,7 pour laquelle les agglomérats primaires sont compacts [LAPUERTA *et al.*, 2010]. Même si le coté visuel doit être utilisé avec circonspection, la compacité des agglomérats primaires supposée dans cette étude pourra être vérifié sur les micrographies des matériaux présentés dans le chapitre 2, (à l'exception des billes de verre qui sont non cohésives). De ce point de vue, la dimension fractale déterminée par *ajustement non linéaire* décrit la structure de l'agglomérat primaire autour duquel l'agglomérat global va se former. C'est précisément cette structure globale qui influent sur la vitesse de sédimentation. Ainsi, la dimension fractale déterminée expérimentalement, à partir de la vitesse de sédimentation décrit cette structure globale. Pour les suspensions de kaolin D de 1,5 %v et de 3,0 %v, les dimensions fractales de l'agglomérat *global* sont respectivement de 1,6 et de 1,8 ; ce qui est bien en accord avec la dimension fractale de 1,9 obtenue à partir de la vitesse de sédimentation libre des agglomérats de kaolin [Wu *et al.*, 2002].

4.3.2 Détermination expérimentale de la dimension fractale des suspensions

La détermination expérimentale de la dimension fractale d'une suspension à l'aide du Turbiscan procède par la même approche que la détermination de la dimension fractale d'un agglomérat à quelques différences près. Nous montrons dans cette section en quoi consiste ces différences.

4.3.2.1 Développements théoriques

Comme pour les développements théoriques réalisés pour la détermination de la dimension fractale des agglomérats, nous partirons de l'expression 1.39 rappelée ci-dessous de [GMACHOWSKI, 2008] pour déterminer la relation qui existe entre la vitesse de sédimentation des particules et la dimension fractale de la suspension.

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_1}{r}\right)^{\mathcal{D}_1 - 1} \times \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{\mathcal{D}_2 - 1} \times \cdots \times \left(\frac{R_n}{R_{n-1}}\right)^{\mathcal{D}_n - 1} \qquad 1.39$$

On considère un rayon R_n assez grand. Par exemple : R_n est égal à une longueur caractéristique l de la cellule qui contient la suspension, alors $\mathcal{D}_n$ peut être considérée comme la dimension fractale de la suspension :

Si $R_n = \ell$, alors $\mathcal{D}_n = \mathcal{D}_{susp}$.

Dans une colonne de sédimentation étroite (jusqu'à quelques millimètres), cette condition est équivalente à affirmer qu'une suspension fractale a un nombre fini d'échelle structurale. Pour simplifier, considérons une suspension à 2 échelles de structure. L'équation 1.39 devient :

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_1}{r}\right)^{\mathcal{D}_1 - 1} \times \left(\frac{\ell}{R_1}\right)^{\mathcal{D}_{susp} - 1} \qquad 4.10$$

Si la dimension fractale de la suspension est invariable de l'échelle 1 à l'échelle de la suspension, l'équation 4.10 devient:

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{\ell}{r}\right)^{\mathcal{D}_{susp} - 1} \qquad 4.11$$

où $\mathcal{D}_{susp}$ est la dimension fractale non plus d'un agglomérat mais de la suspension.

La vitesse v dans l'équation 4.11 doit prendre en considération les vitesses de transferts de matière qui se produisent dans l'ensemble de la suspension (vitesse du front de sédimentation des interfaces supérieure et inférieure). C'est pour cette raison que nous noterons cette vitesse v par v_{susp}, l'indice susp rappelant qu'elle a été déterminée sur l'ensemble de la suspension. v_{susp} est donc la vitesse moyenne de sédimentation des particules dans l'ensemble de la suspension et non une vitesse liée à une interface

particulière. Nous l'appellerons *vitesse de sédimentation de la suspension*. Ainsi, l'équation 4.11 devient :

$$\frac{v_{susp}}{v_0} = \left(\frac{\ell}{r}\right)^{\mathcal{D}_{susp}-1} \qquad 4.12$$

Pour accéder à cette dimension fractale $\mathcal{D}_{susp}$, il faut donc déterminer la vitesse v_{susp} et la longueur caractéristique ℓ, ce que nous faisons respectivement dans les sous-sections 4.3.2.2 et 4.3.2.3 ci-après.

4.3.2.2 Détermination de la « vitesse de sédimentation de la suspension »

La vitesse v_{susp} est déterminée à partir du profil de sédimentation en rétrodiffusion comme celui présenté sur la *Figure 3-16* et qui est rappelé ci-dessous *Figure 4-8*. Les points dont les données doivent être relevées y sont repérés.

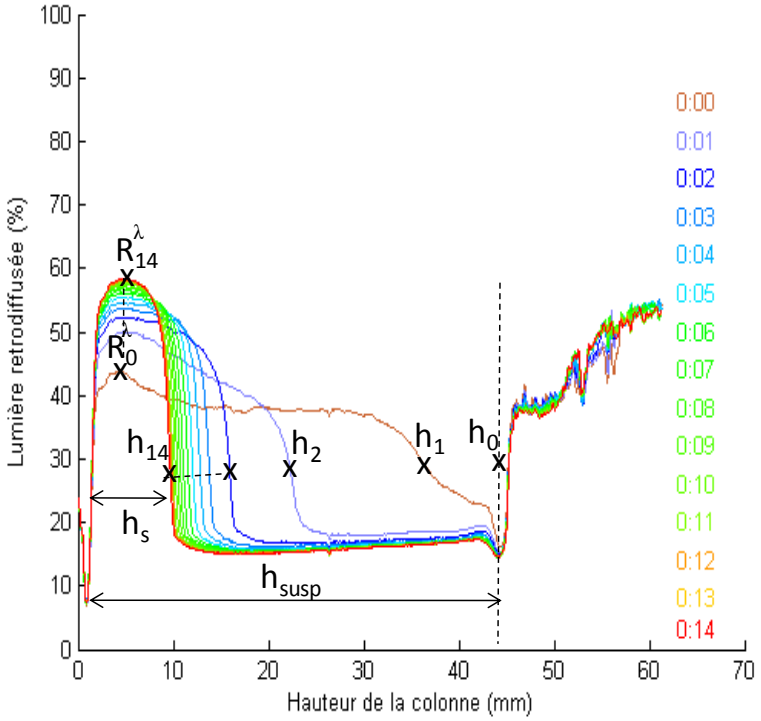


Figure 4- 8 : Profils de rétrodiffusion du kaolin P 1,15 %v

La procédure de détermination de v_{susp} est résumée dans le *Tableau 4-4* : on mesure une variation de hauteur parcourue par les particules que l'on divise par la durée de sédimentation correspondante.

Temps (min)	Δh (mm)	v_{susp} (µm/s)
t_1	h_0-h_1	$(h_0-h_1)/t_1$
t_2	h_1-h_2	$(h_1-h_2)/t_2$
t_3	h_2-h_3	$(h_2-h_3)/t_3$
…	…	…
t_{14}	h_s	h_s/t_s

Tableau 4- 4 : Tableau récapitulatif de la procédure de détermination de la « vitesse de sédimentation de la suspension »

4.3.3 Détermination de la longueur caractéristique

La procédure de détermination de la longueur caractéristique comporte 5 étapes dont les 2 premières sont identiques à la procédure de détermination de la vitesse caractéristique.

Ces 2 premières étapes consistent à repérer la zone caractéristique de la colonne de sédimentation et à déterminer la « vitesse de pas » (cf. sous-section 4.3.1.2). La 3ème étape consiste à utiliser un modèle de vitesse de sédimentation adéquat (suspensions diluées ou concentrées, cohésives ou non selon le cas) pour déterminer un « diamètre de pas » ou « longueur de pas». En procédant ainsi, on prend en considération l'effet de la fraction volumique et la nature cohésive ou pas des particules. L'étape finale consiste à faire la moyenne des « longueurs de pas» sur la zone considérée. Cette moyenne est appelée « longueur caractéristique» au temps t considéré.

Pour une expérience de sédimentation qui dure 5 minutes, on obtient 5 longueurs caractéristiques. Ces longueurs caractéristiques et les vitesses de sédimentation de suspensions correspondantes vont servir à déterminer la dimension fractale D_{susp} de la suspension selon la relation 4.11. Dans la sous-section suivante, nous appliquons cette méthode de détermination de la dimension fractale aux suspensions aqueuses d'alumine A.

4.3.3.1 Application : dimension fractale des suspensions aqueuses d'alumine A à différents pH

Nous avons considéré des suspensions de 2,1 %v d'alumine A en vue de déterminer leur dimension fractale, toujours en faisant varier le pH afin d'obtenir différents états d'agglomérations. Plus précisément, nous avons utilisé leurs profils de sédimentation pour déterminer la longueur caractéristique ℓ et la vitesse de sédimentation de la suspension v_{susp} comme il a été décrit précédemment.

D'après la relation 4.11, la représentation de la vitesse v_{susp} en fonction de la longueur caractéristique dans un graphique logarithmique permet d'accéder à la dimension fractale de la suspension. La *Figure 4-9* montre de tels graphiques pour les suspensions d'alumine A de 2,1%v au pH = 13,50 et au pH = 0,60. On peut remarquer que les droites obtenues ont un coefficient de corrélation linéaire satisfaisant (R^2 = 0,9).

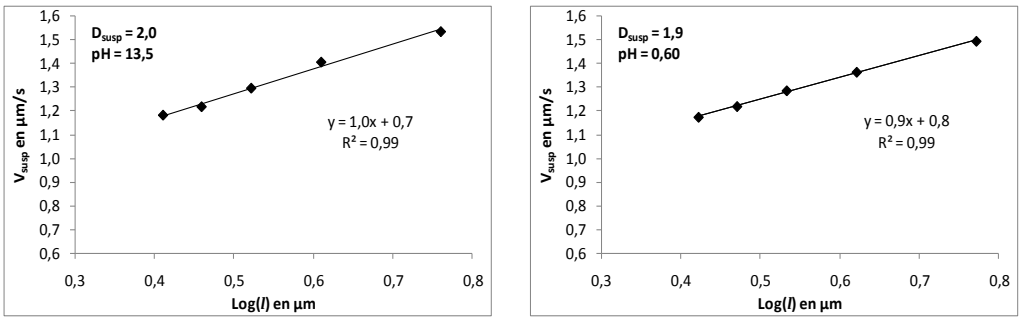


Figure 4- 9 : Dimension fractale des suspensions aqueuses d'alumine A de 2,1%v au pH = 13,5 et pH = 0,60

Les suspensions d'alumine A de 2,1% ont été étudiées à plusieurs autres pH. Les résultats sont consignés dans le *Tableau 4-5* et présentés sur la *figure 4-10*.

pH	0,6	2,3	5,6	9,9	12,0	12,4	12,7	13,4	14,0
$\mathcal{D}_{susp}$	1,9	2,5	2,3	2,2	2,4	2,0	2,1	1,9	1,0

Tableau 4- 5 : Tableau récapitulatif des dimensions fractales des suspensions d'alumine A de 2,1 %v à différents pH.

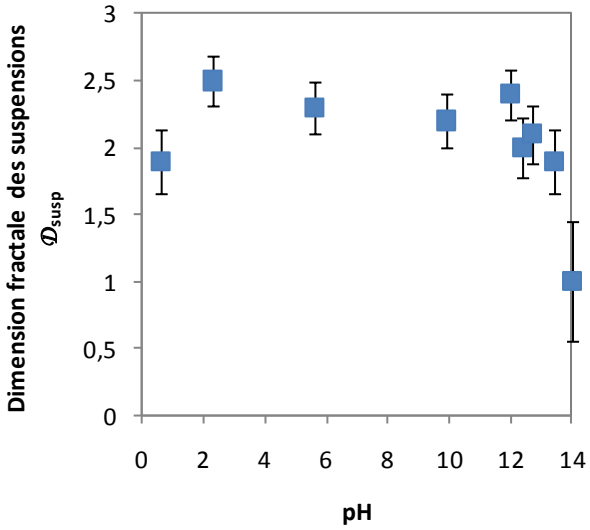


Figure 4- 10 : Évolution de la dimension fractale des suspensions d'alumine A de 2,1%v en fonction du pH

Si l'on compare l'allure de la dimension fractale des suspensions $\mathcal{D}_{susp}$ de la *Figure 4-10* à celle de la dimension fractale des agglomérats $\mathcal{D}_a$ de la *Figure 4-7*, on s'aperçoit que ces deux propriétés évoluent en sens inverse. La section 4.4 qui suit sera consacrée à la compréhension de l'évolution de la dimension fractale des agglomérats et des suspensions mais aussi à leur corrélation avec les diamètres moyens de chute des agglomérats et à la mobilité électrophorétique.

4.4 Corrélation de la dimension fractale avec la mobilité électrophorétique et le diamètre des agglomérats

Dans cette section, nous recherchons les corrélations entre la dimension fractale des suspensions $\mathcal{D}_{susp}$, la mobilité électrophorétique µ, et le *diamètre moyen de chute* d_{chute}. La détermination de la longueur de Debye qui représente l'épaisseur de la couche diffuse autour des particules et l'interprétation des courbes de potentiel d'interaction entre paire de particules permettra de relier $\mathcal{D}_{susp}$ à la stabilité électrostatique des suspensions.

4.4.1 Potentiel d'interaction entre les paires de particules d'alumine A

La *Figure 4-10* montre les profils de potentiels d'interaction totale entre deux particules d'alumine A, selon la théorie DLVO, en fonction de leur distance de séparation pour différentes concentrations d'hydroxyde de potassium (KOH). L'expression du potentiel d'interaction totale est donnée par :

$$W_{TOT}(D_{p-p}) = W_{ATR}(D_{p-p}) + W_{REP}(D_{p-p}) \qquad 4.13$$

Les formules des potentiels d'interaction de Van der Waals $W_{ATR}(D_{p-p})$ et électrostatique $W_{REP}(D_{p-p})$ sont présentées dans le chapitre 1 et rappeler ci-dessous :

- Interactions attractives de Van der Waals

$$W_{ATR}(D_{p-p}) = -\frac{A}{6}\left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln\frac{s^2-4}{s^2}\right), \qquad 1.2$$

$$s = \frac{2r + D_{p-p}}{r}, \qquad 1.3$$

$$A = \pi^2 C \rho_n^2 \qquad 1.4$$

où :

- s est une constante adimensionnelle qui indique le rapport de la distance de séparation des particules à leur taille,
- r est le rayon des particules,
- D_{p-p} est la distance qui sépare deux particules,
- A est la constante de Hamaker,
- ρ_n est le nombre d'atomes (ou de molécules) par unité de volume d'une particule.

- Interactions répulsives électrostatique

$$W_{REP}(D_{p-p}) = 2\pi\varepsilon_0 r W_0^2 \ln\left[1 + \exp(-\kappa D_{p-p})\right] \qquad 1.9$$

où :

- W_0 représente le potentiel de surface de la particule qui peut être assimilé au potentiel zéta de la suspension lorsque les particules sont entièrement dispersées.

Dans l'équation 1.9, la longueur de Debye κ^{-1} est exprimée comme suit :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon \, k_B T}{2.10^3 N_A e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad 1.7$$

où :

- ε_0 est la permittivité du vide,
- e est la charge d'un électron,
- N_A est le nombre d'Avogadro.

Les courbes du potentiel d'interaction total ont été obtenues en considérant les paramètres suivants: la charge de surface, ψ_0 a été supposée égale au potentiel zéta mesuré au pH = 5,6, $\psi_0 = \xi = 51{,}2$ mV ; la constante de Hamaker A = 13 k_BT avec T = 298K.

Pour la concentration de KOH de $10^{-3}M$ (courbe a de la *Figure 4-11*), la distance de séparation D_{p-p} entre les particules est élevée ($D_{p-p} \approx 60nm$, en terme de κ^{-1}, $D_{p-p} = 6\kappa^{-1}$). Cette longue distance de séparation entre les particules suggère que cette suspension est électrostatiquement stable et les particules qu'elle contient ne risquent pas de s'agglomérer.

Lorsque l'on augmente la concentration de KOH à $5*10^{-2}$ M (courbe b de la *Figure 4-11*), la distance interparticulaires se réduit ($D_{p-p} \approx 6$ nm = $1{,}5$ κ^{-1}) et un minimum secondaire du potentiel total d'interaction apparaît. Ce minimum est négatif (V_{TOT} = -263 k_BT) et permet aux particules de demeurer dans un état aggloméré. Une des caractéristiques de cet état aggloméré est que les particules sont liées par des liaisons faibles (principalement des liaisons physicochimiques de type Van der Waals). Les agglomérats résultants restent donc facilement redispersables.

Si l'on continue à augmenter la concentration de KOH, typiquement de 10^{-1} M (courbe c de la *Figure 4-11*), la distance entre les particules devient très petite ($D_{p-p} \approx 4$ nm = 4 κ^{-1}), et le minimum secondaire se creuse davantage (V_{TOT} = -412 k_BT) indiquant que

l'agglomération se poursuit mais que les doubles couches électriques ne se sont pas encore recouvertes.

L'addition d'hydroxyde de potassium (KOH) affecte la distance interparticulaire en réduisant l'épaisseur de la double couche diffuse qui entoure chaque particule. Ces variations de l'épaisseur de la double couche diffuse entrainent aussi bien des variations des diamètres moyens de chute des particules mais aussi des variations des dimensions fractales des agglomérats et de la suspension toute entière.

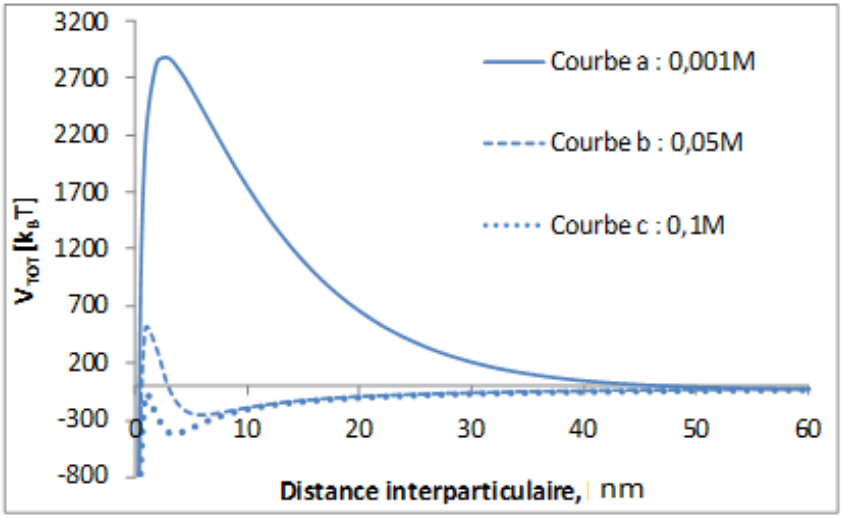


Figure 4- 11 : Potentiel d'interaction totale des particules d'alumines en fonction du pH pour différentes concentrations de KOH

4.4.2 Corrélation entre le diamètre moyen de chute d_{chute} et la dimension fractale $\mathcal{D}_{susp}$

L'addition d'hydroxyde de potassium (KOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl) entraîne des variations du *diamètre moyen de chute* des particules ainsi que la dimension fractale de la suspension, *Figures 4-12 et 4-13*. Ces deux dernières propriétés présentent un comportement symétrique sur une large plage de pH (0,60 à 14) indiquant que la diminution du *diamètre moyen de chute* d_{chute} des agglomérats entraine la création d'espace dénué de particules au sein de la suspension. En effet d_{chute} dépend de la longueur de la double couche diffuse ou longueur de Debye κ^{-1} qui est directement relié à la mobilité électrophorétique µ. Cette mobilité électrophorétique µ est représentée en fonction du pH sur la *Figure 4-14* avec les valeurs de la dimension fractale des

suspensions. μ tend vers zéro autour du pH = 9. Ce pH est défini comme le Point IsoElectrique (PIE) de l'alumine A. Au PIE, l'épaisseur de la double couche diffuse κ^{-1} est minimale réduisant ainsi le diamètre moyen de chute des particules primaire à son minimum. Parallèlement, le *diamètre moyen de chute* des agglomérats augmente. De chaque coté du PIE et aux pH très acide ou très basique, $|\mu|$ augmente, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la double couche diffuse κ^{-1} et donc du diamètre moyen de chute des particules primaires. On note également que la représentation de $\mathcal{D}_{susp}$ en fonction de d_{chute} donne une droite dont le coefficient de détermination vaut 0,78, *Figure 4-13*.

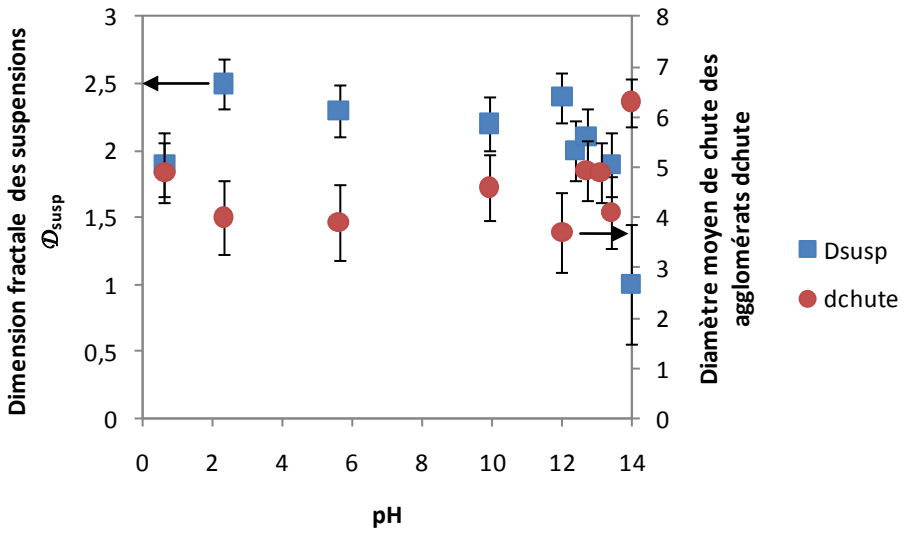


Figure 4- 12 : Suspensions aqueuses d'alumine A : évolution de la taille moyenne des agglomérats et de la dimension fractale

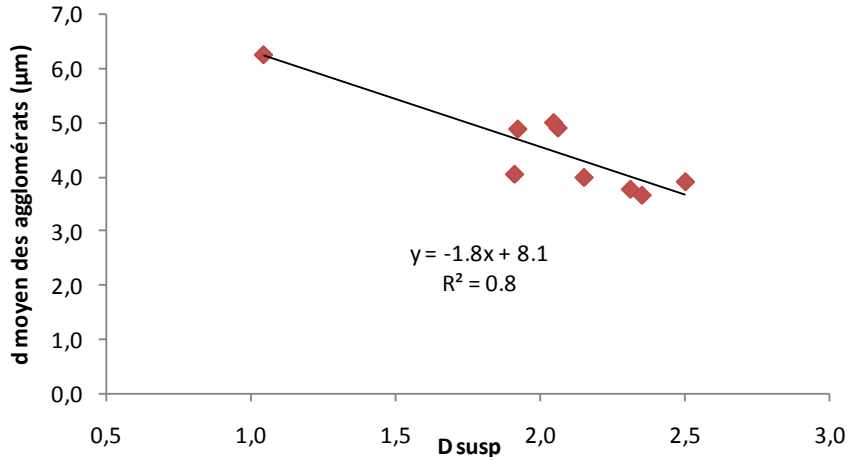


Figure 4- 13 : Corrélation linéaire entre le diamètre moyen des agglomérats et la dimension fractale

Nous avons déjà mentionné l'évolution symétrique de $\mathcal{D}_{susp}$ et de d_{chute} ; nous notons également, au regard des *Figures 4-12* et *4-14*, que $\mathcal{D}_{susp}$ et $|\mu|$ décroient lorsque κ^{-1} diminue. En considérant ces relations, il peut être déduit que μ et $\mathcal{D}_{susp}$ ont également une évolution symétrique, *Figure 4-14*. L'apparition de la symétrie entre les différentes propriétés observées est probablement due à la nature fractale des suspensions d'alumine A.

