

Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière. Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée

Christoph Tontrup

▶ **To cite this version:**

Christoph Tontrup. Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière. Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999. Français. NNT : . tel-00836784

HAL Id: tel-00836784

https://theses.hal.science/tel-00836784

Submitted on 21 Jun 2013

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 SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 214 CD

THESE

Présentée par

Christoph TONTRUP

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

GRANULOMETRIE DE PARTICULES FINES EN SUSPENSION CHARGEE PAR MESURES DE RETRODIFFUSION DE LA LUMIERE

APPLICATION A L'ETUDE DE L'AGGLOMERATION D'UNE SUSPENSION DE DIOXYDE DE TITANE EN CUVE AGITEE

Soutenue à Saint-Etienne le 10 septembre 1999

COMPOSITION DU JURY

Monsieur	B. GUY	Président
Messieurs	J. P. KLEIN S. RIPPERGER	Rapporteurs
Messieurs	M. COURNIL F. GRUY H. SAINT-RAYMOND	Examinateurs

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 214 CD

THESE

Présentée par

Christoph TONTRUP

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

GRANULOMETRIE DE PARTICULES FINES EN SUSPENSION CHARGEE PAR MESURES DE RETRODIFFUSION DE LA LUMIERE

APPLICATION A L'ETUDE DE L'AGGLOMERATION D'UNE SUSPENSION DE DIOXYDE DE TITANE EN CUVE AGITEE

Soutenue à Saint-Etienne le 10 septembre 1999

COMPOSITION DU JURY

Monsieur	B. GUY	Président
Messieurs	J. P. KLEIN S. RIPPERGER	Rapporteurs
Messieurs	M. COURNIL F. GRUY H. SAINT-RAYMOND	Examinateurs

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre des Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur M. Cournil et Monsieur F. Gruy en leur qualité de co-directeurs de thèse, pour leur aide et leur grande disponibilité ainsi que pour leur accueil sympathique au sein de l'équipe.

Que Messieurs les Professeurs J. P. Klein de l'Université Claude-Bernard de Lyon et S. Ripperger de l'Université Technique de Dresde reçoivent ma sincère gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse. De plus, je voudrais exprimer ma reconnaissance au Professeur S. Ripperger pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé dans son laboratoire.

Je remercie aussi Messieurs B. Guy, maître de recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, et H. Saint-Raymond, ingénieur de recherche à l'IRSID, pour leur participation à mon jury de thèse.

Que le Professeur D. Di Benedetto et Messieurs P. Breuil et J. P. Poyet trouvent ici ma reconnaissance pour leurs nombreux conseils pratiques sans lesquels la réalisation de cette thèse aurait été beaucoup plus difficile.

Egalement, je remercie les collègues de l'équipe "Processus et Réacteurs" - Carine Ablitzer, Jean-Stéphane Pic et Philippe Sessiecq - ainsi que Frank Hinze de l'Université Technique de Dresde pour les débats scientifiques fructueux, l'amitié et l'aide au quotidien qu'ils m'ont apporté.

Enfin, je tiens à remercier sincèrement ma famille et Katia qui m'ont toujours soutenu tout au long de ce travail.

Sommaire

Avant-propos

Première partie : Rétrodiffusion de la lumière par des particules en suspension

1.1 Introduction à la rétrodiffusion 1

1.2 Etude bibliographique 2

1.2.1 Grandeurs fondamentales en matière de diffusion de la lumière 2

1.2.1.1 Intensité spécifique 2
1.2.1.2 Facteurs d'efficacité 2
1.2.1.3 Angle de diffusion et facteur d'anisotropie 7
1.2.1.4 Fonction de phase 9

1.1.2 Diffusion de la lumière par des particules disposées aléatoirement 9

1.2.2.1 Cas limite de la diffusion simple 9
1.2.2.2 Théorie du transfert radiatif 10
1.2.2.3 Cas limite de l'approximation de diffusion 12