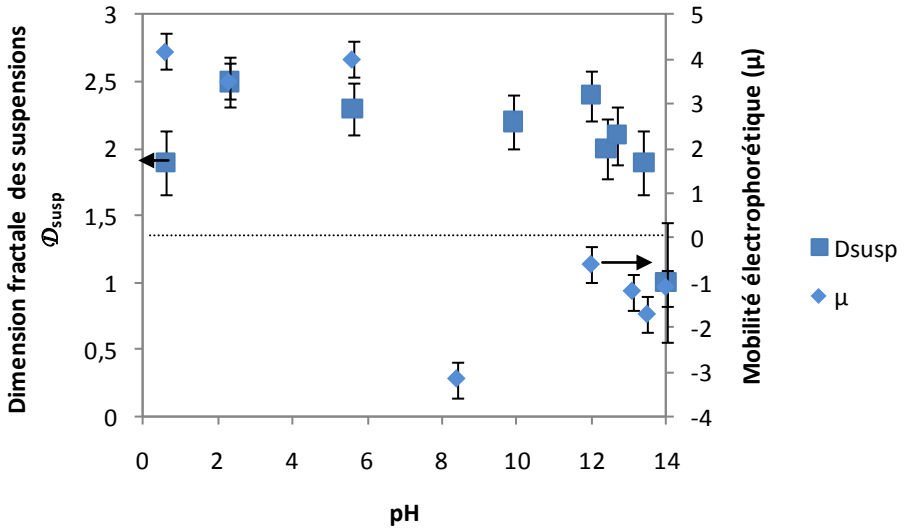


Figure 4- 14 : Suspensions aqueuses d'alumine A : évolution de la mobilité électrophorétique et de la dimension fractale

4.4.3 Comparaison entre $\mathcal{D}_{susp}$ et $\mathcal{D}_a$

La dimension fractale de l'agglomérat $\mathcal{D}_a$ croît toujours lorsque l'épaisseur de double couche électrique κ^{-1} décroît ou bien, que $|\mu|$ tend vers zéro, ce qui est équivalent, *Figure 4-15*. Lorsque l'épaisseur de la double couche électrique κ^{-1} des particules primaires diminue, le *diamètre moyen de chute* de l'agglomérat, sa complexité et sa densité augmentent parallèlement. Ce comportement est contraire à celui de la dimension fractale de la suspension $\mathcal{D}_{susp}$ qui croît avec l'accroissement de κ^{-1} comme on peut le voir sur la *Figure 4-16*. Une faible valeur de $\mathcal{D}_{susp}$ indique la formation d'agglomérats de fortes valeurs de $\mathcal{D}_a$, qui favorisent la formation d'espaces dénués de particules en suspension. Cela conduit à la formation d'une suspension hétérogène, poreuse et instable, *Figure 4-17* (schéma de droite). Une forte valeur de $\mathcal{D}_{susp}$

correspond à une suspension relativement stable : les particules y sont mieux dispersées *Figure 4-17* (schéma de gauche).

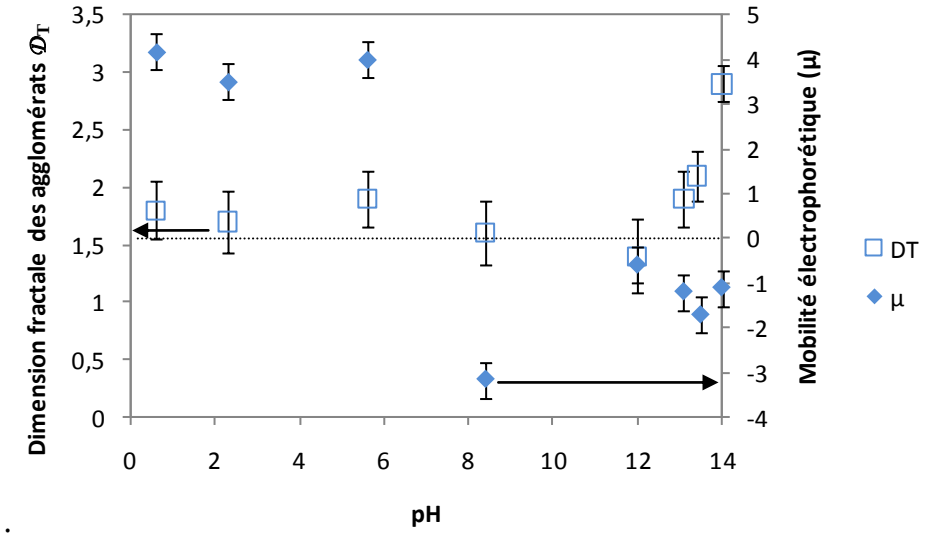


Figure 4- 15 : Suspension aqueuse d'alumine A : Évolution de la mobilité électrophorétique et de la dimension fractale des agglomérats

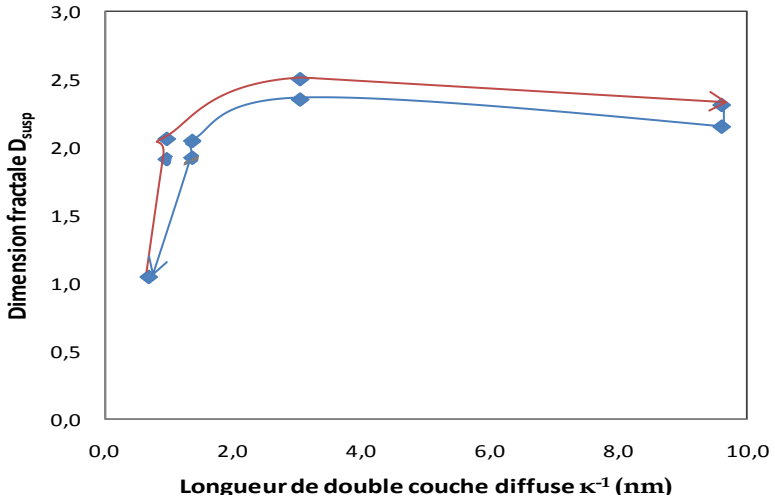


Figure 4- 16 : Suspensions aqueuses d'alumine A: évolution de la dimension fractale en fonction de l'épaisseur de la couche diffuse

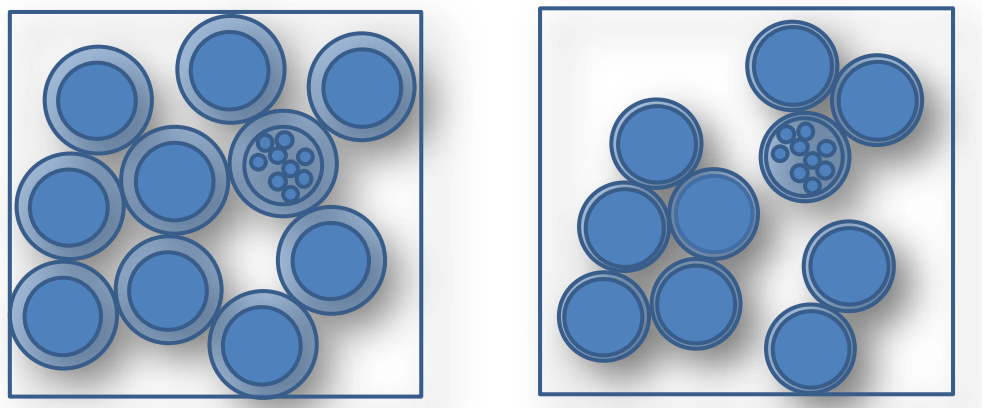


Figure 4- 17 : Représentation schématique d'une suspension d'alumine A stabilisée électrostatiquement : suspension dispersée si la couche diffuse est épaisse, $\mathcal{D}_{susp}$ tend à être élevé (schéma de gauche) ; suspension agglomérée lorsque la couche diffuse est de plus en plus fine, $\mathcal{D}_{susp}$ tend à être de plus en plus petit (schéma de droite)

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les phénomènes d'agglomération et de dispersion des particules dans les suspensions aqueuses ont été étudiés dans le but de déterminer leur structure à travers la dimension fractale aux échelles mésoscopique et macroscopique. Dans le cadre de l'approche numérique, les dimensions fractales $\mathcal{D}_a$ des agglomérats des matériaux analysés ont été trouvées comprises entre 2,5 et 2,7 révélant une structure complexe et dense des agglomérats. Une approche expérimentale de détermination de la dimension fractale aux échelles mésoscopique $\mathcal{D}_a$ et macroscopique $\mathcal{D}_{susp}$ a été également développée. Son application aux suspensions d'alumine A a donné des valeurs de $\mathcal{D}_a$ comprises entre 1,4 et 2,1 et des valeurs de $\mathcal{D}_{susp}$ comprises entre 1 et 2,5 avec une erreur absolue moyenne de ± 0,45 (cf. annexe 3 pour le calcul des erreurs).

Le diamètre moyen de chute des agglomérats et la mobilité électrophorétique des suspensions d'alumine A ont été également mesurés. Ces propriétés usuelles ont été corrélées avec la dimension fractale $\mathcal{D}_{susp}$. Une corrélation de symétrie a été mise en évidence entre ces différentes grandeurs. L'apparition de cette symétrie serait lié à la nature fractale des suspensions analysés. Il a été également montré que $\mathcal{D}_{susp}$ croît avec l'augmentation de la longueur de Debye κ^{-1}. $\mathcal{D}_{susp}$ a pu être distinguée ainsi de $\mathcal{D}_a$ qui augmente avec la diminution de la longueur de Debye. Une valeur élevée de $\mathcal{D}_{susp}$

implique une suspension stable et inversement, une valeur faible de $\mathcal{D}_{susp}$ est synonyme d'instabilité de la suspension.

En résumé, nous avons développé une approche expérimentale qui permet de déterminer deux nouvelles grandeurs : $\mathcal{D}_a$ et $\mathcal{D}_{susp}$. Nous avons montré que ces grandeurs sont adaptées pour la caractérisation de la stabilité électrostatique des suspensions.

4.6 Références bibliographiques du chapitre 4

[BOTET, 2001] Botet R. *" Les fractales en physiques "* Techniques de l'ingénieur, Réf. AF 4500, 2001.

[BLAZY *et al.*, 1999] Blazy P., JDID E-A., Bersillon J-L. *" Décantation. Aspects théoriques. "* Techniques de l'ingénieur, Réf. J3450, 1999.

[BUSCALL, 1982] Buscall, R. *" The elastic properties of structured dispersions: a simple centrifuge method of examination "* Colloids Surf. Vol**. 5**, pp. 269-283, 1982.

[DOBBINS et MEGARIDIS, 1991] Dobbins R. A., Megaridis C. M. *" Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates "* Appl. Opt. Vol. 30, pp. 4747-4754, 1991.

[GMACHOWSKI, 2008] Gmachowski L. *" Free settling of aggregates with mixed statistics "* Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 315(1-3), pp. 57-60, 2008.

[HANRATTY et BANDUKWALA, 1957] Hanratty T.J., Bandukwala A. *" Fluidization and sedimentation of spherical particles "* AIChE J., Vol. 3 pp. 293–296, 1957.

[LAPUERTA *et al.*, 2010] Lapuerta M., Martos F. J., Martín-González G.*" Geometrical determination of the lacunarity of agglomerates with integer fractal dimension "* Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 346, Issue 1, pp. 23-31, 2010.

[MILLS et SNABRE, 1994] Mills P., Snabre P. " *Settling of suspension of hard spheres"* Europhys. Lett. Vol. 25(9), pp. 651-656, 1994.

[WITTEN et SANDER, 1981] Witten, T. A., Sander L. M. *" Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon "* Phys. Rew. Lett. Vol. 47, pp. 1400-1403, 1981.

[Wu *et al.*, 2002] Wu R.M., Lee D.J., Waite T.D., Guan J. *" Multilevel structure of sludge flocs. "* J. Colloid Interface Sci. Vol. 252, pp. 383-392, 2002.

5. Estimation de la dimension fractale des suspensions par réseaux de neurones

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'objectif visé est l'estimation de la dimension fractale d'une suspension à partir des caractéristiques granulaires, physiques et physicochimiques des particules primaires et du milieu liquide. Pour atteindre cet objectif, nous présentons comment sont mis en œuvre les réseaux de neurones. Pour ce faire et après avoir décliné la problématique, il sera nécessaire de suivre une méthodologie de conception pour le modèle neuronal. Celle-ci comprend :

- La constitution de la base de données et la définition des variables potentielles d'entrée et de sortie
- La sélection des variables pertinentes d'entrées
- La sélection de la complexité (nombre de neurones cachés)
- L'évaluation de la performance en généralisation du modèle retenu

Cette démarche sera accompagnée de discussions sur la qualité des paramètres trouvés, des valeurs estimées et des limites de l'utilisation des réseaux de neurones dans ce cas particulier.

5.2 Justification de la méthode

Nous avons montré dans le chapitre 4 que la stabilité électrostatique d'une suspension peut-être estimée au travers de sa dimension fractale. Celle-ci peut être déterminée sur toute la gamme de fraction volumique (du dilué au concentré) et sur la gamme de taille des particules qui s'étend du colloïdale au granulaire ; mais il faut pour cela coupler plusieurs méthodes (diffusions simple et multiple de la lumière pour les suspensions transparentes, sédimentation pour les suspensions déstabilisées, rhéologie pour les suspensions très concentrées ou pâte). Il n'existe à l'heure actuelle aucun dispositif

expérimental qui permette de déterminer la dimension fractale de manière transversale, c'est-à-dire pour tous les types de suspensions, indépendamment du domaine d'activité. Pour palier à ce manque, la modélisation a un rôle à jouer. Ainsi, des modèles physiques ont été développés, mais ces derniers soufrent d'hypothèses restrictives du fait des connaissances limitées sur ces systèmes complexes. De ce fait, une alternative de modélisation consiste à recourir aux approches de type *boîtes noires,* ne nécessitant pas une connaissance approfondie des lois physiques qui régissent le processus à modéliser ; la seule connaissance des variables d'entrée et de sortie du processus peuvent suffire pour élaborer un modèle. En particulier, la mise en œuvre des réseaux de neurones comme boîte noire pour étudier les problèmes liés aux sciences des suspensions, des colloïdes et interfaces est de plus en plus fréquente, section 1.5.6.

5.3 Constitution de la base de données et définition des variables d'entrée et de sortie

La collecte des données a été réalisée selon la méthodologie et les méthodes décrites dans la section 2.1.2. Elle comprend les mesures des variables à l'échelle microscopique (échelle de la particule), et celles des variables aux échelles mésoscopique et macroscopique (échelles du milieu liquide et du système dispersé). Rappelons que cinq (5) matériaux ont fait l'objet de ces mesures : les billes de verre, le kaolin P, le kaolin D, l'alumine A et l'alumine B, section 2.1. Chacun de ces matériaux est identifié dans la base de données sous un code numérique comme reporté en *Tableau 5.1*.

Matériaux	**Code**
Bille de verre	1
Kaolin P	2
Kaolin D	3
Alumine A	4
Alumine B	5

Tableau 5- 1 : Codage numérique des différents matériaux utilisés.

La base de données comprend les mesures de 28 variables d'entrée et d'une variable de sortie : la dimension fractale. Au total, 108 expériences, représentant autant d'exemples pour le réseau de neurones, ont été menées à bien. Une présentation plus approfondie des données numériques pourra être trouvée en annexe 3.

5.3.1 Les variables d'entrée et de sortie

Pour les matériaux, les variables mesurées peuvent être les caractéristiques granulaires, les caractéristiques physicochimiques (notamment celles qui sont liées aux interactions électrostatiques) et les caractéristiques physiques.

Les variables sélectionnées concernant le matériau et listées ci-dessous ont été mesurées :

- Les caractéristiques granulaires
  - Distribution granulométrique
    - *Diamètre moyen*
    - *Étalement granulaire de la distribution granulométrique*
    - *Modes (mode 1, 2, 3 et 4)*
    - *Étalement granulaire de chaque mode*
    - *Aire sous la courbe de chaque mode (valeurs approximatives)*
    - *Aire totale de la distribution*
    - *Surface spécifique BET*
    - *Aire massique*
    - *Rugosité de surface*
- Caractéristiques physicochimiques
  - Interactions électrostatiques
    - *Mobilité électrophorétique (μ)*
    - *Mobilité électrophorétique moyenne (μ_{moy})*
    - *Étalement de la mobilité électrophorétique (delta μ)*
    - *Conductivité*

– Caractéristiques physiques

- *Densité*

Pour le liquide, les variables suivantes ont été mesurées :

- Caractéristiques chimiques
  - *pH*
  - *Variation de la concentration en additif*
- Caractéristiques physiques
  - *Densité*

Ainsi, 28 variables d'entrée sont disponibles pour chaque *exemple*.

La variable de sortie concerne le milieu dispersé : il s'agit de la dimension fractale dont l'estimation fournit une indication de la stabilité de la suspension. Rappelons que la détermination expérimentale de cette propriété est très sensible aux conditions de l'expérience. Sa détermination est donc assujettie aux erreurs de mesure qui peuvent parfois être importantes, nous verrons que ces erreurs vont être la source de difficultés importantes sur l'estimation des paramètres par le réseau de neurones.

5.4 Sélection des variables par la stratégie multi-échelle

La sélection des variables pertinentes a pour but de diminuer le nombre de paramètres du modèle afin d'éviter le sur-paramétrage qui favorise le surajustement, comme présenté au chapitre 1 (dilemme biais-variance). Lorsque, comme c'est le cas dans cette étude, l'on possède des connaissances particulières sur le processus à modéliser, ces connaissances peuvent être mises à profit pour aider à sélectionner les variables nécessaires. Néanmoins, compte tenu des relations de dépendance de certaines variables par rapport à d'autres, il reste nécessaire de sélectionner, par l'expérience, les variables réellement utiles.

Les stratégies de sélection de variables développées dans la littérature sont multiples, elles comprennent principalement la stratégie d'« orthogonalisation et de la variable

aléatoire » et les stratégies ascendante (Stepwise Backward Élimination, SBE) ou descendante (Stepwise Forward Elimination, SFE).

La stratégie d'« orthogonalisation et de la variable aléatoire » consiste à intégrer virtuellement une variable aléatoire dans l'ensemble des variables possibles, puis à classer ces variables (y compris la variable aléatoire) par ordre de pertinence par rapport à la qualité de la sortie, puis à éliminer les variables qui ont un rang inférieur à la variable aléatoire ; ces dernières étant non pertinentes. Cette stratégie a été utilisée avec succès dans un certain nombre de travaux [DUPRAT, 1997], [MONARI et DREYFUS, 2005], [HOI-MING, 2006] mais on peut comprendre aisément qu'il est difficile d'utiliser cette méthode faisant appel à une variable aléatoire dans le contexte de cette étude où les variables peuvent varier grandement, et où le nombre total d'exemple est assez réduit compte tenu des manipulations nombreuses à réaliser. Les stratégies de sélection de variables comme les stratégies ascendante ou descendante nous paraissent donc plus pertinentes ; elles sont de plus relativement simples à manipuler mais peuvent aboutir à des ensembles de variables pertinentes qui ne sont pas optimaux.

Ainsi, considérant la faible dimension de la base disponible par rapport au nombre de variables potentielles, nous avons préféré utiliser les connaissances de la physique du phénomène pour effectuer une réduction des variables. Ainsi, nous avons proposé une stratégie de réduction des variables fondée sur une approche multi-échelle. Au lieu de présenter l'ensemble des variables décrivant le matériaux et le liquide au réseau de neurone devant identifier la dimension fractale, nous avons proposé de réduire les variables caractéristiques du matériau sous la forme du seul code de ce matériau. Ainsi, une classification du type de suspensions, préliminaire à la détermination de la dimension fractale est effectuée *Figure 5-1*.

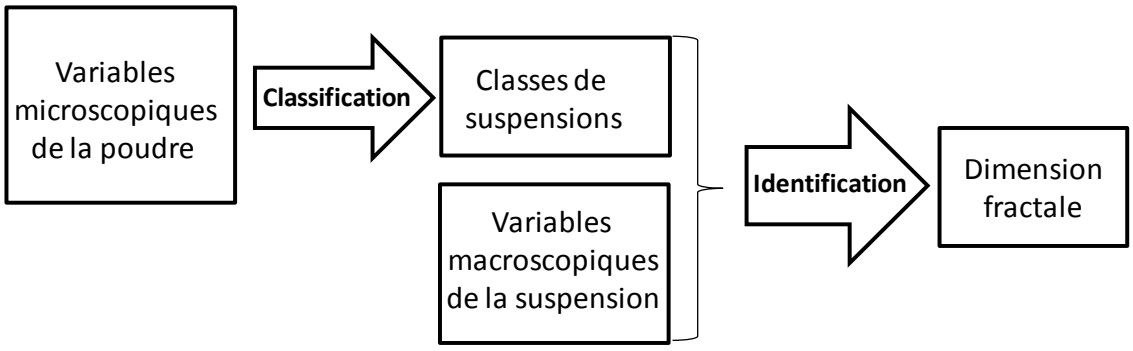


Figure 5- 1 : Schéma d'identification multi-échelle de la dimension fractale

La stratégie multi-échelle consiste donc à effectuer l'identification de la dimension fractale en deux temps : dans le premier temps, le comportement du matériau est identifié de manière automatique ; dans un second temps, la dimension fractale est estimée à partir du comportement du matériau ainsi obtenu et d'un ensemble de variables plus réduit. Le matériau estimé est alors utilisé en lieu et place des variables microscopiques, avec d'éventuelles autres variables macroscopiques pour l'estimation de la dimension fractale. Cette approche apparaît comme une alternative aux approches citées précédemment lorsque le problème posé comporte des variables qui agissent à différentes échelles du système. Son efficacité sera d'autant plus importante que le nombre de variables microscopiques est grand et que celui des variables macroscopiques est faible.

Cette approche a été menée à bien en suivant naturellement une approche de classification par réseaux de neurones. La méthodologie suivie se décompose en deux étapes : tout d'abord la mesure de la complexité de la classification à réaliser (les classes telles que représentées par les exemples mesurés sont elles linéairement séparables ?) ; ensuite le choix de l'architecture la plus adaptée en fonction de la réponse à la question précédente. Si les exemples sont linéairement séparables, un seul neurone suffit ; si les classes sont non-linéairement séparables, un perceptron multicouche sera utilisé. Mais avant toute chose, il est nécessaire de définir le problème de classification que nous cherchons à traiter et comment ce dernier peut être simplifié en procédant au codage des classes.

5.4.1 Problème de classification pour la réduction de variables

L'intérêt du classifieur neuronal réside dans sa capacité à identifier la classe d'appartenance d'un objet inconnu, d'un individu ou encore une situation complexe, au travers de leur description sous forme de vecteur de variables. En fonction des données recueillies et en partant du postulat qu'un certain nombre de matériaux aux caractéristiques microscopiques différentes peuvent néanmoins avoir des comportements similaires, on demandera au réseau de neurones de classifier la situation en présence selon les quatre catégories C_1, C_2, C_3 et C_4. Une suspension est classée dans

la catégorie C_1 lorsque ses caractéristiques microscopiques permettent d'avoir une sédimentation individuelle des particules. Dans cette catégorie, il n'y a pas d'interaction entre les particules. Les particules sédimentent donc de manière indépendante. Cependant, on note des interactions entre les particules et le milieu liquide. Ce sont des interactions hydrodynamiques. Dans la catégorie C_2 seront classées toutes les suspensions qui sont susceptibles de sédimenter en masse et dont les interactions sont de nature physicochimique. Les catégories C_3 et C_4 correspondent respectivement aux suspensions qui sédimentent par compression et à celles qui sédimentent de manière hétérogène ; les interactions entre particules peuvent être physicochimiques ou de contact. Cette différentiation permet de s'affranchir des nombreuses variables microscopiques dans l'élaboration du modèle, de réduire le nombre de variables d'entrée et de contribuer, par la même, à réduire la complexité du réseau de neurones. Le *Tableau 5-2* récapitule les différentes classes de suspensions en fonction du mode de sédimentation et des interactions possibles entre les particules.

		Sédimentation			
		individuelle	masse	compression	hétérogène
Interaction entre les particules	aucune	C_1			
	stérique		C_2	C_3	
	physicochimique		C_2	C_3	C_4
	contact			C_3	C_4

Tableau 5- 2 : Classification des suspensions selon leur structure en sédimentation

Le *Tableau 5-3* donne la liste de quelques variables microscopiques utilisées comme entrées du classifieur. La sortie désirée du classifieur y est également mentionnée.

On notera cependant qu'au regard du faible nombre de matériaux analysés (5 matériaux ont été considérés dans cette étude), le modèle qui découlera ne peut pas constituer en l'état, un dispositif opérationnel. En effet, le nombre de type de matériaux pris comme exemples dans cette étude ne peut représenter de manière exhaustive tous les types de comportement en sédimentation des suspensions, même si le choix effectué permet que

des comportements très divers y soient représentés. Cette démarche a néanmoins comme ambition d'évaluer la faisabilité de mise en œuvre d'un classifieur neuronal de classification des matériaux selon leur comportement en sédimentation par la seule connaissance de leurs caractéristiques microscopiques.

Variables microscopiques (Entrées du classifieur)	**Variables macroscopiques (Sorties du classifieur)**			
Diamètre moyen	C1	C2	C3	C4
Mode 1				
Mode 2				
Mode 3				
Mode 4				
Étalement granulaire				
Étalement granulaire mode 1				
Étalement granulaire mode 2				
Étalement granulaire mode 3				
Étalement granulaire mode 4				
Aire mode 1				
Aire mode 2				
Aire mode 3				
Aire mode 4				
Aire totale				
Densité				
Surface spécifique				
Aire massique				
Énergie de surface				
Mobilité électrophorétique				
Rugosité de surface				
Constante de Hamaker				

Tableau 5- 3 : Liste des variables d'entrée et la variable de sortie du classifieur neuronal

5.4.2 Codage numériques des classes

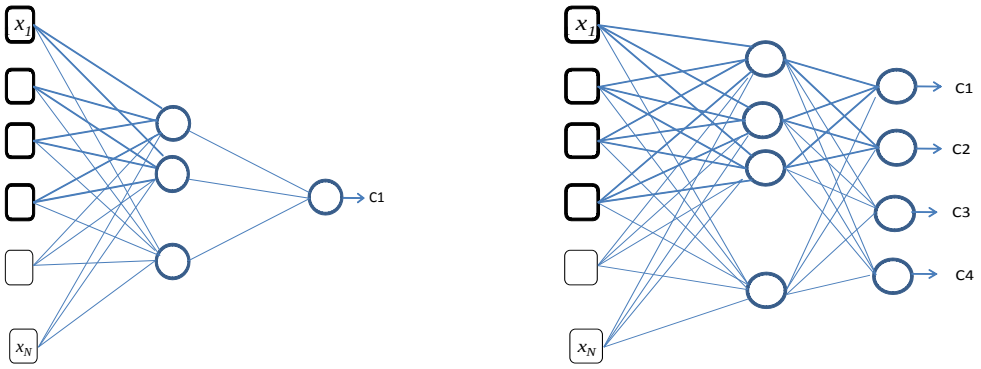
Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, dans un problème de classification, l'information à classifier se trouve en entrée du système et le code de la classe en sortie.

La représentation des exemples dans l'espace des entrées conditionne la séparabilité ou la non séparabilité linéaire des exemples. Si on ne peut remettre en cause les mesures réalisées à ce niveau de l'étude, il est cependant possible de simplifier la tâche de classification en procédant à un codage avantageux. Ceci est réalisé par la méthode de codage « 1 parmi n » proposé par [KNERR, 1991], qui est un codage disjonctif. Pour expliciter, si un exemple appartient à la classe C_1, cet exemple est codé +1 pour la classe C_1 et -1 pour toutes les autres classes comme cela est indiqué dans le *Tableau 5-4*. Dans ce *Tableau 5-4* l'exemple *a* appartient à la classe C_1, l'exemple *b* appartient à la classe C_2, l'exemple *c* appartient à la classe C_3 et l'exemple *d* appartient à la classe C_4.

	C_1	C_2	C_3	C_4
Exemple a	1	-1	-1	-1
Exemple b	-1	1	-1	-1
Exemple c	-1	-1	1	-1
Exemple d	-1	-1	-1	1

Tableau 5- 4 : Codage disjonctif de l'appartenance d'un exemple à une classe.

De plus chaque séparation permettant de déterminer l'appartenance ou non d'un exemple à une classe donnée (C_1, C_2, C_3 ou C_4) est étudiée à l'aide d'un réseau de neurones spécifique *Figure 5-2a*, ce qui implique qu'il y a autant de réseaux que de classes. Une telle approche facilite la classification effectuée par chaque réseau. En effet, chacun d'entre eux n'exécutent qu'une seule tâche de classification à la fois contrairement à ce que ferait un seul réseau qui aurait 4 neurones de sortie et qui ferait quatre tâches de classification simultanément *Figure 5-2b*.



-a- -b-

Figure 5- 2 : Perceptrons multicouches, utilisés comme -a- classifieur à une classe, -b- classifieur à quatre classes.

5.4.3 Séparation linéaire

Comme présenté en début de ce chapitre, et par soucis de parcimonie, il est nécessaire d'évaluer, en premier lieu, si les comportements en sédimentation des matériaux définis par leurs caractéristiques microscopiques sont linéairement séparables, compte-tenu de la base de donnée disponible[8]. L'objectif est de séparer la classe C_x (x = 1, 2, 3 ou 4) des autres. Pour cela, 4 perceptrons (réseau le plus simple ne comportant qu'un neurone binaire) différents notés respectivement P_1, P_2, P_3 et P_4 ont été utilisés. Les variables d'entrée de chaque perceptron correspondent aux 22 caractéristiques microscopiques présentées dans le *Tableau 5-3*. Chaque perceptron est constitué d'un seul neurone binaire dont la sortie vaut -1 ou +1. Cette dernière renseigne sur la classe affectée au comportement présenté.

- Dans le cas de la séparation « C_1 des autres », la classe notée +1 représente les suspensions dont les particules sédimentent individuellement tandis que la classe notée -1 correspond aux autres types de sédimentation ;

[8] *Pour réaliser ces expériences numériques, nous avons utilisé le logiciel RNFpro développé en collaboration avec le laboratoire par D. Bertin. Le logiciel RNFpro permet de réaliser des plans d'expériences qui facilitent le dimensionnement du réseau de neurones. Il est possible de planifier le calcul de modèles de complexité croissante tout en ayant la possibilité de faire plusieurs initialisations pour chaque modèle avec ce logiciel. Ce logiciel sera utilisé tout au long de nos simulations pour les problèmes de séparation ou de non séparation linéaire et pour l'identification de fonction.*

– Dans le cas de la séparation « C_2 des autres », la classe notée +1 représente les suspensions qui sédimentent en masse alors que la classe notée -1 représente tous les autres comportements.

Les cas de séparation « C_3 des autres » et « C_4 des autres » se lisent de manière similaire aux deux premiers énoncés précédemment.

Afin d'évaluer si les classes, représentées par les exemples mesurés sont linéairement séparables, nous proposons d'utiliser la règle du perceptron. Si cette dernière converge vers une solution, alors les exemples sont linéairement séparables [DUDDA et HART, 1973]. Cette méthode permet de savoir si les classes, représentées par la base complète des exemples, sont linéairement séparables, mais ne permet pas d'asseoir de propriétés particulières en généralisation. Ce dernier point doit donc être traité dans une seconde étape. Les 108 exemples de la base de données sont donc considérés pour l'apprentissage de chaque perceptron. La règle du perceptron est appliquée et il apparait que les classes ne sont pas linéairement séparables. Comme illustration, les résultats d'un apprentissage particulier sont exposés dans le *Tableau 5-5*. Ces résultats n'ont cependant pas vocation à être représentatif des performances du modèle car la règle du perceptron ne convergeant pas, ces derniers sont très dépendants de l'initialisation des paramètres et des coefficients de contrôle de l'apprentissage (pas du gradient, présenté en annexe 4).

Perceptron	Taux de réussite	Erreur quadratique moyenne
P_1	80% bc* 20% mc**	0,02
P_2	63% bc 27% mc	0,04
P_3	74% bc 26% mc	0,08
P_4	85% bc 15% mc	0,13

*bc = bien classé **mc = mal classé

Tableau 5- 5 : performance de la classification des suspensions avec un classifieur linéaire : le perceptron à une couche (pas de gradient de 0,01).

Le fait que les différents comportements des suspensions ne soient pas linéairement séparables n'est pas surprenant ; rappelons en effet que la complexité importante du phénomène de sédimentation est justement ce qui justifie l'utilisation de réseaux de neurones. Néanmoins on peut noter que le cadre formel de l'apprentissage par les réseaux de neurones permet de passer aisément d'une séparation de type linéaire à une séparation non linéaire, ce dernier développement est exposé dans la section suivante.

5.4.4 Séparation non linéaire

Comme précédemment, l'objectif est de séparer une classe C_x (x = 1, 2, 3 ou 4) des autres classes, cette fois au moyen d'une hyper surface non linéaire. Le perceptron multicouche présenté sur la *Figure 1-12* est utilisé pour résoudre les problèmes de classification non linéairement séparables. En vue d'optimiser la séparation de chaque classe des autres, quatre réseaux non linéaires distincts ont été construits. Nous noterons ces réseaux I_1, I_2, I_3 et I_4. Pour ce type de réseau, la première étape consiste à trouver le modèle optimal. Il s'agit dans le cas présent d'ajuster le nombre de neurones cachés des quatre réseaux I_1, I_2, I_3 et I_4 afin de déterminer la complexité idéale de chacun, permettant ainsi d'espérer des propriétés en généralisation optimales (compromis biais-variance). Le nombre de neurones cachés doit être ajusté avec soin car il permet d'arbitrer entre le surapprentissage et une architecture trop peu complexe [MONARI, 1999]. Les variables d'entrée de chaque réseau correspondent aux 22 caractéristiques microscopiques mentionnées dans le *Tableau 5-3*. La méthode de sélection du modèle de complexité optimale, ainsi que les résultats obtenus sont exposés ci-dessous.

5.4.4.1 Choix du modèle de complexité optimale : résultat du *leave one out*

Le modèle de complexité optimale a été défini grâce à la méthode du *leave one out* définie dans la section 1.5.4.1. La base de données de 108 exemples a été repartie en trois ensembles : un ensemble d'apprentissage comprenant 80 exemples (soit 75% environ de la base de données), un ensemble de validation de 14 exemples (correspondant à 12% environ de la base de données) et un ensemble de test de 14 exemples également. Les ensembles ont été constitués de manière à ce qu'ils contiennent les exemples de différents comportements à la sédimentation des

suspensions dans les proportions observées expérimentalement. La règle d'apprentissage appliquée est l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La méthode d'arrêt précoce décrite au chapitre 1, section 1.5.4.2, a été choisie pour stopper l'apprentissage et éviter ainsi le surajustement du modèle. Le nombre de neurones cachés a été augmenté itérativement de 1 à 10. Même si nous verrons dans la suite que le nombre de neurones cachés ne peut, en pratique, dépasser 3, il peut être cependant intéressant d'observer le comportement de l'apprentissage au-delà de cette valeur. Pour un nombre de neurones cachés donné, 10 initialisations des paramètres ont été effectuées. L'erreur quadratique est calculée pour chaque exemple de validation. A l'issue du *leave one out* le score de validation, dont l'expression est rappelée ci-dessous (équation 1.57), est calculé pour chaque initialisation et la configuration correspondant au score le plus faible est retenue.

$$E_{VC} = \sqrt{\frac{1}{D}\sum_{i=1}^{D}\left(EQMV_i\right)^2} \qquad 1.65$$

$$EQMV = \sqrt{\frac{1}{N_V}\sum_{k=1}^{N_V}\left[y^k - g(\mathbf{x}^k, \mathbf{c})\right]^2} \qquad 1.66$$

où :

- $EQMV_i$ et N_{Vi} représentent respectivement l'erreur quadratique moyenne de validation et le nombre d'exemples de l'ensemble de validation E_i.

Sur la *Figure 5-2*, nous avons représenté le score minimal retenu en fonction du nombre de neurones cachés. Au regard de la *Figure 5-3* et en prenant en considération le critère de score de validation minimal que nous venons d'énoncer, les modèles optimaux pour les réseaux I_1, I_2, I_3 et I_4 possèdent respectivement 1, 6, 4 et 3 neurones cachés. Cependant, les nombres optimaux de neurones cachés choisis pour les réseaux I_2 et I_3 ne sont pas 6 (respectivement 4), mais 3. En effet, étant donné que le nombre d'exemples d'apprentissage (80) est faible devant le nombre de paramètres à calculer (pour 6 neurones cachés et 22 variables, le réseau comprend 145 paramètres à ajuster[9]) on ne peut raisonnablement utiliser un réseau comportant plus de paramètres à estimer qu'il y a d'exemples d'apprentissage [JOHANNET *et al.*, 1997] , ceci limite donc le nombre de

[9] Un réseau de type perceptron à une couche cachée, recevant n_e variables d'entrées, plus le biais, et possédant n_c neurones cachés comprend $(n_e+1)n_c+n_c+1$ paramètres à ajuster.

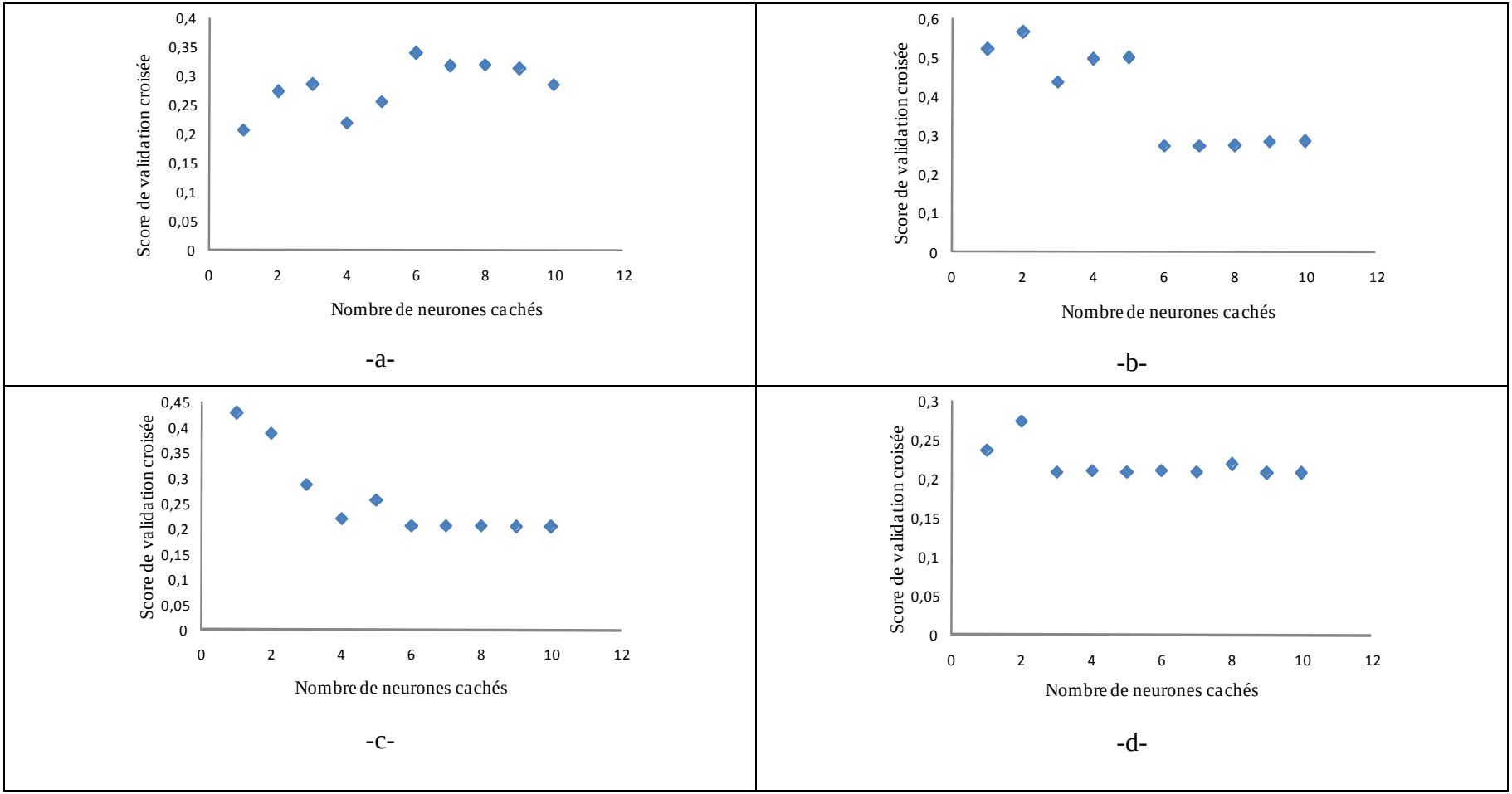
neurones cachés à 3. On peut noter que le réseau I_1 ne nécessite qu'un seul neurone caché, ce qui revient à une non linéarité assez simple de type seuil, ceci signifie que la discrimination de la classe C_1 est assez facile à réaliser. En effet le phénomène de la sédimentation individuelle se distingue aisément des autres phénomènes de sédimentation (en masse, par compression et hétérogène) car c'est le seul phénomène qui peut intervenir dans une suspension lorsque celle-ci a une fraction volumique de particules faible. Comme nous l'avons décrit au chapitre 3, il n'y a pas d'interaction entre les particules dans ce mode de sédimentation alors que dans les autres cas, il y en a au moins deux types (cf. *Tableau 5-2*). De ce point de vue, les suspensions qui sédimentent en mode de sédimentation individuelle peuvent être considérés comme simples. Une telle caractéristique intrinsèque ne pouvant être énoncé que pour la sédimentation individuelle, cela explique que l'on puisse discriminer la classe C_1 avec une fonction simple. Dans la section qui suit, nous procéderons à l'évaluation de la performance en généralisation de ces modèles optimaux en considérant trois ensembles d'exemples différents pour le test.

5.4.4.2 Performance en généralisation des modèles de complexité optimale

L'objectif poursuivi ici est d'évaluer l'erreur en généralisation des modèles optimaux. La difficulté rencontrée est que l'on dispose d'un ensemble restreint d'exemples et que la généralisation est évaluée sur des exemples jamais utilisés lors de l'apprentissage (ensemble de test), ni pour le calcul des paramètres, ni pour l'arrêt de l'apprentissage. Pour que l'erreur estimée sur l'ensemble de test soit une bonne approximation de l'erreur en généralisation, il est important que l'ensemble de test représente le même comportement statistique que l'ensemble des exemples. Pour se faire, nous avons constitués trois ensembles différents de 14 exemples chacun en respectant pour chaque ensemble les proportions des phénomènes de sédimentation observés (2 exemples de sédimentation individuelle, 4 exemples de sédimentation en masse, 2 de sédimentation par compression et 1 exemple de sédimentation hétérogène). Il faut souligner que la petitesse de la base des exemples rend difficile d'ajuster correctement ces proportions, ce qui ne peut que dégrader les propriétés observées en généralisation. En effet on comprend aisément que si le seul exemple représentant un comportement en sédimentation particulier se trouve dans l'ensemble de test, il ne sera pas appris lors de

l'apprentissage et vraisemblablement mal reconnu en test. Ainsi, les quatre réseaux de complexité optimale ont été testés chacun sur les trois ensembles de test définis précédemment. Le taux de réussite moyen et l'erreur quadratique moyenne qui en résultent sont présentés dans le *Tableau 5-6*. Chaque valeur de ce tableau est la moyenne des trois valeurs obtenues en testant successivement le modèle sur chacun des 3 ensembles de test différents.

Figure 5- 3 : Résultats du *leave one out* les réseaux I_1, I_2, I_3 et I_4.



Les taux de réussite ont été évalués en calculant les pourcentages d'exemples bien classés, mal classés et non classés. La règle de prise de décision de chacun des réseaux en fonction du signe de la sortie (calculée par une sigmoïde, donc variant continument), est la suivante : pour la classe i, seul le réseau i doit répondre +1, et les autres -1. Si 2 réseaux répondent +1 ou aucun réseau, alors la classe de l'exemple est indéterminée. Si c'est le réseau inattendu qui répond +1 alors l'exemple est mal classé. En procédant ainsi, la cohérence de la décision prise par les 4 réseaux est vérifiée.

Modèles	Taux de réussite	Erreur quadratique moyenne
I_1	62 % bc*	23,40
	38 % mc**	
	0 % nc***	
I_2	46 % bc	1,98
	39 % mc	
	15 % nc	
I_3	39 % bc	0,69
	15 % mc	
	46 % nc	
I_4	69 % bc	0,36
	16 % mc	
	15 % nc	

*bc : bien classé ; **mc : mal classé ; ***nc : non classé

Tableau 5- 6 : Performance en généralisation

On note que l'erreur quadratique moyenne est très élevée pour les modèles I_1 et I_2. Cette erreur décroit du modèle I_1 au modèle I_4. L'évolution évoquée reflète bien le niveau de difficultés lié à l'obtention de mesures précises de la vitesse de sédimentation à partir de laquelle la dimension fractale est déterminée. En effet l'amplitude des fluctuations entre les mesures est beaucoup plus grande pour les suspensions qui sédimentent individuellement et en masse que celles qui sédimentent par compression ou de manière hétérogène. Les fluctuations entre les mesures sont moindres lorsqu'il s'agit des

suspensions en mode de sédimentation hétérogène. Même si les exemples étudiés couvrent la totalité des comportements à la sédimentation des suspensions, il ne faut cependant pas perdre de vue de leur nombre assez faible. Pour que l'approche développée devienne opérationnelle, il faudrait renforcer la base de données avec d'autres exemples, en particulier issus de suspensions industrielles.

5.5 Identification de la dimension fractale

Cette étape a pour objectif d'estimer la dimension fractale d'une suspension à partir des variables macroscopiques et des classes *vraies* de sédimentation afin de ne pas propager les erreurs de classification observées dans la section précédente. Comme l'indique la méthodologie de conception de modèles, et afin d'évaluer la complexité du problème, nous postulerons d'abord l'hypothèse d'une évolution linéaire de la dimension fractale. Par la suite nous envisagerons une évolution non linéaire. Dans les deux cas, les réseaux de neurones admettent 9 variables d'entrées (5 choisies selon l'avis de l'expert et 4 résultant de l'agrégation de propriétés microscopiques). Ces entrées et leur influence sur la suspension sont présentées dans le *Tableau 5-7*.

5.5.1 Hypothèse de linéarité de la dimension fractale

Comme indiqué au chapitre 1, il est essentiel d'utiliser le modèle le plus parcimonieux, afin d'éviter la surparamétrisation. Dans un premier temps, le filtre linéaire composé d'un seul neurone est donc mis en œuvre pour l'estimation de la dimension fractale. Le réseau utilisé est un modèle comportant 9 entrées et un neurone linéaire qui est également le neurone de sortie. Les entrées et les propriétés sur lesquelles ils influent sont énumérées dans le *Tableau 5-7*. La base de données comprend 108 exemples dont 75% ont été réservés à l'apprentissage, 12% pour l'arrêt et 13% pour le test. La règle d'apprentissage de Levenberg-Marquardt à été mise en œuvre avec la méthode de régularisation d'*arrêt précoce* pour arrêter l'apprentissage. Le minimum du score de validation croisée est reporté sur la *Figure 5-4*. Le réseau linéaire y est reporté comme celui comportant 0 neurone caché.