1.2.3 Etudes expérimentales de diffusion de la lumière 16

1.2.3.1 Etudes relatives à la diffusion de la lumière dans des suspension chargées 16
1.2.3.2 Etudes relatives à la corrélation entre particules diffusantes 17
1.2.3.3 Etudes relatives à la rétrodiffusion cohérente 18

1.2.4 Méthodes pour l'analyse granulométrique en ligne 20

1.2.4.1 Rétrodiffusion (incohérente) 20
1.2.4.2 Rétrodiffusion cohérente 21
1.2.4.3 Diffusion dynamique de la lumière (DLS) 21
1.2.4.4 Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) 24
1.2.4.5 Fluctuations de turbidité 25
1.2.4.6 Spectrométrie électroacoustique 26
1.2.4.7 Spectroscopie par ultrasons 28

1.2.5 Méthode statistique de Monte Carlo 29

1.3 Etude expérimentale 34

1.3.1 Matériaux constituant les suspensions 34

1.3.1.1 Choix des solides 34
1.3.1.2 Caractéristiques morphologiques des solides 34
1.3.1.3 Caractéristiques optiques des solides 36

1.3.2 Principe de mesure et dispositif expérimental 40

1.3.3 Mode opératoire 41

1.3.4 Détermination d'une intensité de référence I_0 42

1.3.5 Résultats expérimentaux et discussion 43

1.3.5.1 Influence de la distance entre le capteur et le fond du récipient 43
1.3.5.2 Influence de la fraction volumique et de la taille des particules 44
1.3.5.3 Suspensions bimodales 47

1.4 Modélisation et discussion 49

1.4.1 Application de la théorie de la rétrodiffusion simple 49

1.4.2 Application de l'approximation de diffusion 54

1.4.3 Application de la méthode Monte Carlo 61
1.4.3.1 Simulations utilisant un diamètre moyen 61
1.4.3.2 Extension à des suspensions polydisperses 63
1.4.3.3 Comparaison entre simulations et mesures 65
1.4.3.4 Simulation de l'influence de l'inhomogénéité de la fibre optique 69

1.5. Application à l'analyse granulométrique 70

1.5.1 Potentialités de la méthode de rétrodiffusion 70
1.5.2 Comparaison avec d'autres méthodes d'analyse granulométrique 73

Glossaire de la première partie

Deuxième partie : Etude de l'agglomération d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane en cuve agitée

2.1 Etude bibliographique 79

2.1.1 Interactions physico-chimiques 79
2.1.1.1 Interaction attractive de London-Van der Waals 79
2.1.1.2 Interaction répulsive de la double couche électrique 79
2.1.1.3 Forces à très court rayon d'action 85
2.1.1.4 Potentiel total d'interaction 86
2.1.2 Interactions hydrodynamiques 88
2.1.3 Modélisation de l'agglomération 88
2.1.3.1 Cinétique d'agglomération 88
2.1.3.2 Mécanismes de collision 89
2.1.3.3 Influence et modélisation de la morphologie des agglomérats 92
2.1.3.4 Efficacité de collision pour des agglomérats fractals 95
2.1.3.5 Fragmentation des agglomérats 97

2.2 Caractérisation du solide utilisé 100

2.2.1 Composition chimique 100
2.2.2 Propriétés morphologiques 101
2.2.3 Propriétés physiques 103
2.2.4 Propriétés physico-chimiques 103
2.2.5 Propriétés optiques 106

2.3 Dispositif expérimental et modes opératoires 108

2.3.1 Capteurs granulométriques in-situ 108
2.3.1.1 L'ensemble de mesure de turbidimétrie 108
2.3.1.2 L'ensemble de mesure de rétrodiffusion 110
2.3.1.3 L'exploitation des mesures turbidimétriques 110
2.3.1.4 L'exploitation des mesures de rétrodiffusion 113
2.3.2 Cuve agitée 114
2.3.3 Dispositif de contrôle du pH 115
2.3.4 Modes opératoires 115
2.3.4.1 Mode opératoire pour l'étude en suspension peu chargée 115
2.3.4.2 Mode opératoire pour l'étude en suspension chargée 119
2.3.4.3 Mode opératoire pour la mesure de la taille limite des agglomérats 121