Variables	**Leur influence sur la suspension**
Fraction volumique	Vitesse de sédimentation Interactions interparticulaires
Ph	Interactions physicochimiques
Mobilité électrophorétique moyenne	Interactions physicochimiques
Étalement des mobilités électrophorétique	Amplitude des interactions physicochimiques
Concentration des additifs	Interactions physicochimiques
Classe de matériaux C_1 (Sédimentation individuelle)	Vitesse des particules Interactions interparticulaires
Classe de matériaux C_2 (Sédimentation en masse)	
Classe de matériaux C_3 (Sédimentation par compression)	
Classe de matériaux C_1 (Sédimentation hétérogène)	

Tableau 5- 7 : Les variables d'entrées dans le cas de la stratégie multiéchelle et leur influence sur la suspension

5.5.2 Modèle non linéaire de la dimension fractale

L'identification de la dimension fractale d'une suspension est réalisée grâce à un perceptron multicouche. Le réseau comporte 9 entrées identiques à celles du modèle linéaire présenté précédemment, une couche de neurones cachés dont il faut déterminer le nombre optimal, et un neurone de sortie linéaire. Cette architecture de réseau est généralement choisie car elle est « l'identificateur universel » pour lequel le théorème « d'approximation universelle » a été démontré. Le choix du nombre de neurones cachés

peut se faire en appliquant la méthode du « leave one out » telle que définie à la section 1.5.4.1 ou de la validation croisée. Compte tenu de la dimension faible de la base d'apprentissage, la méthode du *leave one out* a été appliquée. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

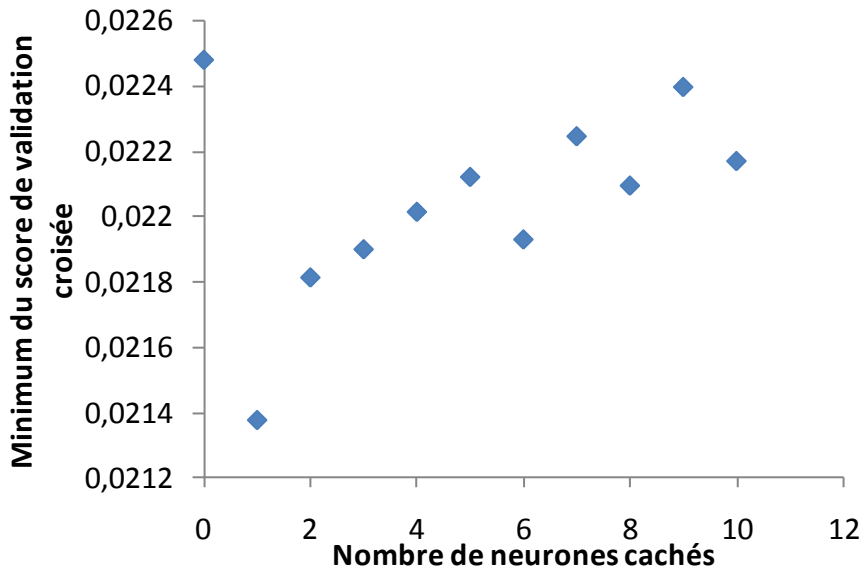


Figure 5- 4 : Variation du minimum de l'erreur quadratique moyenne (sur 10 initialisations) en fonction du nombre de neurones cachés.

5.5.2.1 Ajustement du nombre de neurones cachés : Résultats du leave one out

Comme dans la résolution du problème de classification non linéaire, le modèle optimal pour le problème d'identification non linéaire a été défini grâce à la méthode du *leave one out*. Dans le but de pouvoir comparer le minimum du score de *leave one out* du modèle linéaire à ceux des modèles non linaires, les mêmes conditions utilisées pour réaliser le modèle linéaire ont été appliqués pour la conception des modèles non linéaires. La base de données de 108 exemples a été repartie en 3 ensembles : un ensemble d'apprentissage comprenant 75% des exemples, un ensemble d'arrêt ayant 12% des exemples et un ensemble de test possédant 13% des exemples de la base de données. L'apprentissage a été réalisé avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt et la procédure d'*arrêt précoce* a servi pour arrêter l'apprentissage. L'erreur quadratique est calculée pour chaque exemple de validation en faisant varier le nombre de neurones cachés de 1 à 10 même si en pratique, comme indiqué précédemment et compte-tenu de

la taille de notre base de données, nous ne pourrons utiliser de modèle ayant plus de 4 neurones cachés. Pour un nombre fixe de neurones cachés, 10 initialisations des paramètres sont effectuées. Le minimum du score de validation détermine le modèle optimal. La *Figure 5-4* présente l'évolution du minimum du score de validation en fonction du nombre de neurones cachés et des initialisations. On note que le modèle optimal est celui dont la couche cachée comprend un seul neurone. Ceci laisse présager que le modèle nécessite seulement un effet de seuil.

5.5.2.2 Performance en généralisation du modèle à un neurone caché

La généralisation a été effectuée, successivement sur 3 ensembles de test qui sont en effet, 3 partitions de la base de données ; à chaque fois les deux autres partitions ont servi à l'apprentissage. Le choix de 3 ensembles de test est motivé par la dimension de la base de données et par l'amélioration de l'approximation de l'erreur de généralisation comme cela a été évoqué dans la section 5.4.4.2. Chaque partition comprend 14 exemples qui représentent l'ensemble des phénomènes de sédimentation observés dans une proportion donnée et définie en section 5.4.4.2.

Une fois le modèle à complexité optimale choisi, l'étape suivante est de tester sa performance en généralisation. Cette étape est déclinée dans la section qui suit.

La performance en généralisation du modèle à un neurone caché exprimée en termes d'erreur quadratique moyenne de généralisation sur 3 ensembles de test est de 0,02 pour un coefficient de détermination moyen -1,47. Ce coefficient de détermination est mauvais et exprime un écart important entre les valeurs observées de la dimension fractale et les valeurs estimées comme on peut le voir sur la *Figure 5-5*. Ce sont les valeurs faibles de la dimension fractale qui sont les plus mal estimées. L'écart entre les valeurs observées et celles estimées de la dimension fractale est donc principalement dû aux erreurs de mesures inhérentes aux suspensions de faibles fractions volumiques en solide. Le coefficient de corrélation linéaire entre les valeurs observées et celles estimées est faible (0,31). Si l'on considère la marge d'erreur sur la mesure de la dimension fractale (± 0,45), les valeurs estimées par le modèle neuronal ne sont pour la plupart pas valides, *Figure 5-5*.

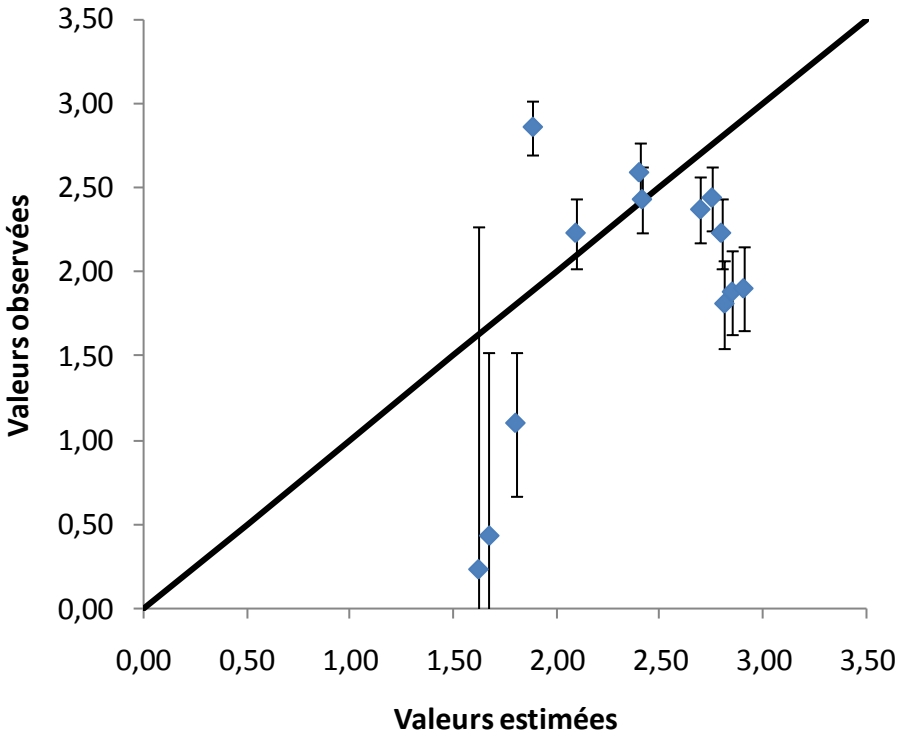


Figure 5- 5 : Valeurs estimées et observées de la dimension fractale en prenant en considération la marge d'erreur sur les mesures

En dépit de la mauvaise qualité de cette identification, une démarche complète d'estimation de la dimension fractale des suspensions aqueuses a été développée. L'intérêt des réseaux de neurones pour l'estimation de la dimension fractale des suspensions n'a pas été démontrée, principalement du fait de la dimension de la base de données actuelle et des erreurs de mesures dues à la grande variabilité de la structure des suspensions, notamment aux faibles fractions volumiques. Nous pensons également que, étant donné que plusieurs variables influent sur la dimension fractale, et que celles-ci peuvent parfois se compenser de sorte que des matériaux différents produisent des suspensions de structure similaire, la réalisation du modèle nécessite une technique de réduction des variables qui prennent en compte ce type d'interaction entre les variables. Dans le temps limité de ce travail nous n'avons cependant pas pu examiner cette hypothèse.

5.6 Conclusion

Ce chapitre consacré à l'estimation de la dimension fractale des suspensions par les réseaux de neurones n'a pas permis d'asseoir la faisabilité de cette estimation. Cependant l'approche réalisée a permis de poser les bases d'une méthodologie rigoureuse, nécessaire à toute utilisation des réseaux de neurones. Le point clé à considérer est la base des exemples qui va servir à la calibration du modèle. Comme nous l'avons soulevé lors de la présentation bibliographique, les études pêchent souvent par un trop faible nombre d'exemples représentatifs de tous les comportements possibles ; cette limitation, due principalement au temps matériel d'acquisition et de traitement des mesures (rappelons que pour notre étude, un exemple nécessite la réalisation de 6 expériences[10]) empêche non seulement de calibrer correctement les modèles mais également d'évaluer correctement leurs propriétés de généralisation. Comme nous l'avons souligné lors de la présentation du problème, la recherche de l'ensemble des variables le plus réduit possible (dilemme biais – variance) nous a conduit à proposer une approche originale, baptisée « multi-échelle » qui, si elle n'a pas été validée par cette étude, n'a pas non plus été invalidée. Nous pensons de plus que la source principale d'erreur qui a conduit l'apprentissage de la fonction à l'échec est plus la variabilité des estimations de la dimension fractale que l'incapacité des réseaux de neurones à apprendre ce comportement particulier. Cette démarche apparaît intéressante et pourrait être développée, d'une part en enrichissant la base de donnée, d'autre part en diminuant significativement l'incertitude sur les estimations des faibles dimensions fractales par une multiplication des expériences représentant les mêmes comportements. Ainsi, le réseau de neurones pourra apprendre la fonction sous tendue par le système tout en s'affranchissant du bruit des mesures rendu moins déterminant.

[10] 3 expériences de détermination de la dimension fractale de la suspension (Turbiscan MA 2000), 1 expérience de granulométrie sur les particules primaires (granulomètre laser LS230), 1 expérience de détermination de la charge de surface des particules (électrophorèse capillaire DELSA 440X) et 1 expérience de détermination de la surface spécifique BET (SA3100)

5.7 Références bibliographiques du chapitre 5

[DUDA et HART, 1973] Duda R. O., Hart P. E. *" Pattern Classification and Scene Analysis "*. Wiley 1973.

[JOHANNET *et al.*, 1997] Johannet A., Diep D., Bonnefoy P., Harroy F. *" Neural-Based Methods for Classification : Comparison, Implementation and Application "* Proceedings of ICSC conference on Soft Computing : SOCO 97 Nîmes, France, pp. 156-163, 1997.

[KNERR et al., 1991] Knerr S., Personnaz L., Dreyfus G. *" Handwritten Digit Recognition by Neural Networks with Single-layer Training "* IEEE Transactions on Neural Networks, vol. 3, 962, 1992.

[MONARI et DREYFUS, 2005] Monari G., Dreyfus G. *" Local Overfitting Control via Leverages "* Neural Computation, Vol. 14, pp. 1481-1506, 2005.

Conclusion générale

L'objectif des travaux réalisé dans cette thèse, était de déterminer la dimension fractale des suspensions aqueuses concentrées de particules minérales dont les dimensions s'étendent du dixième à quelques centaines de micromètres et le développement d'un modèle neuronal pour l'estimation de la structure des suspensions à travers cette dimension fractale, en prenant en considération de manière quantitative, les variables microscopiques relatives aux particules primaires, les interactions interparticulaires et la taille des agglomérats en suspension. Les suspensions de billes de verre non cohésives, les suspensions cohésives de kaolin D et P, et celles d'alumine A et B ont été considérées. Ces matériaux ont été caractérisés par les techniques optiques de caractérisation : le Turbiscan MA 2000 fondé sur la diffusion multiple de la lumière, la granulométrie laser, la diffusion dynamique de la lumière, la sédimentométrie et l'électrophorèse capillaire.

Ces travaux ont permis d'accéder à la dynamique de la distribution de taille apparente des agglomérats dans les suspensions concentrées. Les profils de rétrodiffusion qui permettent de suivre les cinétiques de sédimentation et d'agglomération des particules ont permis cette réalisation. Parce qu'elles sont discriminantes et présentes sur la plupart des profils de rétrodiffusion, la cinétique VMR et, dans une moindre mesure, la cinétique EAR ont été identifiées comme pertinentes pour décrire la vitesse de sédimentation des particules. Les diamètres moyens de chutes déduits de ces cinétiques se sont avérés bien en accord avec ceux déterminés par des techniques granulométriques plus conventionnelles (sédimentométrie, granulométrie laser). Une bonne corrélation a été trouvée également entre la dynamique des distributions de taille apparentes des agglomérats dans différents milieux liquides et la mobilité électrophorétique des particules, ce qui vérifie les hypothèses formulées sur la vitesse de sédimentation des particules et confirme la pertinence du choix de la cinétique VMR pour décrire cette vitesse.

La variation de la distribution de taille des particules dans la suspension modifie la structure de celle-ci. Ces travaux ont conduit à l'établissement d'une procédure analytique complète pour déterminer la structure des agglomérats et des suspensions.

L'étude des agglomérats de kaolin D, à l'échelle caractéristique de l'ordre du diamètre des particules primaires, a révélé leur structure bi-fractale : l'approche d'ajustement non linéaire de la vitesse de sédimentation fournit la dimension fractale de l'agglomérat primaire, et l'approche par la sédimentation libre donne la dimension fractale de l'agglomérat complet, en accord respectivement avec les travaux de [LI *et al*, 2006] et de [WU *et al.*, 2002]. De même, les agglomérats d'alumine présentent une structure bi-échelle. L'étude des suspensions d'alumine A, à l'échelle caractéristique de l'ordre du diamètre des agglomérats, a révélé leur structure fractale. Ainsi, les suspensions d'alumine A sont multi-fractales sur (au moins) 3 échelles de structure. La particularité de ce résultat est que la structure de la suspension ($\mathcal{D}_{susp}$) et celle des agglomérats ($\mathcal{D}_a$) évolue en sens opposé tout en restant deux termes positifs qui permettent de caractériser la stabilité électrostatique des suspensions.

Le principal challenge auquel ce travail a dû faire face est le grand nombre de variables influentes à prendre en compte, pour le développement d'un modèle neuronal, comme pour l'estimation de la dimension fractale de la suspension. Ce travail a permis de proposer une approche « multi-échelle » qui consiste en une modélisation en deux étapes : la réduction des variables par la classification des suspensions selon leur comportement vis-à-vis de la sédimentation et l'identification de la dimension fractale de la suspension. La première étape de l'approche « multi-échelle » a permis de réduire 22 variables microscopiques en 4 variables macroscopiques (correspondant aux quatre classes de comportement des suspensions). La seconde étape utilise ces 4 variables macroscopiques obtenues à l'étape 1, et cinq (5) autres variables macroscopiques (fraction volumique, pH, concentration en électrolyte, variation de la mobilité électrophorétique, mobilité électrophorétique moyenne) comme entrées de l'identificateur universel de la dimension fractale. Bien que les estimations obtenues ne soient pas satisfaisantes, en raison du trop petit nombre d'exemples et de la grande variabilité des mesures, cette démarche apparaît cependant intéressante et pourrait être plus développée, d'une part en enrichissant la base de donnée, d'autre part en diminuant significativement l'incertitude sur les estimations des faibles dimensions fractales par une multiplication des expériences représentant les mêmes comportements. Ainsi, le réseau de neurones pourra apprendre la fonction sous tendue par le système tout en s'affranchissant du bruit des mesures rendu moins déterminant.

Annexe 1 : La règle de rétropropagation

La règle de rétropropagation est une méthode itérative de minimisation de la fonction de coût définie dans le chapitre 1, (eq. 1.50), et rappelé ci-dessous :

$$J(\mathbf{c}) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\left[y_p(\mathbf{x}^k) - g(\mathbf{x}^k, \mathbf{c})\right]^2 = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} J^k(\mathbf{c}) \qquad \text{A1- 1}$$

où :

- $J^k(\mathbf{c})$ est la fonction de coût évalué à la présentation de l'exemple k,
- N est le nombre d'exemples d'apprentissage,
- $\mathbf{c}$ est le vecteur des paramètres.

Afin de limiter les complications, utilisons le cas particulier de la fonction de coût partielle définie ci-dessous :

$$J^k(\mathbf{c}) = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{ns}\left(d_s^k - s_s^k\right)^2 \qquad \text{A1- 2}$$

où :

- d_s^k est la sortie désirée du neurone s, à la présentation de l'exemple k,
- s_s^k est la sortie du neurones s, évalué à la présentation de l'exemple k,
- s est l'indice des neurones de sortie,
- ns est le nombre total de neurones de sortie.

La rétropropagation est une règle du gradient de plus grande pente. Nous la décrivons ici pour un gradient partiel afin de simplifier les notations.

Lorsqu'on présente un exemple k au réseau, l'algorithme de la rétropropagation calcule, en premier lieu, la valeur de l'état des neurones (la propagation), puis il calcule l'incrément des coefficients depuis les neurones de sortie vers les neurones cachées. Pour cela, le réseau calcule dans l'ordre :

1. Les potentiels et les sorties des neurones cachés[11] :

$$s_i^k = f\left(u_i^k\right); \qquad \text{A1- 3}$$

avec :

$$u_i^k = \sum_j c_{ij} s_j^k \qquad \text{A1- 4}$$

et où :

- u_i^k est le potentiel du neurone i évalué à la présentation de l'exemple k.

Dans le cas d'un réseau à deux couches, le neurone j est en réalité une entrée extérieure e_j, mais on peut la considérer comme un état de neurone afin de garder toute généralité aux calculs qui vont suivre.

2. Les potentiels et les sorties des neurones de sortie :

$$s_s^k = f\left(u_s^k\right); \qquad \text{A1- 5}$$

avec :

$$u_s^k = \sum_i c_{si} s_i^k \qquad \text{A1- 6}$$

et où :

- u_s^k est le potentiel du neurone s de sortie, évalué à la présentation de l'exemple k.
- i représente les indices des neurones cachés de la couche précédant la couche de neurones de sortie ; seule la dérivée du terme i est non nulle.

3. L'incrément des coefficients liés aux neurones de sortie ;
4. L'incrément des coefficients de tous les neurones cachés.

Le détail des calculs des étapes 3 et 4 est données ci-dessous :

- Calcul de l'incrément des coefficients de la couche de neurones de sortie

Pour le coefficient c_{si} liant le neurone caché i au neurone de sortie s, on a :

$$\frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial c_{si}} = \frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial u_s^k} \frac{\partial u_s^k}{\partial c_{si}} \qquad \text{A1- 7}$$

[11] On différencie les neurones cachés d'indice i, les neurones de sortie d'indice s, et les entrées d'indice j.

Les deux termes de l'équation A1- 7 se calculent séparément. Commençons par le second terme $\frac{\partial u_s^k}{\partial c_{si}}$. La dérivée de l'équation A1- 6, donc du potentiel u_s^k par rapport au coefficient c_{si} vaut s_i^k , soit :

$$\frac{\partial u_s^k}{\partial c_{si}} = \frac{\partial\left(\sum_i c_{si} s_i^k\right)}{\partial c_{si}} = s_i^k \qquad \text{A1- 8}$$

Calcul du premier terme $\frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial u_s^k}$:

Nous retrouverons ce type de dérivée par la suite, dans l'annexe 2 relatif à la règle de Levenberg-Marquardt. Notons la : r_s^k.

$$r_s^k = \frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial u_s^k} = \frac{\partial\left(\frac{1}{2}\sum_{s=1}^{ns}\left(d_s^k - s_s^k\right)^2\right)}{\partial u_s^k} = -\left(d_s^k - s_s^k\right) f'\left(u_s^k\right) \qquad \text{A1- 9}$$

L'expression A1-9 prend donc la forme :

$$\frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial c_{si}} = -\left(d_s^k - s_s^k\right) f'\left(u_s^k\right) s_i^k \qquad \text{A1- 10}$$

Soit μ le pas du gradient et considérons l'opposé du gradient afin que la fonction de coût $J^k(\mathbf{c})$ soit bien décroissante, au total l'incrément des coefficients de la couche de neurones de sortie vaut :

$$\Delta c_{si}^k = -\mu \frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial c_{si}} = \mu\left(d_s^k - s_s^k\right) f'\left(u_s^k\right) s_i^k \qquad \text{A1- 11}$$

μ est choisit arbitrairement petite afin de descendre doucement vers le minimum de la fonction de coût.

- Calcul de l'incrément des coefficients de la couche de neurones de sortie

Pour le coefficient c_{ij} qui lie le neurone caché j au neurone i, le gradient de la fonction de coût partielle s'exprime comme suit :

$$\frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial c_{ij}} = \frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial u_i^k}\frac{\partial u_j^k}{\partial c_{ij}} \qquad \text{A1- 12}$$

Commençons comme dans le cas précédent à évaluer la dérivée du deuxième terme de l'équation A1-12, il se calcule de la même manière. On a :

$$\frac{\partial u_j^k}{\partial c_{ij}} = s_j^k \qquad \text{A1- 13}$$

Calcul du premier terme :

On pose que :

$$r_i^k = \frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial u_i^k} \qquad \text{A1- 14}$$

En remplaçant la dérivée de la fonction de coût par sa valeur, on obtient:

$$r_i^k = \sum_s^{ns} -\left(d_s^k - s_s^k\right) f'\left(u_s^k\right)\frac{\partial u_s^k}{\partial u_i^k} \qquad \text{A1- 15}$$

$$r_i^k = \sum_s^{ns} -\left(d_s^k - s_s^k\right) f'\left(u_s^k\right)\frac{\partial u_s^k}{\partial s_i^k}\frac{\partial s_i^k}{\partial u_i^k} \qquad \text{A1- 16}$$

On reconnaît dans la première partie le terme r_s^k :

$$r_i^k = \sum_s^{ns} r_s^k \frac{\partial u_s^k}{\partial s_i^k}\frac{\partial s_i^k}{\partial u_i^k} \qquad \text{A1- 17}$$

Qui peut s'exprimer comme :

$$r_i^k = \sum_s^{ns} r_s^k c_{si} f'\left(u_i^k\right) \qquad \text{A1- 18}$$

Ainsi de manière générale, si l'on appelle $\{h\}$ les indices des neurones sur lesquels agit le neurone caché i (couches supérieures), on peut écrire :

$$r_i^k = \sum_{\{h\}} r_h^k c_{hi} f'\left(u_i^k\right) \qquad \text{A1- 19}$$

La somme permet de diffuser l'influence du coefficient c_{ij} sur le critère J via tous les neurones des couches supérieures. On voit ainsi que de proche en proche, les coefficients peuvent être calculés jusqu'à celui d'un neurone de sortie.

On peut donc voir la rétropropagation comme la propagation de valeurs depuis la sortie vers les entrées au travers d'un réseau de neurones linéaires. Les coefficients de ce réseau sont les mêmes, l'état à propager est la grandeur r^k, la fonction d'évaluation linéaire de chaque neurone est la multiplication par le scalaire $f'\left(u_i^k\right)$ pour le neurone i (pour la phase de rétropropagation, u_i^k est fixé).

Au fur et à mesure de la rétropropagation (en commençant par la sortie), pour tous les coefficients, on calcule :

$$\Delta c_{ij}^k = -\mu \frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial c_{ij}} = -\mu\, r_i^k s_j^k \qquad \text{A1- 20}$$

Ainsi donc, la règle de la rétropropagation peut se synthétiser comme suit :

1. Calcul de la propagation
2. Calcul des incréments des Δc_{ij}^k en commençant par la sortie :

$$\Delta c_{ij}^k = -\mu\, r_i^k s_j^k \qquad \text{A1- 21}$$

avec

$r_i^k = -\left(d_s^k - s_s^k\right) f'\left(u_s^k\right)$ pour un coefficient lié à un neurone de sortie

ou

$r_i^k = \sum_{\{h\}} r_h^k c_{hi} f'\left(u_i^k\right)$ pour un coefficient lié à un neurone caché.

Annexe 2 : La règle de Levenberg-Marquardt

La méthode d'estimation du gradient du second ordre selon l'algorithme de Levenberg-Marquardt utilise une approximation du Hessien calculée à l'aide des produits des dérivés premières. La première étape est donc de calculer le gradient de la fonction de coût $J^k(\mathbf{c})$ qui a été présenté au chapitre 1 et rappelé dans l'annexe 1. L'algorithme de la rétropropagation permet de calculer ce gradient, comme cela est indiqué dans l'annexe 1. Il se met en œuvre de la façon suivante :

- Le calcul du potentiel et de l'état des neurones : les exemples sont présentés successivement au réseau ; pour chacun, le réseau calcule les potentiels, les sorties des neurones cachées et ceux des neurones de sorties.
- Le calcul des incréments des coefficient : le calcul des dérivés premières en commençant par le neurone de sortie s'exprime ainsi à la présentation de l'exemple k (s_i est la sortie du neurone i (neurone caché ou neurone de sortie), et u_i est son potentiel) ; u_i^k est le potentiel du neurone i évalué à la présentation de l'exemple k) :

$$\frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\mathbf{c}_{ij}} = r_i^k s_j^k \qquad \text{A2- 1}$$

  - Pour les paramètres liés au neurone de sortie i :

$$r_i^k = -\left(d_s^k - s_s^k\right) f'\left(u_s^k\right) \qquad \text{A2- 2}$$

  - Pour les paramètres d'entrées des neurones cachés :

$$r_i^k = \sum_{\{h\}} r_h^k c_{hi} f'\left(u_i^k\right) \qquad \text{A2- 3}$$

  où :

    - h est l'indice des neurones sur lesquels agit le neurone i (dans le cas d'un réseau à une seule couche cachée, h représente donc les neurones de la couche de sortie).

Les dérivées premières sont calculées à l'issue de la présentation des N exemples d'apprentissage par addition des dérivées ainsi obtenues :

$$\frac{\partial J(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}_{ij}} = \sum_k \left(\frac{\partial J^k(\mathbf{c})}{\partial \mathbf{c}_{ij}} \right) \qquad \text{A2- 4}$$

S'inspirant du principe des méthodes de gradient du second ordre, la règle de Levenberg-Marquardt calcule les paramètres $\mathbf{c}^{(i+1)}$ selon l'expression suivante :

$$\mathbf{c}^{(i+1)} = \mathbf{c}^{(i)} - \left[\tilde{\mathbf{H}}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right) + \lambda_{i+1}\mathbf{I} \right]^{-1} \nabla \mathbf{J}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right) \qquad \text{A2- 5}$$

où :

- $\tilde{\mathbf{H}}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right)$ est l'approximation du Hessien $\mathbf{H}$ de la fonction de coût $\mathbf{J}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right)$ à la présentation i de l'ensemble complet d'apprentissage. Les termes de la matrices $\tilde{\mathbf{H}}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right)$ sont :

$$h_{ij,lm}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right) = \frac{\partial J\left(\mathbf{c}^{(i)}\right)}{\partial \mathbf{c}_{ij}} \frac{\partial J\left(\mathbf{c}^{(i)}\right)}{\partial \mathbf{c}_{lm}} \qquad \text{A2- 6}$$

- **I** est la matrice identité,
- λ_{i+1} est le paramètre qui assure le bon conditionnement de la matrice au démarrage de l'algorithme.

On pourra noter que $\tilde{\mathbf{H}}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right)$ ne fait intervenir que les dérivées premières de la fonction de coût dont on a vu précédemment qu'elles pouvaient être calculées aisément, elle permet donc de diminuer la complexité de l'algorithme en évitant de calculer toutes les dérivées secondes (au nombre de P^2 si le P est nombre de coefficients)

Le paramètre λ_{i+1} représente, en quelques sortes, l'inverse du pas de gradient de premier ordre à l'itération (i+1) : au début de l'apprentissage, le paramètre λ_{i+1} est choisi grand afin de rendre la matrice $\left[\tilde{\mathbf{H}}\left(\mathbf{c}^{(i)}\right) + \lambda_{i+1}\mathbf{I} \right]$ à diagonale dominante ; la méthode est alors équivalente à une méthode de premier ordre ; lorsque les coefficients se rapprochent du minimum de la fonction de coût, λ_{i+1} est progressivement diminué et les termes du second ordre peuvent prendre toute leur importance.

Annexe 3 : Erreurs de mesure sur la vitesse de sédimentation et leur propagation

A Les erreurs de mesures :

Les sources d'erreurs de mesure sur la vitesse de sédimentation sont principalement de deux types pour les expériences menées pendant cette étude :

3. L'erreur de précision de mesure Δ_T liée à l'appareil (Turbiscan MA 2000) :

   Δ_T = 0,1 mm/min soit Δ_T = 1,67 µm/s

   Cette erreur correspond à la valeur d'une unité du dernier chiffre d'affichage de la hauteur de la colonne (0,1 mm) par la durée d'espacement des scans (1 min).

- La dispersion statistique Δ_{ds} des mesures : Cette erreur est due à la non reproductibilité parfaite des mesures. Elle comprend :
  - l'erreur d'échantillonnage (prélèvement d'un échantillon non représentatif de ce qu'on veut mesurer),
  - l'erreur de préparation : la préparation de l'échantillon introduit un biais (altération de l'état initial de la suspensions due à la sédimentation des particules pendant le chargement de la colonne de sédimentation dans le Turbiscan, variation du niveau d'échantillon dans la cellule, variation du coefficient de réflexion du verre due au nettoyage…),
  - l'erreur de traitement des profils de sédimentation : cette erreur est liée au choix de la zone du sédiment à traiter lorsque cette dernière n'est pas clairement définie. Elle provient également du suivi de l'évolution des interfaces : si le point d'inflexion qui sert de repère est manquant sur les profils en rétrodiffusion, le relevé des données de sédimentation devient moins précise).

Nous avons estimé la dispersion statistique sur les cinq (5) matériaux présentés dans ce manuscrit. Trois (3) séries de 20 mesures de vitesse de sédimentation ont été réalisées pour chaque matériau ; une série s'étendant du domaine des suspensions diluées (0,1

%v) au domaine des suspensions concentrées (7,8 %v). L'écart type moyen obtenu est de 0,56 µm/s.

$$\sigma_{moy} = 0{,}56 \text{ µm/s}$$

La dispersion statistique est exprimée en fonction de l'écart type comme suit :

$$\Delta_{ds} = \tau . \sigma_{moy} \qquad \text{A3-1}$$

où τ dépend du niveau de confiance (de l'erreur admissible).

Si nous considérons que $\tau = 1{,}73$, la loi de Student donne (pour 20 mesures) un intervalle de confiance de 90 %, ce qui signifie que 90% des mesures de vitesse de sédimentation sont comprises entre $v + \sigma_{moy}$ et $v - \sigma_{moy}$ et que les 10% sont hors de cet intervalle.

L'erreur totale commise sur la mesure de la vitesse de sédimentation est :

$$\Delta v = \Delta_T + \Delta_{ds} \qquad \text{A3-2}$$

soit $\Delta = 1{,}67 + 0{,}97 = 2{,}64$ µm/s.

B La propagation des erreurs de mesure :

Les mesures de la vitesse de sédimentation sont utilisés pour calculer le diamètre moyen de chute et la dimension fractale. Les erreurs commises sur la vitesse de sédimentation sont donc propagées à travers les relations mathématiques qui lient les trois grandeurs. Nous commencerons par estimer l'erreur sur le diamètre moyen de chute, puis nous considérerons, par la suite, l'erreur sur la dimension fractale.

a) L'erreur sur le diamètre moyen de chute :

La relation qui lie la vitesse de sédimentation au diamètre moyen de chute (d_{chute}) des particules est exprimée comme suit (pour simplifier les expressions, nous omettons l'indice *chute* qui accompagne le diamètre moyen de chute d) :

g

$$v(\phi, d) = \frac{(\rho_p - \rho_l) \times g \times d^2}{18 \times \eta} \times \frac{1-\phi}{1 + \frac{4{,}6\phi}{(1-\phi)^3}} \qquad \text{A3-3}$$

où :

- ρ_p et ρ_l sont respectivement les masses volumiques des particules de diamètre d et du liquide dispersant de viscosité η ,

- g est l'accélération de la pesanteur,
- k est un paramètre libre qui vaut 4,6 pour les particules non-browniennes,
- ϕ est la fraction volumique du solide.

Nous supposerons que les grandeurs ρ_p , ρ_l, η , g et ϕ sont des constantes connues avec précision. On peut ainsi réécrire l'équation A3-3 sous la forme simplifiée ci-dessous :

$$v(d) = \Gamma d^2 \qquad \text{A3-4}$$

$$\text{avec } \Gamma = \frac{(\rho_p - \rho_l)g}{18 \times \eta} \frac{1-\phi}{1+\frac{4{,}6\phi}{(1-\phi)^3}} \qquad \text{A3-5}$$

En dérivant v par rapport à d et en prenant la valeur absolue, on obtient l'erreur $|\Delta d|$ comme suit :

$$|\Delta v| = \left|\frac{\partial v}{\partial r}\Delta d\right| = 2\Gamma d|\Delta d| \qquad \text{A3-6}$$

En divisant par v, on a :

$$\left|\frac{\Delta v}{v}\right| = 2\left|\frac{\Delta d}{d}\right| \qquad \text{A3-7}$$

D'où,

$$|\Delta d| = \frac{d}{2}\left|\frac{\Delta v}{v}\right| \qquad \text{A3-8}$$

b) L'erreur sur la dimension fractale des agglomérats et des suspensions

Comme précédemment, nous allons commencer par donner la relation qui lie la vitesse de sédimentation à la dimension fractale des agglomérats $\mathcal{D}_T$ et à la suspension $\mathcal{D}_{susp}$. Elle est exprimée comme suit (nous omettons les indices *T* et *susp* pour simplifier les notations) :

$$v = \left(\frac{d}{2r}\right)^{\mathcal{D}-1} \qquad \text{A3-9}$$

où :

- Si $\mathcal{D} = \mathcal{D}_T$, d est le diamètres moyen de chute de l'agglomérat,

- Sinon, $\mathcal{D} = \mathcal{D}_{susp}$. Dans ce cas, d peut être confondu à la longueur caractéristique ℓ que nous avons décrite dans le chapitre 4, section 4.3.2.3.
- r est le rayon des particules primaires que l'on supposera constant et connu avec précision.

De la relation A3-9, on obtient :

$$\mathcal{D}(v,d) = \frac{\ln v}{\ln \frac{d}{2r}} + 1 \qquad \text{A3-10}$$

Pour évaluer l'erreur $|\Delta\mathcal{D}|$ de la grandeur $\mathcal{D}$ qui est fonction de deux variables v et d (on suppose qu'elles sont indépendantes), nous allons faire intervenir les dérivées partielles.

$$|\Delta\mathcal{D}(v,d)| = \left| \frac{1}{\ln \frac{d}{2r}} \frac{\partial\mathcal{D}(v,d)}{\partial d} \Delta d \right| + \left| \ln v \frac{\partial\mathcal{D}(v,d)}{\partial v} \Delta v \right| \qquad \text{A3-11}$$

En appliquant les formules usuelles de dérivation, on trouve l'erreur sur la dimension fractale en fonction des erreurs sur la détermination de la vitesse et du diamètre moyen de chute :

$$|\Delta\mathcal{D}| = \frac{1}{v \ln \frac{d}{2r}} |\Delta v| + \frac{2r \ln v}{\left(\ln \frac{d}{2r} \right)^2 d} |\Delta d| \qquad \text{A3-12}$$

Annexe 4 : Coefficient de contrôle de l'apprentissage, Règle du perceptron

Paramètres d'apprentissage	Valeurs
Numéro de la suite	1
Règle d'apprentissage	Perceptron
Méthode de calcul	Gradient total
Pas du gradient	0,01
Nombre de présentation	100

Tableau A5- 1 : Paramètres de contrôle de l'apprentissage pour la règle du perceptron

Annexe 5 : Valorisation des travaux réalisés

5. 1 Publications

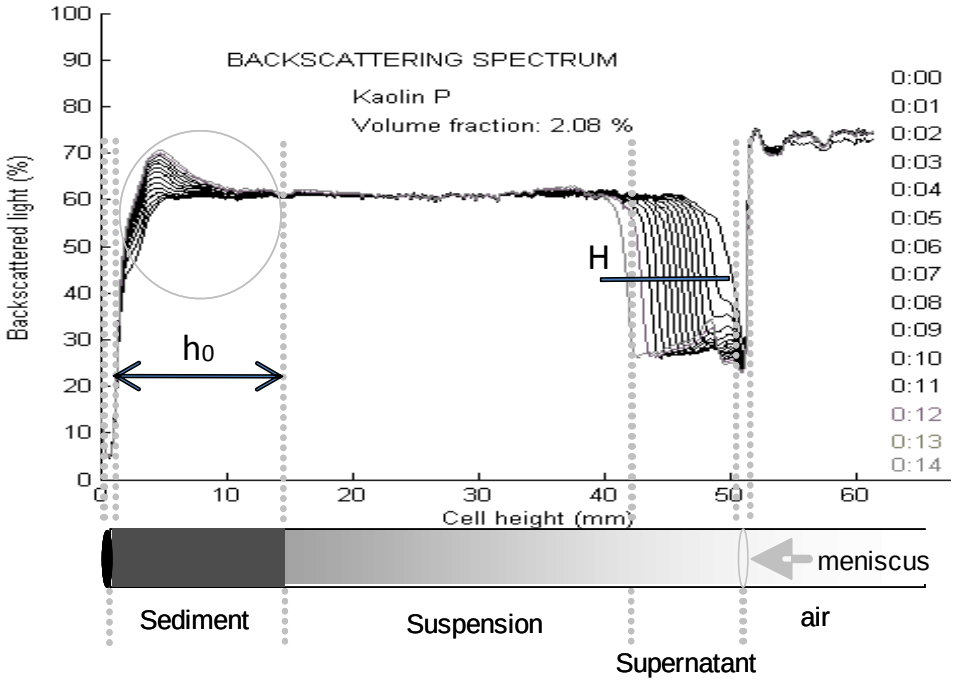
5.1.1 Publication acceptée dans la revue « Powder Technologie »

(DOI: 10.1016/j.powtec.2010.08.016)

J. BONGONO, N. AZEMA*, A. JOHANNET, P. GAUDON
Centre des Matériaux de Grande Diffusion. Ecole des Mines, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès, Cédex, France
*Corresponding author: nathalie.azema@ema.fr

Graphical abstract:

Sedimentation process of suspensions is recorded using the Turbiscan MA 2000 device. It allows determining the settling velocity of particles. Nonlinear adjustment of the later property gives the number of primary particles per agglomerate *N*, agglomerate radius *R*, its fractal dimension D_f and thus the most of the hydrodynamic characteristics of agglomerates.



Determination of the characteristics of agglomerates in aqueous suspensions using nonlinear optimization

J. BONGONO, N. AZEMA*, A. JOHANNET, P. GAUDON
Centre des Matériaux de Grande Diffusion. Ecole des Mines, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès, Cédex, France
*Corresponding author: nathalie.azema@mines-ales.fr

Abstract

Measurement of characteristics of particles in suspensions without dilution has a practical interest in formulation, mineral processing, material sciences and environmental technologies.

These characteristics are the size, shape, and surface properties of the primary particles, and also the size, structure and the number of primary particles in the agglomerates.

In this work, the multiple light scattering model through the optical analyzer, Turbiscan MA 2000 is used to determine the mean settling velocities of monodisperse glass beads and two polydisperse samples of powders, kaolin D and alumina, differing by their particle size distribution, their shape and their surface properties.

Beyond the experimental validation of theoretical and empirical predictions, the nonlinear adjustment of experimental settling data gives the number of primary particles per agglomerate and the agglomerate size. These two characteristics lead to determination of the fractal dimension of the agglomerates. The later was found in the range of 2.5-2.7 for all suspensions examined. The calculation of permeability and spherical factor reveals the nonspherical impermeable agglomerates.

Keywords: Suspensions - settling velocity – agglomerate - fractal dimension - multiple light scattering

1. Introduction

Most of industrial processes involve suspensions as an intermediary of production, final products or as effluents. These suspensions are instable and present various behaviors. Most of them are aqueous and concentrated. Their properties are dependent on primary particles, agglomerates and liquid medium characteristics which are localized at the microscopic, mesoscopic and macroscopic scales respectively. The control of the behavior of these suspensions requires the establishment of the relationships between all the characteristics at all scales. The investigation methods are various due to the diversity of suspensions. Each suspension seems to be specific and is considered as a particular case. Both light scattering, monitoring and image analysis, devoted to the determination of the structural characteristics of agglomerates formed in suspensions have their limitations [1]. Blakey and al. [2] show that the microscopic properties (e.g. surface charge of primary particles, their distance of separation, their size …) cannot estimate the effect of the structure on the macroscopic properties (e.g. viscosity, electrostatic stability …) of aqueous suspension of goethite for some conditions. Determination of transversal parameters such as structural characteristic (e.g. mass fractal dimension, D_f) for all type of suspensions with a single method is a key point for rapid and accurate control of these media. Fractal dimension determines the structure of agglomerates and the suspension. This parameter is dependant to the microscopic properties of particles and liquid medium and it's well correlated with most of the usual macroscopic properties of suspension, justifying the increasing number of researches concerning its determination over the last years.

In this work, we proposed an approach for the determination of the fractal dimension D_f based on the measurement of the settling velocity and on the nonlinear optimization of the experimental settling data. The optimization of the parameters enabled the calculation of D_f.

This paper includes the fundamentals on sedimentation process and particle velocity in

section 2. The settling data is recorded with the concentrate suspensions analyzer, Turbiscan MA 2000, the principle of which is presented in section 3. The results including some hydrodynamic characteristics are presented in section 4. Section 5 is devoted for the discussion.

2. Theoretical developments

2.1 Sedimentation process and particle velocity

As a suspension settles in a closed container, the concentration necessarily becomes non-uniform. A clear layer, devoid of particles, forms at the top and sediment at the bottom. In addition, concentration gradients can appear in the region above the sediment.

The processes which convert the homogenous suspension into a suspension with two separate regions, clear liquid and sediment can be described with the following:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial f(\phi)}{\partial x} = 0 \ , \qquad (1)$$

with $0 \le x \le h$, $t > 0$ and where $f(\phi) = v_p \times \phi$ is the flux function; v_p, ϕ, x, t stand for particle velocity, particle volume fraction, height of the settling column and time respectively. Equation (1) is considered together with the initial condition

$$\phi(x,0)=\begin{cases}0 & for\ x=h,\\ \phi_0 & for\ 0<x<h,\\ \phi_{\max} & for\ x=0\end{cases}$$

where it is assumed that the function $f(\phi)$ satisfies

$$f(\phi)\begin{cases}=0 & for\ \phi\le 0\ \ or\ \phi\ge\phi_{\max}\\ <0 & for\ 0<\phi<\phi_{\max}\end{cases}$$

The parameter $\phi_{\max}$ is the maximum solids concentration and h is the height of the sample in the settling column.

Kynch [3] first formulated the theory of sedimentation process based on equation (1) for incompressible sediment. The basic assumption of this theory is that the particle velocity is a function of the local volume fraction of particle only, which for batch sedimentation in a close column is equivalent to state that $v_p = v_p(\phi)$.

Solving equation (1) by the method of characteristics [3] gives the solid volume fraction ϕ at any point (x,t) for a given initial solid volume fraction ϕ_0.

$$\phi(x,t)=\phi_0(x-v_p t) \qquad (2)$$

Equation (2) can be constructed in the plane (x,t) [3]. The characteristic curves are straight lines with slope $v_p(\phi)$ and the value $\phi(x,t)$ remains constant along any characteristic line.

The validity of the theory of Kynch was proved in several papers but its major inconvenience is that the initial condition of the homogeneity of the suspension is difficult to meet experimentally.

The other manner is to construct a virial expansion valid to $O(\phi)$ by expressing the velocity of the *i*th particle through a pairwise additive approximation. The results enable exact calculations of the settling velocity $v_p(\phi)$ in monodisperse suspensions at dilute solid volume fraction [4-6] as given:

$$\frac{v_p(\phi)}{v_{p,0}} = 1 - 6{,}55\phi + O(\phi^2) \qquad (3)$$

The extension of higher concentration for monodisperse hard sphere suspensions is given by equation (4) [7] and equation (5) [8].

$$\frac{v_p(\phi)}{v_{p,0}} = (1-\phi)^n \qquad (4)$$

$$\frac{v_p(\phi)}{v_{p,0}} = \frac{1-\phi}{1+\frac{k\phi}{(1-\phi)^3}} \qquad (5)$$

where $\frac{v_p(\phi)}{v_{p,0}}$ is the dimensionless settling velocity or settling rate, $v_{p,0}$ is the Stokes settling velocity, n in equation (4) and k in equation (5) are free parameters and stand for the angular dispersion of the fluid stream lines against the vertical direction.

If the sphere are cohesive, need is to take into account the aggregation during settling. Assuming that during sedimentation, agglomerates produced are monodisperse, Valverde et al. [9] modified equation (4) and equation (5) and showed that the resulting equations (6, 7) are valid for settling of cohesive powder.

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a} = (1-\phi_{ef})^n \qquad (6)$$

$$\frac{v_p(\phi)}{v_a} = \frac{1-\phi}{1+\frac{k\phi_{ef}}{(1-\phi_{ef})^3}} \qquad (7)$$

with the effective agglomerate volume fraction ϕ_{ef} given by:

$$\phi_{ef} = \frac{\rho_0}{N}\frac{4}{3}\pi R^3 \qquad (7a)$$

ρ_0 is the density of particle which is the number of primary particles per unit volume of suspension.

In equation 7,

$$v_a = \frac{v_{p,0} N}{q} \qquad (7b)$$

is the settling velocity of an individual agglomerate, where $q = \frac{R}{r}$ is the normalized agglomerate radius and r is the primary particle radius.

The generalization to multimodal suspension is available in [10] but the variation of the coefficients with separation renders the partial differential equation difficult to solve analytically in any general sense. The semi-analytical solutions are possible for small and large values of the Peclet number [11]. Some further information is available in e.g.[12].

Equations (6) and (7) enable the determination of the number of primary particle N per agglomerate and agglomerate radius R by a non linear curve fitting. The fitting parameters are the agglomerate radius R and the number of primary particles per agglomerate N. These parameters are related to the fractal dimension D_f by equation (8) [13]:

$$N = k_0 \left(\frac{R_g}{r} \right)^{D_f} \qquad (8)$$

where k_0 is the fractal pre-factor and is about unity. R_g is the radius of gyration. In equation (8), R_g is normalized by the primary particles radius to insure the cross-attributive of the model.

2.2 Determination of hydrodynamics characteristics

2.2.1 Reynolds number

Most of the models used in this study assume that the flow is laminar. In order to evaluate this characteristic, we used equation (9)

$$R_{e,p} = \frac{\rho_l v_a d_s}{\mu} \qquad (9)$$

where ρ_l, v_a, μ and d_s are the liquid density, agglomerate velocity in dilute suspension, liquid dynamic viscosity and area equivalent diameter respectively.

2.2.2 Drag coefficient and drag corrective coefficient

The drag coefficients C_D for each suspension were evaluated assuming the following three cases.

Case 1: Agglomerates are spherical, impermeable and the motion is Stokesian

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}} \qquad (10)$$

Case 2: Agglomerates are the spherical permeable particles

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}} \Omega_{perm} \qquad (11)$$

where Ω_{perm} is the drag corrective coefficient. According to Vanni [14], a good approximation for Ω_{perm} ($D_f > 2$) is

$$\Omega_{perm} = \frac{2\alpha^2\left(1 - \frac{\tanh\alpha}{\alpha}\right)}{2\alpha^2 + 3\left(1 - \frac{\tanh\alpha}{\alpha}\right)} \qquad (12)$$

with the permeability ratio $\alpha = \frac{R}{\sqrt{p}}$,

where R is the outer radius of the agglomerate. R is almost equal to the hydrodynamic radius $R_i = 1.04R_{H,i}$ [15]; p is the agglomerate permeability at the agglomerate surface for which uniform porosity is [14]

$$p = \frac{2r_1^2}{9\phi}\frac{L(\phi)}{E} \qquad (13)$$

where $L(\phi)$ and E are respectively the Happel function and the shielding factor:

$$L(\phi) = \frac{3 - 4.5\phi^{1/3} + 4.5\phi^{5/3} - 3\phi^2}{3 + 2\phi^{5/3}}, \qquad (14)$$

$$E = 1 - 0.6e^{-10\phi}. \qquad (15)$$

Case 3: Drag corrective factor depends only on the uniformity S of the arrangement of the primary particles in the agglomerate and the fractal dimension D_f.

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}}\Omega_S, \qquad (16)$$

$$\text{where } \Omega_S = S^{\frac{1}{D_f}} \qquad (17)$$

S is the structure factor [16] which can be determined by small angle laser scattering. It can be expressed as a function of a the fractal dimension D_f, the radius of gyration R_g of the agglomerate, the primary particle radius r and the number N of the primary particles in the agglomerate.

$$S = N\left(\frac{R_g}{r}\right)^{-1}\left(\frac{D_f + 2}{D_f}\right)^{-\frac{1}{2}} e^{-D_f} \qquad (18)$$

2.2.3 Spherical factor of particles and Peclet number

The spherical factor ψ [15] and the Peclet number are expressed respectively:

$$\psi = 0.065\, e^{\frac{1}{0.843\Omega_s}} \qquad (19)$$

$$Pe = \frac{2r\Delta v_{p,0}}{D_0} \qquad (20)$$

In equation (20), $\Delta v_{p,0}$ is the relative Stokes velocity of particle with radius r and D_0 is the diffusion coefficient.

Later, we will evaluate all the models listed above for all the suspensions used in this study. The goal is either to estimate the order of magnitude of these hydrodynamic characteristics for studied suspensions but also, to explain their behavior through their mesostructure.

3. Experimental

3.1. Materials: powders and suspensions

Three powders are used in our experiments: micro glass beads from Potters-Ballotini company (France), kaolin powder (type D) from Brazil and Alumina from Martinswerk (Germany). The three powders have distinct size distribution, shape, roughness and surface charge. Their main physicochemical and granular characteristics are reported in table 1.

In order to control chemical entities in the medium and interfacial properties, dry powders of each material were dispersed in demineralized water which was obtained after crossing a double ion exchange column. The resulting suspension was stirred with a magnetic stirrer at a constant speed during 15 min. These conditions are sufficient to insure homogeneity. Part of this homogenized suspension was introduced in a (16 x 125 mm) borosilicate glass cylindrical tube and immediately analyzed in the Turbiscan 2000. The sample height in the cell is about 43 ± 2 mm. Five scans were completed for all experiments and the time elapsed between scans was maintained at 1 minute. For all experiments, the mother-suspension was prepared with 8 vol% solids loading and unless otherwise stated, 3.5 vol% and 5.7 vol% were used for analysis.

3.2 Methods: turbiscan MA 2000

The fundamentals and principle of the Turbiscan MA 2000 device are well exposed respectively in Bru et al [17] , Mengual et al. [18], and Snabre & Arhaliass [19] works. In this

section we restrict our attention to the operating principle figure 1. It consists to scan by a pulse near infrared light source (λ = 850 nm) a cylindrical cell containing the sample. Some of the photons undergo deviation and are scattered in all directions (scattered light). The others go through the sample without deviation (transmitted light). The backscattered light at 135° and the transmitted light at 0° are registered simultaneously, step by step, every 40 µm and convert into two spectra. An example of the backscattering light spectrum is shown in figure 2. The Y-axis corresponds to percentage of the backscattered light and the X-axis is the height of the settling cell. Every minute, a scan was performed along the cylindrical cell. The evolution of these signals allowed determining the velocity of the upper interface (which corresponds to the mean settling velocity of particle v_p) in the way described in section 4.1. At the bottom of the cell, the percentage of the backscattered light increased, allowing us to record the evolution of the lower interface (interface between the sediment and the bulk suspension). The evolution of both the upper interface and the lower interface depends on the characteristics of the primary particles, the agglomerates and the suspending liquid.

4. Results

4.1 Settling analysis: measurement of the mean settling velocity

In figure 2, we represent an example of sedimentation profiles. At the top of the sedimentation column, the upper interface was located between the clear liquid and the bulk suspension. Its follow-up in function of time enabling the determination of the mean settling velocity. To calculate the mean settling velocity, we needed to evaluate the distance Δh_t between every scans along the horizontal line H. See figure 2 for the position of line H. Then assuming the number of Reynolds $\mathrm{Re} < 1$ and the uniform movement of the upper interface, the mean settling velocity at time *t* can be expressed:

$$v_p = \frac{\Delta h_t}{t} \qquad (21)$$

Experimental settling data were collected from the sedimentation profiles through the mean settling velocity given by equation (21). These data were adjusted with the theoretical models (4), (5), (6) and (7). The results of the optimization for all materials were presented as the mean settling rate in function of particles volume fraction in figures 3-5. In these figures, it's clear that the particles settled initially at a constant velocity, but as the upper interface approach the bottom of settling column, the particles slowed down, indicating the formation of stresses carried by interparticle contacts. In the legends of graphs, equations (4) and (6) correspond to the Richardson & Zaki models for hard spheres and the modified Richardson & Zaki models for cohesive particles respectively. Equations (5) and (7) correspond to the Mills & Snabre models for hard spheres and modified Mills & Snabre models for cohesive particles respectively. As we noticed it early, equations (6) and (7) are the results of the modification of equations (4) and (5) in order to adapt them for sedimentation of cohesive particles. Valverde and coworkers [9] are the authors of this adaptation.

4.2 The fitting parameters

4.2.1 Adjustment of non cohesive models

The only fitting parameters in equations (4) and (5) were n and k respectively. Thus, the adjustment of non cohesive models to the experimental data was straight forward. We were expecting that the values n=5.6 [4] and k=4.6 [8] established for non cohesive particles in the dilute limit will conform to the values of n and k corresponding to the experimental settling data of glass beads. For cohesive materials (Kaolin D and Alumina), the values of n and k are expected to be different.

4.2.2 Adjustment of cohesive models

In the cohesive models, the fitting parameters were *n*, *k*, *R* and *N*. The adjustment proceeded into two steps. The first step was to evaluate the free parameters *n* and *k* defined in equations (6) and (7). The second step was the adjustment itself i.e. to find the best parameters that are conform to the experimental data. Later, we will focus our development only on the determination of the parameter *k*. The determination of *n* following the same way, it final values will be given in table 3

Let's consider equation (7). For very diluted suspension of cohesive particles, the expansion to the first order of the right member of equation (7) on the agglomerate effective volume fraction ϕ_{ef} gives:

$$\frac{v_p}{v_a} = 1 - k\phi_{ef} \qquad (22)$$

Equation (22) is the linear approximation of equation (7). It is valid for all materials provided that the agglomerate effective volume fraction is close to zero. A statistical analysis of the mean value of ϕ_{ef} for two small volume of suspension in function of the number of primary particles allows the determination of ϕ_{ef} that is physically appropriate for equation (9). Despite the fact that it's more accurate to calculate ϕ_{ef} for each material in order to estimate k we assume that $\phi_{ef} = 0.01$ for all the systems studied. The main raison that supports this assumption is the fact that the variation of particles mean diameter do not exceed one order of magnitude for all the material investigated. The later assumption allows us to calculate the parameter k from equation (22). We found the values of k = 26, 58 and 80 for glass beads, kaolin D and alumina suspensions respectively. These values are one order of magnitude larger than the 4.6 value calculated for 'large' monodisperse glass beads ($r = 350\ \mu m$) in the glycerine-water mixtures [20] or the 5.4 value obtained for polystyrene spheres with $r = 1.5\ \mu m$ in 10^{-3} M $NaCl$ solution [21]. This remarkable value of k will be discussed later.

The fitting parameters R and N were obtained by nonlinear optimization. The optimization procedure is based on Matlab function 'lsqcurvefit' which solves the nonlinear data fitting problems in least square sense. Details initialization for adjustment parameters (R and N) and the parameters that best fit the experimental settling data together with the fractal dimension D_f are mentioned in table 2. The initialization values of R and N were obtained by considering the linear approximation of equation (6) in the frame work of very dilute suspension (10^{-3} – 10^{-2} particles volume fraction). Table 2 includes also the interval within which the best parameters were found. This interval was expressed in terms of lower and upper bounds. The lower bound for R and N was the "primary particles radius r" for each materials and "1 primary particle" respectively. The upper bound for R was the length of the linear agglomerate that consists of the upper bound of N i.e. the total number of primary particles.

4.3 Hydrodynamic characteristics

In equation (9), v_a is given by the y-intercept at $\phi = 0$ in the figures 3, 4 and 5 representing the mean settling velocity in function of particles volume fraction. Using area equivalent mean diameter, we found that the Reynolds number Re is in the range of [10^{-04} – 10^{-02}]. The range of Re obtained indicates that the laminar flow assumption is correct.

Drag coefficients C_D were calculated for each suspension with different assumptions on agglomerate shape and permeability. We found that drag coefficients calculated using equations (10 - 15) and that calculated using equations (16-18) compare to each other with the relative error less than 6 %. The drag corrective factor was found about unity ($\Omega = 0.95$) indicating that the agglomerates are almost impermeable. Hence the obtained results expressed the influence of the external shape and the roughness of the body on the drag coefficient. We then calculated the spherical factor ψ using the corrective drag coefficient Ω_S. Poor sphericity was obtained. It is about $\psi = 0.2$ for all agglomerates even for those

composed of microspheres of non cohesive glass beads. This apparent contradiction will be discussed in section 5. In order to determine which of the thermodynamic or the hydrodynamic forces was prevalent in examined suspensions, we calculated the Peclet number Pe using equation (20). The obtained values of Pe indicate that hydrodynamic force was dominant in both suspensions. The hydrodynamic force is 1 to 2 orders of magnitude in kaolin D and alumina suspensions compared to that of glass beads suspensions. The values R_e, C_D, Ω, ψ and Pe are summarized in table 3.

5. Discussion

Before developping this discussion, let's make clear the difference between agglomeration and aggregation, agglomerate and aggregate. The confusion is sometimes made in the use of these vocabulary. The key difference between agglomeration and aggregation processes is that the first one doesn't involve chemical reaction. The agglomeration process produces agglomerates and the process is entirely reversible because of the weaken nature of the connection (e.g. physicochemical interaction as van der Waals forces, Hydrogen bond, ...) between primary particles inside the agglomerate. The aggregation process produces aggregates: the process is irreversible due to the strong nature of the connection (e.g. covalent chemical bond) between primary particles inside the aggregate. Moreover, aggregation process concerned colloidal dispersion where the Brownian force is significant. In this study, we took care to avoid any chemical reaction between particles. The process involved then was the agglomeration and the objects produced are agglomerates.

In table 2, the number of primary particles N in the agglomerate increases as the primary particle size decreases indicating that for the same time of sedimentation, aggregation intensifies for fine cohesive particles. This tendency was confirmed by the obtained values of Peclet number. In both suspensions, gravity and hydrodynamic forces were predominant but

the Brownian forces were not eliminated since the values of Pe were not infinite. The smaller the value of Pe, the larger is the Brownian force. The later in turn acts on small particles to favor collision and agglomeration. The obtained agglomerates were not spherical and impermeable with fractal dimension in the range of $2.5 < D_f < 2.7$. For other systems where primary particles aggregate, it's established that such fractal dimension implies the Diffusion Limited Particle-Cluster Aggregation (DLPCA). The DLPCA model of aggregation often occurs when the initial sample of suspension contains dissimilar (small and coarse) primary particles. That's the case in the systems considered in this study. By analogy with the aggregated systems, the mechanism of agglomeration could be described as follow: the small particles diffused in all directions as the Brownian forces acted on them. The coarse particles settled without diffusing. During the diffusion of small particles, they may collide with the coarse particles and some of them may stick onto them. The Van der Waals forces act as the sticker when they get closer. The mechanism is called "diffusion limited particle – agglomerate agglomeration".

According to the work of [22], the Brownian forces ($Pe = 850$) smoothens the discontinuities at the interfaces. The interface becomes the interphase with a progressive gradient of concentration. In this work, we observed this progressive gradient of concentration at each interface instead of a sudden cut off. The values of Pe obtained (table 2) were in very good agreement with the experimental observations.

Gruy and Cugniet [15] studied the hydrodynamic of the small aggregate. They found that porosity and permeability are properties without real meaning for the smallest aggregates (N < 11). They also indicate that for relatively large aggregates (30 < N <100, $D_f = 2.5$) the effect of porosity on drag coefficient is negligible. These conclusions seems to be valid for very large agglomerate (N = 1425, 5396 or 136270, with $2.5 < D_f < 2.7$) for which the corrective drag coefficient is very close to unity ($\Omega = 0.95$).

The point that underpins the large value of k is the low sphericity of the agglomerate. The spherical factor ψ is found equal to 0.2 indicating definitely that the agglomerates have non spherical shape. This sphericity factor is calculated using the structure factor S and the fractal dimension of agglomerate. The assumption made in equation 7 that the volume of agglomerate can be approximated by the volume of sphere is false regarding this result.

Low sphericity amplified the angular dispersion of the fluid stream lines against the sedimentation direction and hence, increased the value of k. On the other hand, the microspheres of glass beads were not cohesive. How can they agglomerate? The complementary experiments consisting of watering and dewatering the microspheres in the environmental scanning electron microscopy shows the formation of water bridge between two particles at certain distance. But the resulting adhesion force is not enough to agglomerate the microspheres. Thus, we suggest that the effect of concentration can lead to the formation of the "weak agglomerate" during sedimentation. At 3.5 or 5.7 % volume fraction of microspheres, the mass sedimentation occurred in the settling column implying that some groups of microspheres settled together.

However for k = 80, the fractal dimension of alumina agglomerates is estimated about 3.5 using equation 7. This result didn't correspond to any known theory of aggregation and bring two essential questions: the suitability of the model or/and the optical method used to study sedimentation reached its limits? For the first question, we showed that the assumption of the volume of agglomerate by the volume of sphere made the model inaccurate. The second question requires further developments.

6. Conclusion

We measured the settling velocity of macroscopic agglomerates consisting of a large number of primary particles in water. The Reynolds number was always small than 1. We show that

the large agglomerates formed during sedimentation were dense and impermeable for $2.5 < D_f < 2.7$. The high value of free parameter was underpinned by low sphericity of the agglomerates. The modified models were found in good agreement with the experimental data for approximately the same values of *N* and *R* except for the Alumina suspensions where equation 7 failed. This failure was explained as a consequence of assuming that the volume of agglomerate can be approximated by the volume of sphere. The results concerning fractal dimensions of agglomerates suggested that the mecanism of agglomeration was a diffusion limited particle-agglomerate agglomeration.

Nomenclature

C_D	Drag coefficient (-)
d_s	Area equivalent diameter (m)
D_o	Diffusion coefficient (m^2/s)
D_f	Fractal dimension of agglomerate (-)
E	Shielding factor (-)
$f(\phi)$	Particle flux function ($m.s^{-1}$)
h	Height of sample (suspension) in a column (m)
k	Fitting parameter in Mills and Snabre model of sedimentation of hard spheres (-)
k_0	Fractal pre-factor (-)
$L(\phi)$	Happel function (-)
n	Fitting parameter in Richardson and Zaki model of sedimentation of hard spheres (-)
N	Number of primary particles per agglomerate (-)
p	Agglomerate permeability at its surface (-)
p_e	Number of Peclet (-)
q	Normalize radius of Agglomerate (-)
r	Primary particles radius (m)
R	Agglomerate radius (m)
$R_{e,\,p}$	Reynolds number of particle (-)
R_g	Radius of gyration of agglomerate (m)
S	Structure factor of agglomerate (-)
t	Time of sedimentation (s)
v_a	Individual agglomerate settling velocity ($m.s^{-1}$)
v_p	Particles mean settling velocity ($m.s^{-1}$)
$v_{p,0}$	Individual primary particle settling velocity ($m.s^{-1}$)
α	Dispersion angle of liquid surrounding the particle against the vertical direction (radian)
$\Delta v_{p,0}$	Relative Stokes velocity ($m.s^{-1}$)
ϕ	Volume fraction of particles (-)
$\phi_{\max}$	Maximum volume fraction of particles (-)
ϕ_0	Initial particles volume fraction of homogeneous suspension (-)
ϕ_{ef}	Effective volume fraction of the agglomerate (-)
λ	Wavelength of light (m)
μ	Dynamic viscosity of liquid (Pa.s)
ρ_0	Number of primary particles per unit volume of suspension or number density of particles (m^{-3})
ρ_l	Liquid density ($Kg.m^{-3}$)
Ω_{perm}	Drag corrective coefficient for permeable agglomerates (-)

Ω_S Drag corrective coefficient based on structure of agglomerate (-)

ψ Spherical factor (-)

References

[1] G.C. Bushell, Y.D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, R. Amal, On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of agglomerates. Advances in Colloid and Interface Science, 95(1) (2002) 1-50.

[2] B.C. Blakey, D.F. James, The viscous behavior and structure of aqueous suspensions of goethite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 231 (2003) 19-30.

[3] G.J. Kynch, A theory of sedimentation. Trans. Faraday Soc. 48 (1952).166-176.

[4] G.K. Batchelor, Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. J. fluid Mech. 52 (1972) 245-268.

[5] A.B. Glendinning, W.B. Russel, A pairwise additive description of sedimentation and diffusion in concentrated suspensions of hard spheres. J. Colloid Interface Sci. 89 (1982).124-143.

[6] R.W. O'Brien, A method for the calculation of the effective transport properties of suspensions of interacting particles. J. Fluid Mech, 91 (1979) 17-39.

[7] J.F. Richardson, W.N. Zaki, Sedimentation and fluidization *I.* Trans. Inst. Chem. Eng. London, 32 (1954) 35-53.

[8] P. Mills, P. Snabre, Settling of suspension of hard spheres. Europhys. Lett. 25(9) (1994). 651-656.

[9] J.M. Valverde, M.A.S. Quintanilla, A. Castellanos, P. Mills, The settling of fine cohesive powders. Europhys. Lett., 54(3) (2001) 329-334.

[10] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, Colloidal dispersion. 1989, Cambridge University Press. 525.

[11] G.K. Batchelor, C.S. Wen, Sedimentation of a dilute polydisperse system of an interacting spheres. 2. Numerical results. J. Fluid Mech, 124 (1982) 495-528.

[12] R.H. Davis, A. Acrivos, Sedimentation of non colloidal particles at low Reynolds

number. Ann. Rev. Fluid Mech., 17 (1985). 91-118.

[13] R.A. Dobbins, C.M. Megaridis, Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates. Appl. Opt. 30(33) (1991) 4747- 4754.

[14] Vanni, M., Chem. Eng. Sci., 55 (2000) 685 - 94

[15] F. Gruy, P. Cugniet, Experimental study of small aggregate settling. J. Colloid Interface Sci. 272(2) (2004) 465-471.

[16] L. Gmachowski, J. Colloid Interface Sci. 178 (1996) 80.

[17] P. Bru, L. Brunel, H. Buron, I. Cayré, X. Ducarre, A. Fraux, O. Mengual, G. Meunier, A. de Sainte Marie, P. Snabre, Particle Size and Rapid Stability Analyses of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique ACS doc, (2004) 1-15.

[18] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech, P. Snabre, *TURBISCAN MA 2000:* multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension stability analysis. Talanta, 50 (1999) 445-456.

[19] P. Snabre, A. Arhaliass, Anisotropic scattering of light in random media: incoherent backscattered spotlight. Applied optics, 37(18) (1998) 4017- 4026.

[20] T.J. Hanratty, A. Bandukwala, Fluidization and sedimentation of spherical particles. AIChe J. 3 (1957) 293-299.

[21] R. Buscall, J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, T.F. Tadros The settling of particles through Newtonian and non Newtonian media. J. Colloid Interface Sci. 85(78-86) (1982).

[22] F.M. Auzerais, R. Jakson, W. B. Russel, The resolution of shocks and the effects of compressible sediments on transient settling. J. Fluid Mech. 195 **(**1988) 437-62.

Figures

List of figures

Figure 1: Turbiscan operating principle

Figure 2: An example of sedimentation profiles

Figure 3: Mean settling rate in function of solid volume fraction for Glass beads in water

Figure 4: Mean settling rate in function of solid volume fraction for Kaolin D in water

Figure 5: Mean settling rate in function of solid volume fraction for Alumina in water

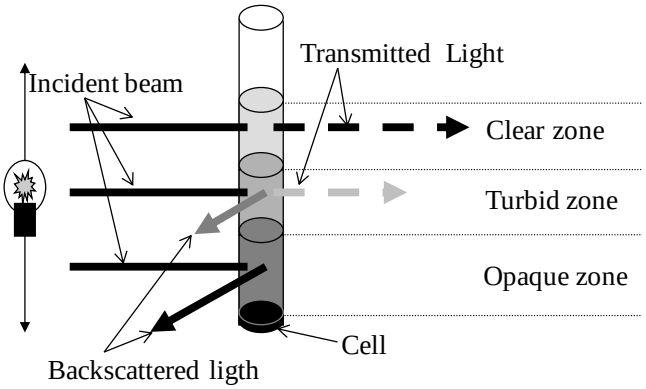


Figure 1: Turbiscan operating principle

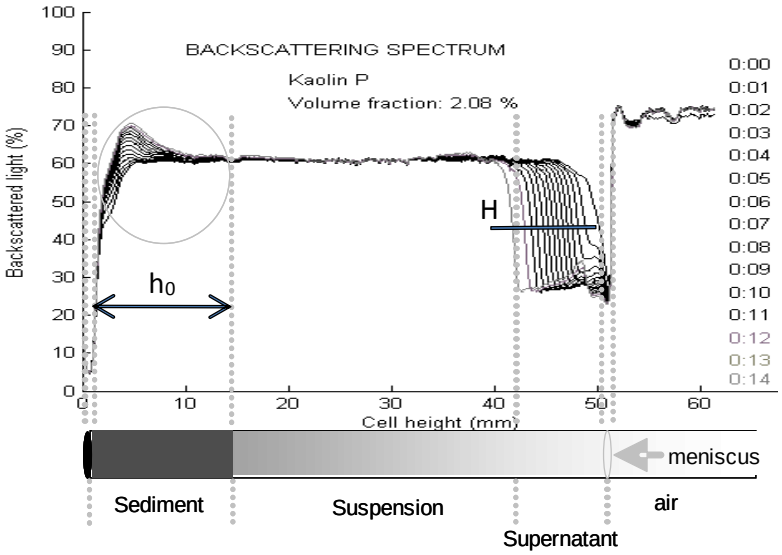
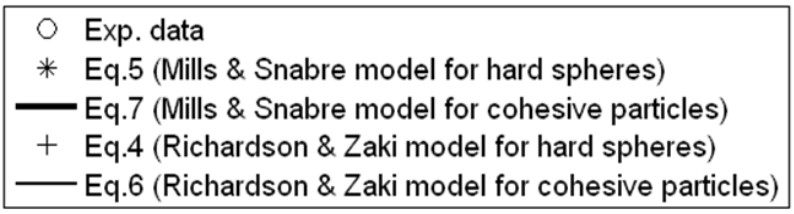


Figure 2: An example of sedimentation profils.

Legend of *figures 3, 4* and *5*.



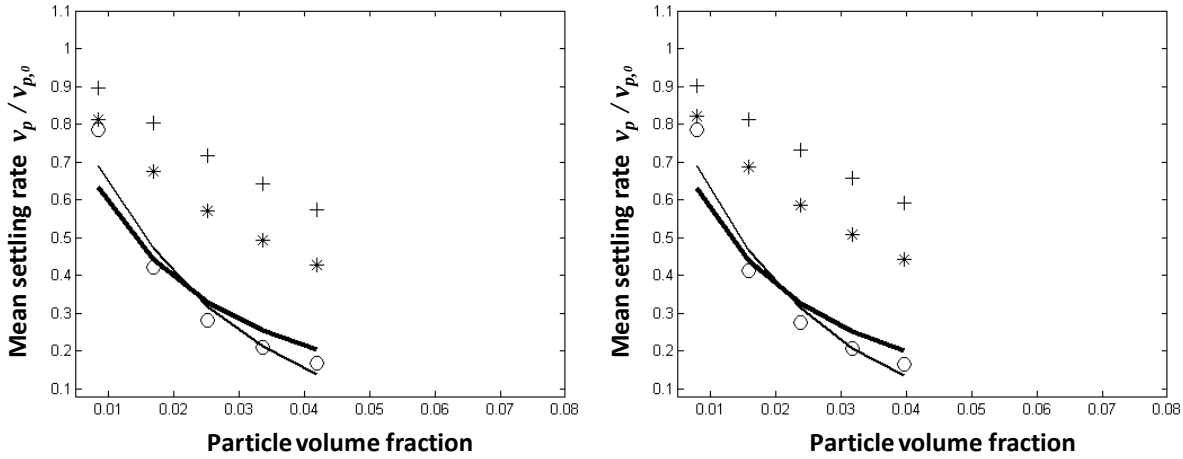


Figure 3: Mean settling rate in function of solid volume fraction for Glass beads in water

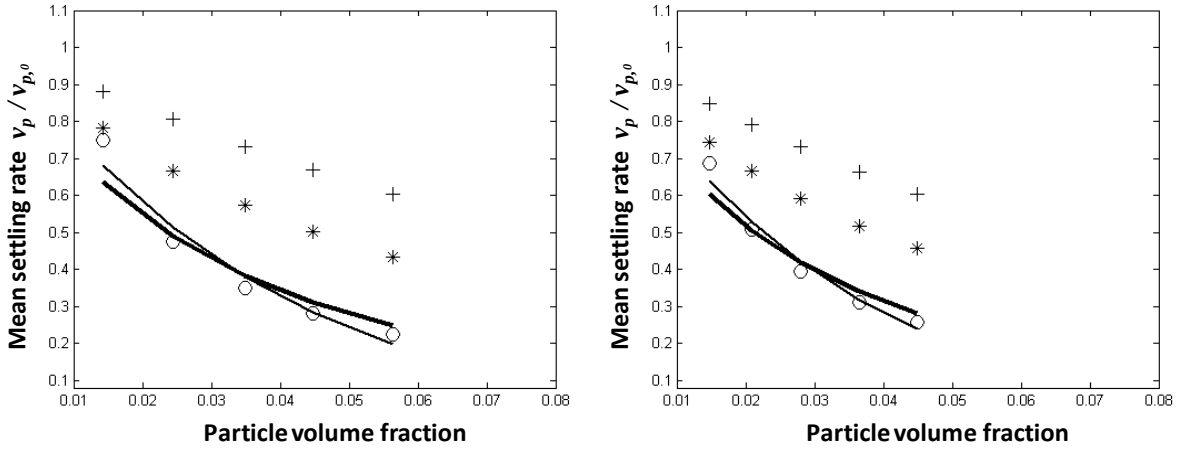


Figure 4: Mean settling rate in function of solid volume fraction for Kaolin D in water

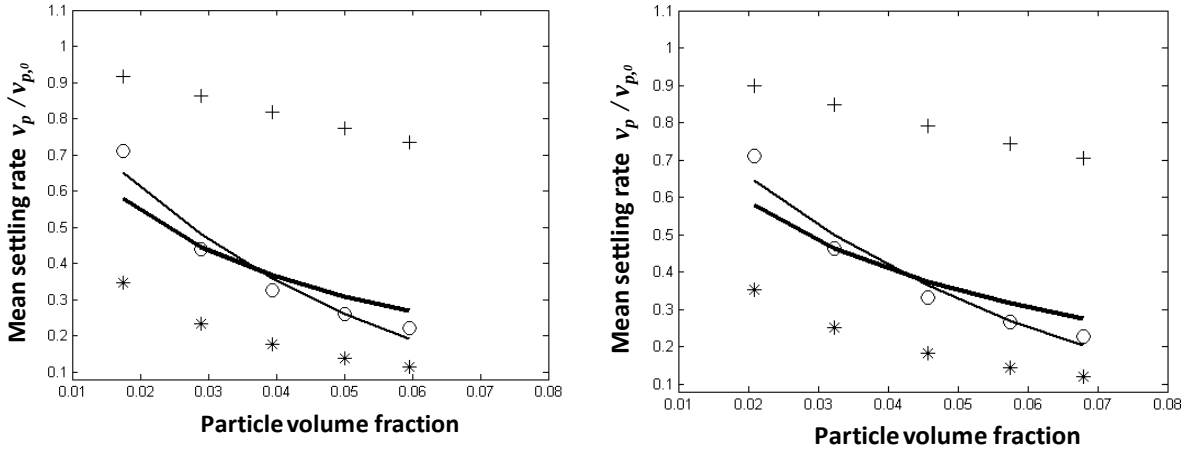


Figure 5: Mean settling rate in function of solid volume fraction for Alumina in water.

Tables

List of tables

Table I: Main physicochemical characteristics properties of materials examined

Table II: Details initialization of the optimization and the best adjustment parameters with the corresponding fractal dimension.

Table III: Reynolds and Peclet numbers with the corresponding drag coefficients and the spherical factor of agglomerates

Materials	Laser diffraction		External shape	Electrophoresis mobility (µm.cm/V.s)
	d mean (µm)	modes (µm)		
Glass beads	43.2	**45**	spherical	-0.2
Kaolin D	13.8	**0.3**-2.3-26.1	spherical agglomerates of small platelets	-3.7
Alumina	3.8	**2.7** -16.4	irregular agglomerates of small platelets	3.2

Table I: Main physicochemical characteristics properties of materials examined

		Glass beads				Kaolin D				Alumina			
		3.5%		5.7%		3.5%		5.7%		3.5%		5.7%	
		R (µm)	N	R (µm)	N	R (µm)	N	R (µm)	N	R (µm)	N	R (µm)	N
Initialization		164	5400	164	5400	164	5400	164	5400	164	5400	164	5400
Lower bound		21.6	1	21.6	1	6.9	1	6.9	1	2.4	1	2.4	1
Upper bound		2.3E+10	3.8E+09	2.3E+10	3.8E+09	2.3E+10	3.8E+09	2.3E+10	3.8E+09	2.3E+10	3.8E+09	2.3E+10	3.8E+09
Best adjustment	eq. (6)	364 n = 13	1425 n = 13	370 n = 13	1393 n = 13	173 n = 9	5396 n = 9	169 n = 11	5400 n = 11	160 n = 5	136270 n = 5	160 n = 5	160670 n = 5
	eq. (7)	353 k = 26	1774 k = 26	358 k = 26	1724 k = 26	164 k = 18	6889 k = 18	164 k = 21	7077 k = 21	100 k = 80	1119700 k = 80	100 k = 80	1357300 k = 81
Fractal dimension	eq. (6)	2.6		2.6		2.7		2.7		2.7		2.7	
	eq. (7)	2.7		2.7		2.8		2.8		3.5		3.6	

Table II: Details initialization of the optimization and the best adjustment parameters with the corresponding fractal dimension

	Reynolds number Re eq.(9)	Peclet number Pe eq. (20)	Drag corrective coefficient Ω			Drag coefficients C_D assuming that:				Spherical factor Ψ eq. (19)
			eq. (12-15)		eq. (17-18)	Spherical and impermeable aggregates eq. (10)	Spherical and permeable aggregates eq. (11-15)		Spherical and permeable aggregates eq. (16-18)	
			3.5%	5.7%			3.5%	5.7%		
Glass beads	2.9E-03	2.6E+05	0.8	0.9	1.0	8.3E+03	7.0E+03	7.5E+03	7.9E+03	0.2
Kaolin D	8.1E-04	2.3E+04	0.9	1.0	1.0	3.0E+04	2.8E+04	2.8E+04	2.9E+04	0.2
Alumina	6.9E-04	5.3E+03	0.9	0.9	1.0	3.5E+04	3.1E+04	3.2E+04	3.4E+04	0.2

Table III: Reynolds and Peclet numbers with the corresponding drag coefficients and the spherical factor of agglomerates

5.1.2 Publication parue dans la revue « Récents Progrès en Génie des Procédés », Edition SFGP, Paris, France (N° 98, ISBN 2-910239-72-1)

TITRE

Structural properties of alumina concentrated aqueous suspensions during sedimentation

J. Bongono, N. Azéma[12], A. Johannet, and P. Gaudon
Centre des Matériaux de Grande Diffusion
Ecole des Mines, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès, Cédex, France.

Abstract

Fractal dimension D_{susp} of alumina concentrated aqueous suspensions is measured and compared to the mean hydrodynamic diameter d_H of the agglomerates and their electrophoretic mobility μ. A symmetrical correlation was found between them. In particular, the first order symmetry operation converts D_{susp} into d_H or μ. The Debye length κ^{-1} was used to distinguish D_{susp} from the fractal dimension of the agglomerate D_n at level n. The proposed D_{susp} is obtained by the sedimentation analysis with a *Turbiscan MA 2000* device and makes it possible to estimate the relative stability of suspensions rapidly.

Keywords

Alumina suspensions, Fractal dimension, Debye length, Electrophoretic mobility (Zeta potential), Hydrodynamic diameter.

1 Introduction

Major efforts have been made to relate the properties of individual particles to the interaction energy between particle pairs and the fractal dimension D_n of agglomerates in suspensions. The goals of such works of research still are to find out how the individual particles of a powder are spatially arranged within the suspension, for how long the arrangement is kept, and how their behavior affects the consolidation mechanism of the sediment (Cruz et al., 2005).
This work investigates how the changes in the pH affect the fractal dimension of suspension D_{susp} during sedimentation. The use of D_{susp} instead of D_n to study and control the stability of suspension is not thoroughly explored and this study can complement the existing works.

2 Theory

2.1 Model for settling of agglomerates

[12] Corresponding author: nathalie.azema@ema.fr

Gmachowski (Gmachowski, 2008) presented the model of dimensionless velocity for agglomerates of multilevel structure as a function of the specific size $R_{n=1,2,\dots}$ and the fractal dimension $D_{n=1,2,\dots}$ of each structural level.

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_1}{r}\right)^{D_1-1} \cdot \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{D_2-1} \cdot \dots \cdot \left(\frac{R_n}{R_{n-1}}\right)^{D_n-1} \quad (1)$$

In Eq. (1), r is the primary particle size.

We state that when R_n is large, (e.g. R_n equal to any characteristic length of the container), hence, D_n is the fractal dimension of the entire suspension. In a close sedimentation column, this assumption is equivalent to stating that the suspension has a finite number of structural levels. For purpose of simplification, we will consider a two-level structure model of suspension which can be written

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R_1}{r}\right)^{D_1-1} \cdot \left(\frac{R}{R_1}\right)^{D_{susp}-1} \quad (2)$$

where R_1 is the hydrodynamic radius and D_1 the fractal dimension of the primary agglomerate formed by primary particles with radius r. R and D_{susp} are the hydrodynamic radius of larger agglomerate produce by the primary agglomerate of radius R_1 and the fractal dimension of suspension.

The value R_1 disappears when the fractal dimension is constant for the whole suspension according to

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{R}{r}\right)^{D_{susp}-1} \quad (3)$$

Otherwise, R_1 and D_1 represent the size and the fractal dimension of the primary agglomerates which can be detected by small angle light-scattering (Wu et al., 2002). For two-level agglomerate, the second level fractal dimension D_2 can be measured by free settling test (Wu et al., 2002). The Turbiscan MA 2000 leads to the determination of D_{susp}. Therefore, the aim of this study is to show that D_{susp} is a valid structural property of suspension and that it is different with D_2. The DLVO theory is used to explain the variation of D_{susp} and to distinguish it to D_2.

2.2 DLVO theory for the stability of suspensions

When particles are immersed in a polar liquid, electric charges develop on their surfaces and form a diffuse layer surrounding the particle. Thus, the potential, ψ_o, decreases exponentially towards zero, from the particle surface through the double layer and into the bulk of the suspending liquid. That layer is commonly characterized by a parameter κ^{-1} which is the distance from the particle surface to the point at which the potential has decreased to $\psi = e^{-1}\psi_0$. κ^{-1} is known as the Debye length and is given by

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F^2 \cdot z^2 \cdot c_0}\right)^{1/2} \quad (4)$$

where F is the Faraday constant, ε is the liquid dielectric constant, ε_0 is the vacuum permittivity, z is the ion valency, c_0 is the ion molar concentration, R is the universal gas constant and T the absolute temperature.

The DLVO theory successfully describes the total interaction energy between particle pairs, $V_{TOT}(h)$, as a function of the distance, h, between them, stating that it is the balance of the repulsive potential due to the electric charges present in the electrical double layer, $V_{REP}(h)$, and the attractive potential due to the ever present long distance van der Waals forces, $V_{ATR}(h)$. Thus,

$$V_{TOT}(h) = V_{ATR}(h) + V_{REP}(h) \quad (5)$$

Table 1. Some properties of alumina powder

Powder characteristics	Typical values	
Type	Commercials alumina	
Crystallinity, α (%)	99.85	
catalog #	26N-0802A	
Tyical composition	α-Al_2O_3	
Average particle sizes (μm)	0.15	3.8*
specific surface areas (m^2/g)	~10	20.2*
Density (g/cm^3)	3.97	
Isoelectric point (pH)	9.1	
surface potential (mV)	56.8 at pH = 5 **	
Hamaker constant (J)	5.35 x 10^{-20}**	
* measured values	** reference [1]	

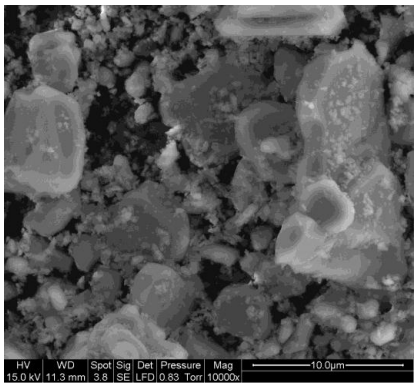


Figure 1. SEM micrograph of alumina sample

For spherical monosized particles, the energy of the van der Waals attraction is given by (Israelachvili, 1992)

$$V_{ATR}(h) = -\frac{A}{6}\left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln\frac{s^2-4}{s^2}\right) \quad (6)$$

$$\text{with } s = \frac{2\cdot r + h}{r} \quad (7)$$

and where r is the particle radius and h is the minimum separation between the particles surfaces.

For these same conditions and $\kappa r > 10$, the energy of the electrostatic repulsion is given by (Israelachvili, 1992)

$$V_{REP} = 2\cdot\pi\cdot\varepsilon\cdot\varepsilon_0\cdot r\cdot\psi_0^2\cdot\ln\left[1+\exp(-\kappa\cdot h)\right] \quad (8)$$

The equilibrium distance between particles is set at the minimum total potential interaction energy, resulting from equations (3) and (4). Three interesting cases are worth mentioning.

Case 1: the repulsive potential is high such that the total potential remains positive even for long separation distances; these suspensions are stable and unlikely to agglomerate.

Case 2: if the repulsive potential decreases, a secondary minimum can be observed; particles tend to stay at this distance and form agglomerates. However, the total potential energy remains high for shorter separation distances and the strong short-range repulsive forces keep the particles from making direct contact.

Case 3: the repulsive potential is reduced enough so as to destroy the repulsive energy barrier that opposes coagulation, which destabilizes the system and leads to aggregation.

3 Materials and methods

3.1 Materials

The powder used in this work was the commercial α -alumina 26N - 0802A (Inframat®), 99.85% pure. The measured average particle size was 3.8 µm (LS 230 Particle Size Analyzer, Beckman - Coulter, France) with a measured specific surface area (BET) of 20.2 m^2/g (Coulter^{TM} SA 3100). The details physical and chemical properties are summarized in table 1. A scanning electron micrograph (environmental SEM) of alumina powder is shown in Figure 1.

The suspending liquid was demineralized water which was obtained after crossing a double ion exchange column. The mother-suspension was prepared with 5 vol% solids loading for all experiments and kept under magnetic stirring during 15 minutes before the first analysis. Analytical grade KOH and HCl were used to modified pH of the system. Unless otherwise stated, 2.1 vol% and 3.3 vol% have been used for all the experiment.

3.2 Electrophoretic mobility measurement

The electrophoretic mobility of a very dilute aqueous alumina suspension (0.005 vol%) solid was measured by electrophoresis DELSA 440 (Beckman - Coulter, France). The electrophoretic mobility was determined as a function of pH.

3.3 Sedimentation analysis

3.3.1 Principle of Turbiscan MA 2000

The fundamentals and principle of the Turbiscan MA 2000 device are well exposed respectively in (Bru et al., 2004), (Mengual et al., 1999), and (Snabre and Arhaliass, 1998) works. In this section we restrict our attention to the operating principle. It consists to scan by a pulse near infrared light source (λ = 850 nm) a cylindrical cell containing the sample as indicated in Figure 2. Two spectra are obtained. A backscattering light spectrum for a 2.1 vol% alumina suspension is shown in Figure 3. The Y-axis corresponds to percentage of the backscattered light and the X-axis is the height of the settling cell. Every minute, a scan is performed along the cylindrical cell. The evolution of these signals allows determining the velocity of the upper interface (which corresponds to the mean settling velocity of particle v_p) in the way described in section 3.3.2. At the bottom of the cell, the percentage of the backscattered light increases, allowing us to record the evolution of the lower interface (interface between the sediment and the bulk suspension). The evolution of both the upper interface and the lower interface depends on the characteristics of the primary particles, the agglomerates and the suspending liquid.

3.3.2 Measurement of the mean settling velocity

The upper interface is located between the clear liquid and the bulk suspension. It follows in function of time enabling the determination of the mean settling velocity. The calculation requires evaluating the distance $\Delta h(t)$ between every scans along the horizontal line H (Figure 2). Then assuming the number of Reynolds $\mathrm{Re} < 1$ and the uniform movement of the upper interface, the mean settling velocity can be expressed:

$$v_p = \frac{\Delta h(t) - (-h_0)}{t} \qquad (9)$$

where h_0 is the height of the sediment. The sign (-) stands for the growth of the sediment in the opposite sense of the evolution of the upper interface.

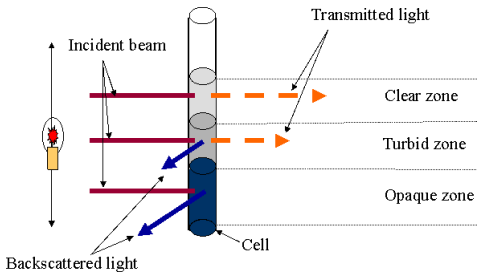


Figure 2. Turbiscan operating principle

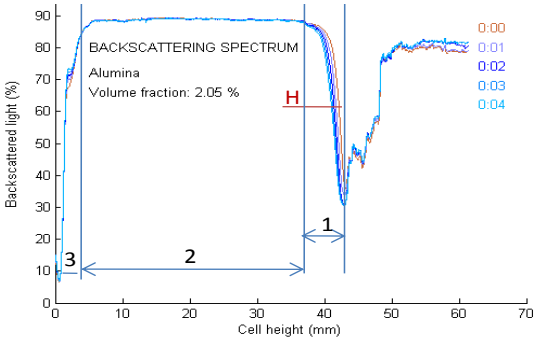


Figure 3. Backscattering spectrum of 2.1 vol% alumina suspension. 1= Clear liquid, 2 = Bulk suspension, 3 = Sediment of height h_0

4 Results and Discussion

4.1 Interaction potential between alumina particle pairs

Fig. 4 shows the curves of the total potential interaction energy, according to the DLVO theory, as a function of the distance between particles for various KOH concentrations. Calculations were performed using the parameters in table 1.

For KOH concentration of 10^{-3} *M* (curve a in Fig. 4), the separation distance between particles is high ($h \approx 60$ *nm,* in terms of κ^{-1}, $h = 6\ \kappa^{-1}$), which suggests that these suspensions are electrically stable.

When the concentration is raised to 5×10^{-2} *M* (curve b in Fig.4), the interparticle distance is reduced ($h \approx 6$ *nm* $= 1.5\ \kappa^{-1}$) and the secondary minimum of total potential energy is negative ($V_{TOT} = -263\ k_BT$). This suggests that particles tend to get closer to each other and form agglomerates.

For higher KOH concentrations (curve c in Fig.4), the interpartile distance gets smaller ($h \approx 4$ *nm* $= 4\ \kappa^{-1}$) and the secondary minimum gets deeper ($V_{TOT} = -412\ k_BT$) implying that agglomeration continues but the electrical double layer does not overlap yet. The addition of KOH affects the hydrodynamic diameter d_H of alumina particles and thus, the fractal dimension of agglomerates D_2 and suspensions D_{susp}.

4.2 Correlating d_H and D_{susp}

Fig. 5 shows the symmetric correlation between d_H and D_{susp} for a wide range of *pH (0.60 – 14),* indicating that the smaller the hydrodynamic diameter of agglomerates, the higher the porosity of suspension. d_H depends directly on κ^{-1} which in turn is straightforwardly link to the μ. In Fig.6, around the isoelectric point (IEP), μ tend to zero and value of κ^{-1} is very low, connoting low d_H. At each side of the IEP, $|\mu| > 0$ and value of κ^{-1} is relatively high, implying relatively high d_H. By deduction from premises (D_{susp} and d_H are symmetric, D_{susp}, d_H, and $|\mu|$ decrease with the decreasing κ^{-1}), it can be seen that μ and D_{susp} are symmetric too. This is confirmed by the experimental curves presented in Fig.7.

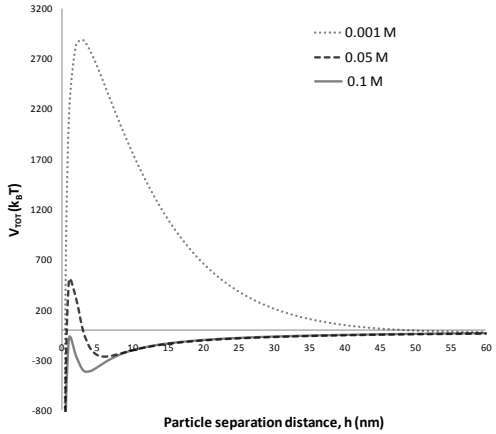


Figure 4.Total interaction potential of alumina particles as a function of pH for various concentration of KOH.

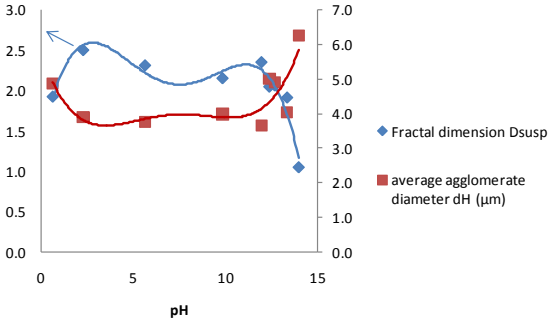


Figure 5: Correlation between fractal dimension D_{susp} and average agglomerates size as a function of Ph

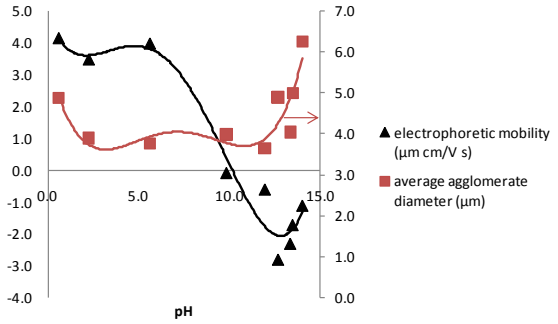


Figure 6: Correlation between electrophoretic mobility and average agglomerates size as a function of pH

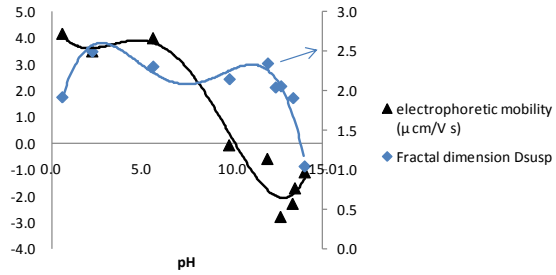


Figure 7: Correlation between fractal dimension D_{susp} and electrophoretic mobility as a function of pH

4.3 Comparing D_{susp}, D_1 and D_2.

The level 1 and level 2 fractal dimensions of agglomerate (D_1, D_2), whatever the method of measurement, increase always when κ^{-1} becomes small, especially at the IEP. Then agglomerate hydrodynamic diameter becomes large as well as its complexity and density. This contrasts with the behavior of D_{susp} which increases with κ^{-1} as presented in Fig. 8. Weaken D_{susp} indicates the formation of agglomerates with high value of D_1 and eventually D_2, increasing the space devoid of particle within the suspension. This leads to porous, tenuous and inhomogeneous suspensions which remain no longer stable Fig. 9a. The high value of D_{susp} connotes the relatively stable suspension Fig. 9b.

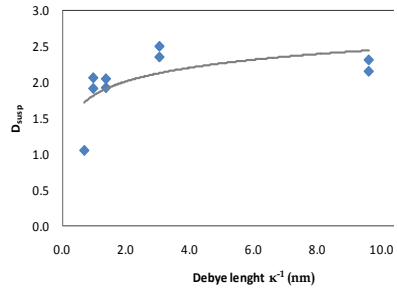


Figure 8 Fractal dimension D_{susp} as a function of Debye length

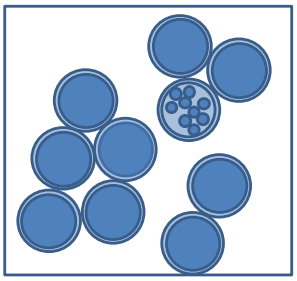


Figure 9a. Inhomogeneous suspensions: the free space in the suspension tends to be larger as the diffuse layer becomes small. D_{susp} tends to be small.

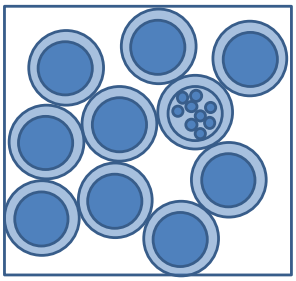


Figure 9b. Homogeneous suspensions: the free space in the suspension is reduced due to the larger value of diffuse layer surrounding the particle. D_{susp} tends to be high.

5 Conclusion

The mean hydrodynamic diameter of agglomerates d_H, fractal dimension of suspension D_{susp}, and electrophoretic mobility μ were measured and correlated to each other. We found that the relation between them can be studied by theory of symmetry. For example, the first order symmetry operation converts the fractal dimension of suspension into the mean hydrodynamic diameter. We also show that D_{susp} increases with increasing Debye length κ^{-1}, and thus, it is distinct to D_1 and D_2 which increases with decreasing Debye length κ^{-1}. The proposed D_{susp} makes it possible to estimate rapidly the relative stability of suspensions.

References

BRU, P., BRUNEL, L., BURON, H., CAYRÉ, I., DUCARRE, X., FRAUX, A., MENGUAL, O., MEUNIER, G., DE SAINTE MARIE, A. & SNABRE, P. (2004) Particle Size and Rapid Stability Analyses of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique *ACS doc*, 1-15.

CRUZ, R. C. D., REINSHAGEN, J., OBERACKER, R., SEGADÃES, A. M. & HOFFMANN, M. J. (2005) Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science,* 286**,** 579-588.

GMACHOWSKI, L. (2008) Free settling of aggregates with mixed statistics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 315**,** 57-60.

ISRAELACHVILI, J. N. (1992) *Intermolecular and Surface Forces,* London, Academic Press.

MENGUAL, O., MEUNIER, G., CAYRÉ, I., PUECH, K. & SNABRE, P. (1999) TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension stability analysis. *Talanta,* 50**,** 445-456.

SNABRE, P. & ARHALIASS, A. (1998) Anisotropic scattering of light in random media: incoherent backscattered spotlight. *Applied optics,* 37**,** 4017- 4026.

WU, R. M., LEE, D. J., WAITE, T. D. & GUAN, J. (2002) Multilevel structure of sludge flocs. *J. Colloid Interface Sci.,* 252**,** 383-392.

5.2 Communications

5.2.1 Conférence de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP2009)

Présentation orale : "Structural Properties of Alumina Aqueous Concentrated Suspensions". J. Bongono, N. Azéma, A. Johannet-Bertin, P. Gaudon. Conférence tenue du 14 au 16 Octobre 2009 à Marseille, France.

5.2.2 Conférence « European Student Colloid » (ESC2009)

Présentation orale : "Estimation of fractal dimension of aqueous suspensions using neural network" J. Bongono, N. Azéma, A. Johannet-Bertin, P. Gaudon. Conférence tenue du 14 au 18 Juillet 2009 à Alméria, Espagne.

5.2.3 Conférence « Sciences et Technologies des Poudres et Matériaux Frittés » (STPMF2009)

Présentation par affiche : "Determination of the characteristics of agglomerates in aqueous suspensions". J. Bongono, N. Azéma, A. Johannet-Bertin, P. Gaudon. Conférence tenue du 27 au 29 Mai 2009 à Montpellier, France.

Liste des Figures

Figure 1- 17 : Potentiel d'interaction totale des particules d'alumine en fonction de leur distance de séparation pour différentes concentrations de NH_4Cl 27

Figure 1- 18 : Représentation schématique de la double couche électrique - (a) particule - (b) couche de Stern - (c) couche diffuse - (d) solution 35

Figure 1- 19 : Interaction de deux particules identiques en milieu aqueux - (a) pression osmotique - (b) répulsion coulombienne entre les charges nettes des particules - (c) pression électrostatique 36

Figure 1- 20 : Agglomération par déplétion, les macromolécules sont exclues de la région entre les particules, la dépression engendrée favorise l'agglomération de ces dernières

.....36

Figure 1- 21 : Agglomération par pontage de macromolécules à la surface des particules 37

Figure 1- 22 : Schéma de diffusion de la lumière par une particule selon sa taille 45

Figure 1- 23 : Différents domaines d'application de la théorie de Mie et de ses approximations.....46

Figure 1- 24 : Schéma d'un neurone formel 49

Figure 1- 25 : Fonction d'évaluation sigmoïdale pour un potentiel variant de -10 à 10 .. 50

Figure 1- 26 : Réseau non bouclé à une couche 51

Figure 1- 27 : Réseau statique multicouche (ici 2 couches) 52

Figure 1- 28 : Réseau de neurones non bouclé à deux couches : approximateur universel 52

Figure 1- 13 : Principe de la validation croisée 56

Figure 1- 29 : Évolution de la fonction de coût calculée sur les deux ensembles d'apprentissage et d'arrêt 58

Figure 1- 15 : Problème de classification à deux classes , -a- Séparation linéaire -b- Séparation non linéaire 60

Figure 1- 16 : Représentation d'un système par une boîte noire 61

Figure 2-8 : Distributions granulométriques des poudres utilisées 77

Figure 2- 9 : Micrographie de la poudre de bille de verre 0 – 50 µm 77

Figure 2- 10 : Echantillon de poudre de Kaolin P (micrographie d'en haut) et l'empilement de feuillets constituant les particules (les 3 micrographies d'en bas) 79

Figure 2- 11 : Échantillon de poudre de kaolin D 80

Figure 2- 12 : Poudre d'alumine A 81

Figure 2- 13 : Poudre d'alumine B 81

Figure 2- 14 : Principe d'analyse du Turbiscan MA 2000 84

Figure 3- 28 : Les profils de transmission (en haut), de rétrodiffusion (en bas) et les différentes zones de la colonne de sédimentation d'une suspension aqueuse de kaolin P 2.70 %v 91

Figure 3- 29 : Profil de rétrodiffusion d'une suspension instable de Kaolin D (1,5 %v), abaissement du niveau de rétrodiffusion au fur et à mesure que les particules s'agglomèrent..... 93

Figure 3- 30 : Sédimentation individuelle (kaolin P, 0,39 % v) – Gradient de concentration : 1- Inclinaison du signal de rétrodiffusion -2- Décroissance du signal de rétrodiffusion vers le sommet de la colonne 94

Figure 3- 31 : Sédimentation en masse d'une suspension de kaolin P 1,15 %v : -1- Clarification du surnageant, -2- Front de sédimentation, -3- Formation du sédiment 95

Figure 3- 32 : Sédimentation par compression (suspension de kaolin P de 2.70 %v) : -1- Surnageant : liquide expulsé d'entre les couches, -2- Zone de compression 97

Figure 3- 33 : Sédimentation hétérogène (suspension de kaolin P, 8.7 %v) -1- Pas de liquide surnageant -2- Pas de sédiment au fond du tube : l'ensemble forme une structure compacte qui s'affaisse lentement 98

Figure 3- 34 : Cinétiques des épaisseurs absolues : -a- cinétique EAR au seuil de rétrodiffusion de 50% -b- cinétique EAT au seuil de transmission de 0,50 % (Suspensions kaolin D, 1,5 %v, [KCl] = 0,05M) 103

Figure 3- 35 : Cinétiques des épaisseurs relatives: -a- cinétique ERR ; -b- cinétique ERT (Suspensions kaolin D, 1,5 %v, [KCl] = 0,05M) 103

Figure 3- 36 : Cinétiques des valeurs moyennes : -a- cinétique VMT -b- cinétique VMR (Suspensions kaolin D, 1,5 %v, [KCl] = 0,05M) 105

Figure 3- 37 : Vitesse moyenne de sédimentation des particules de kaolin P en fonction de la fraction volumique. Détermination selon différentes cinétiques 109

Figure 3- 38 : Diamètre moyen de chute des particules de kaolin P à partir de différentes cinétiques 110

Figure 3- 39 : Distribution granulométrique du kaolin P (Granulométrie laser) et les diamètres moyens de chute obtenus par le Turbiscan MA 2000. Les paramètres du modèle optique utilisé pour la théorie de Mie sont : n = 1,5 et k = 0,5 111

Figure 3- 40 : Vitesse moyenne de sédimentation des particules de kaolin D en fonction de la fraction volumique. Détermination selon différentes cinétiques 112

Figure 3- 41 : Diamètres moyens de chute des particules de kaolin D à partir de différentes cinétiques 113

Figure 3- 42 : Distributions granulométriques du kaolin D (Granulométrie laser LS230 et Zétasizer Nano ZS) et diamètres moyens de chutes obtenus par le Turbiscan MA 2000). Les paramètres du modèle optique utilisé pour la théorie de Mie sont : n = 1,5 et k = 0,5 113

Figure 3- 43 : Profils de rétrodiffusion du kaolin P 1,15 %v. Les points dont les données doivent être relevées (soit à la main soit à l'aide du logiciel Turbisoft) sont repérés 121

Figure 3- 44 : Suspensions de billes de verre 0-50 µm (Turbiscan MA 2000 : 1,5%v, Granulomètre laser : 0,02%v, milieu liquide : glycol) 124

Figure 3- 45 : Suspensions de kaolin P (Granulomètre laser : 0,02 %v, a) Turbiscan MA 2000 : 1,5 %v ; b) Turbiscan MA 2000 : 3,5 %v, milieu liquide : eau déminéralisée) 125

Figure 3- 46 : Suspensions de kaolin D : Granulomètre laser : 0,02 %v ; Turbiscan MA 2000 : 7,9 %v ; a) Sans KCl ; b) [KCl] = 0,8M 127

Figure 3- 47 : Suspensions d'alumine A (Turbiscan MA 2000 : 1,5%v, Granulométrie laser : 0,02%v) 127

Figure 3- 48 : Suspensions d'alumine B (Turbiscan MA 2000 : 1,5%v, Granulomètre laser : 0,02%v) ; a) Sans KCl ; b) [KCl] = 0,8M 128

Figure 3- 49 : Évolution de la mobilité électrophorétique des suspensions de kaolin D en fonction de la concentration de KCl 129

Figure 3- 50 : Évolution de la granulométrie des particules de kaolin D dans une suspension de 3,1%v en fonction de la concentration de KCl 130

Figure 3- 51 : Évolution de la mobilité électrophorétique des suspensions d'alumine B en fonction de la concentration de KCl 131

Figure 3- 52 : Évolution de la granulométrie des particules de suspensions d'alumine B (3,1%v) en fonction de la concentration de KCl 131

Figure 3- 53 : Évolution de la mobilité électrophorétique d'une suspension d'Alumine A en fonction du pH 132

Figure 3- 54 : Évolution de la granulométrie des particules de suspensions d'alumine A de 3,1%v en fonction du pH 132

Figure 4- 18 : Représentation graphique des fonctions lnx et 1-x. Lorsque x tend vers 1, les deux fonctions peuvent être confondues 139

Figure 4- 19 : Approximation linéaire de l'équation 1.24 permettant de déterminer les valeurs initiales de *N* et de *R* 140

Figure 4- 20, Évolution du taux de sédimentation (v/v_0) expérimentale et théorique en fonction de la fraction volumique locale. 3,51 %v et 5.70 %v sont les fractions volumiques initiales (t = 0, suspensions homogènes ; durée de la sédimentation : 5 minutes) 143

Figure 4- 21 : Corrélation du rayon moyen des particules primaires et de la dimension fractale $\mathcal{D}_a$ pour deux valeurs de fraction volumique en solide et trois types de matériaux 145

Figure 4- 22: Évolution de la fraction volumique locale en fonction de la hauteur de la colonne au niveau de la zone du sédiment (Alumine A, 5,7%v, pH = 13,10) 151

Figure 4- 23 : Dimensions fractales des agglomérats de suspensions aqueuses d'alumine A (5,7%v) à différents pH 153

Figure 4- 24 : Évolution de la dimension fractale des agglomérats d'alumine A en fonction du pH 154

Figure 4- 25 : Profils de rétrodiffusion du kaolin P 1,15 %v 157

Figure 4- 26 : Dimension fractale des suspensions aqueuses d'alumine A de 2,1%v au pH = 13,5 et pH = 0,60 159

Figure 4- 27 : Évolution de la dimension fractale des suspensions d'alumine A de 2,1%v en fonction du pH 160

Figure 4- 28 : Potentiel d'interaction totale des particules d'alumines en fonction du pH pour différentes concentrations de KOH 163

Figure 4- 29 : Suspensions aqueuses d'alumine A : évolution de la taille moyenne des agglomérats et de la dimension fractale 164

Figure 4- 30 : Corrélation linéaire entre le diamètre moyen des agglomérats et la dimension fractale 164

Figure 4- 31 : Suspensions aqueuses d'alumine A : évolution de la mobilité électrophorétique et de la dimension fractale 165

Figure 4- 32 : Suspension aqueuse d'alumine A : Évolution de la mobilité électrophorétique et de la dimension fractale des agglomérats 166

Figure 4- 33 : Suspensions aqueuses d'alumine A: évolution de la dimension fractale en fonction de l'épaisseur de la couche diffuse 166

Figure 4- 34 : Représentation schématique d'une suspension d'alumine A stabilisée électrostatiquement : suspension dispersée si la couche diffuse est épaisse, $\mathcal{D}$susp tend à être élevé (schéma de gauche) ; suspension agglomérée lorsque la couche diffuse est de plus en plus fine, $\mathcal{D}$susp tend à être de plus en plus petit (schéma de droite) 167

Figure 5- 6 : Schéma d'identification multiéchelle de la dimension fractale 174

Figure 5- 7 : Perceptrons multicouches, utilisés comme -a- classifieur à une classe, -b- classifieur à quatre classes 178

Figure 5- 8 : Résultats du *leave one out* les réseaux I_1, I_2, I_3 et I_4 184

Figure 5- 9 : Variation du minimum de l'erreur quadratique moyenne (sur 10 initialisations) en fonction du nombre de neurones cachés 188

Figure 5- 10 : Valeurs estimées et observées de la dimension fractale en prenant en considération la marge d'erreur sur les mesures 190

Liste des Tableaux

Tableau 2- 2 : Principales caractéristiques des matériaux utilisés. Les valeurs en gras indiquent le mode principal 78

Tableau 3- 8 : Vitesses moyenne de sédimentation des particules de kaolin D selon différentes cinétiques (Suspension de kaolin D : 1,5 %v ; [KCl] = 0,05 M) 106

Tableau 3- 9 : Diamètres moyens de chute (en µm) d'une suspension de kaolin D de 1,2 %v obtenus par différentes cinétiques : VM : Valeur Moyenne, EA : Épaisseur Absolue, ER : Épaisseur Relative (soit en Transmission (T) ou en Rétrodiffusion (R)) 115

Tableau 3- 10 : Diamètres caractéristiques (en µm) de la distribution granulométrique du kaolin D pour trois modèles optiques et de la sédimentométrie Horiba CAPA-300 115

Tableau 3- 11 : Limites de détection des différents modèles appliqués à cette étude 116

Tableau 3- 12 : Diamètres moyens de chute (Turbiscan) et valeurs caractéristiques de la distribution granulométrique obtenue par granulométrie laser (modèle de G. Mie) pour différents matériaux 117

Tableau 3- 13 : Valeurs des pentes sécantes des cinétiques VMR et EAR (en mm/min) pour différentes suspensions aqueuses à la fraction volumique de 1,6% 119

Tableau 3- 14 : Relevé des données pour l'analyse granulométrique (en gras) et les différentes étapes de calcul 122

Tableau 4- 6 : Paramètre k correspondant à la sédimentation de différents matériaux 137

Tableau 4- 7 : Bornes inférieure et supérieure des paramètres N et R considérés dans cet ajustement 141

Tableau 4- 8 : Résultats de l'optimisation non-linéaire des vitesses de sédimentation des particules de billes de verre, de kaolin D et d'alumine B en suspension aqueuse 147

Tableau 4- 9 : Tableau récapitulatif de la procédure de détermination de la « vitesse de sédimentation de la suspension » 158

Tableau 4- 10 : Tableau récapitulatif des dimensions fractales des suspensions d'alumine A de 2,1 %v à différents pH..... 159

Tableau 5- 8 : Codage numérique des différents matériaux utilisés..... 171

Tableau 5- 9 : Classification des suspensions selon leur structure en sédimentation... 176

Tableau 5- 10 : Liste des variables d'entrée et la variable de sortie du classifieur neuronal

..... 177

Tableau 5- 11 : Codage disjonctif de l'appartenance d'un exemple à une classe 178

Tableau 5- 12 : performance de la classification des suspensions avec un classifieur linéaire : le perceptron à une couche (pas de gradient de 0,01) 180

Tableau 5- 13 : Performance en généralisation 185

Tableau 5- 14 : Les variables d'entrées dans le cas de la stratégie multiéchelle et leur influence sur la suspension 187

Tableau A5- 2 : Paramètres de contrôle de l'apprentissage pour la règle du perceptron 209

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 2010 EMSE 0577

Julien BONGONO

CHARACTERIZATION OF THE SUSPENSIONS USING OPTICAL METHODS. NEURAL NETWORKS MODELING.

Speciality : Sciences and Materials Engineering

Keywords : Fractal dimension, Particles diameter, Suspensions, Cohesive particles, Agglomerates, Sedimentation, Multiple light scattering, Neural networks, Statistical learning, Nonlinear model.

Abstract :

The sedimentation of aqueous suspensions of micron-sized mineral particles, polydisperses and concentrated, was analyzed using the Turbiscan MA 2000 based on the multiple light scattering in order to establish the procedure to detect the presence of a fractal morphology, and then to deduce the set of laws of fractal behavior of suspensions by modeling with neural networks.

The methodology for determining the multifractal structure of agglomerates and the suspension was proposed. The structural modifications of the agglomerates at the origin of the nonlinear behavior of suspensions and which depends on cohesive properties of primary particles, is interpreted by the change of the electrophoretic mobility of suspended particles. The estimation by neural networks of these structural changes, through the fractal dimension has been presented. The limits of the model to learn these specific behaviors have been explained as resulting from the low number of examples and the great variability in the measurements at low volume fractions of solid.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 2010 EMSE 0577

Julien BONGONO

CARACTERISATION DES SUSPENSIONS PAR DES METHODES OPTIQUES. MODELISATION PAR RESEAUX DE NEURONES.

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : Dimension fractale, Diamètre des particules, Suspensions, Agglomérats, Particules cohésives, Sédimentation, Diffusion multiple de la lumière, Réseau de neurones, Apprentissage statistique, modélisation non linéaire.

Résumé :

La sédimentation des suspensions aqueuses de particules minérales microniques, polydisperses et concentrées a été analysée à l'aide du Turbiscan MA 2000 fondé sur la diffusion multiple de la lumière, en vue d'établir la procédure qui permet de déceler la présence d'une morphologie fractale, puis de déduire les règles de comportements des suspensions fractales par la modélisation avec les réseaux de neurones. Le domaine des interactions interparticulaires physicochimiques (0 à 10% volumique en solide) a été privilégié.

La méthodologie de détermination de la structure multifractale des agglomérats et de la suspension a été proposée. La modification structurale des agglomérats qui est à l'origine de comportements non linéaires des suspensions et qui dépend des propriétés cohésives des particules primaires, est interprétée par la variation de la mobilité électrophorétique des particules en suspension. Une approche d'estimation de ces modifications structurales par les réseaux de neurones, à travers la dimension fractale, a été présentée. Les limites du modèle à assimiler ces comportements particuliers ont été expliquées comme résultant du faible nombre d'exemples et de la grande variabilité des mesures aux faibles fractions volumiques en solide.