2.4 Résultats expérimentaux de l'étude de l'agglomération 123

2.4.1 Résultats expérimentaux de l'étude en suspension peu chargée 123

2.4.1.1 Evolution caractéristique de la turbidité au cours de l'agglomération 123

2.4.1.2 Influence de la vitesse d'agitation 124

2.4.1.3 Influence de la fraction volumique 127

2.4.2 Résultats expérimentaux de l'étude en suspension chargée 129

2.4.2.1 Evolution caractéristique de l'intensité rétrodiffusée au cours de l'agglomération .. 129

2.4.2.2 Influence de la vitesse d'agitation 130

2.4.2.3 Influence de la fraction volumique 133

2.5 Modélisation 134

2.5.1 Objectif 134

2.5.2 Modèle de la morphologie de l'agglomérat 135

2.5.3 Modèle optique 136

2.5.4 Modèle d'agglomération 136

2.5.4.1 Evaluation des interactions interparticulaires 137

2.5.4.2 Choix du noyau d'agglomération 139

2.5.4.3 Prise en compte de la fragmentation 140

2.5.5 Modélisation numérique 143

2.6 Comparaison entre expériences et simulations 145

2.6.1 Suspension peu chargée 145

2.6.2 Suspension chargée 156

2.6.3 Synthèse des résultats expérimentaux et théoriques 168

Conclusion générale 171

Bibliographie

Glossaire de la deuxième partie

Annexe 1 : Mise en oeuvre de l'approximation de diffusion suivant Ishimaru

Annexe 2 : Grandeurs apparaissant dans l'approximation de diffusion

Avant-propos

Dans les procédés de fabrication industrielle, l'agglomération[1)] de phases solides dispersées est un phénomène rencontré très fréquemment. Elle peut être souhaitée (par exemple pour la filtration des particules submicroniques) ou néfaste à la qualité du produit (pendant la préparation de barbotines dans la production des céramiques). Elle est souvent déterminante pour les caractéristiques techniques des produits finaux issus des systèmes dispersés car celles-ci sont liées à la taille moyenne et la distribution de tailles des particules. Lors des procédés de production, il est alors indispensable de contrôler le processus d'agglomération. Pour être capable d'en réaliser un contrôle efficace, une connaissance approfondie est primordiale. Pour cette raison, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été effectuées dans le passé sur le thème de l'agglomération. Cependant, l'influence d'un paramètre très important - la fraction volumique en solide Φ - n'a guère été examinée : le point commun de quasiment toutes ces études est d'avoir été effectuées dans des suspensions peu chargées sur une gamme très réduite de Φ. Le manque d'étude systématique de l'influence de la fraction volumique est dû au fait qu'à l'heure actuelle les techniques de mesure granulométrique applicable en ligne et en suspension chargée sont rares et encore en cours de développement.

Le but de ce travail est alors double :

- développer une méthode d'analyse granulométrique applicable in situ et dans des suspensions chargées (première partie)
- se servir de cette méthode pour améliorer la connaissance de l'agglomération dans un écoulement turbulent (deuxième partie).

[1)] Quelques précisions concernant le vocabulaire utilisé dans ce texte :

- L'agglomération est le phénomène de base: l'objet issu de la collision de particules primaires est un assemblage de ces dernières, qui gardent donc leur individualité. L'agglomérat est par conséquent fragile.
- L'agrégation est une agglomération associée à la croissance cristalline : la liaison entre particules primaires est consolidée par la formation d'un col cristallin. L'agrégat est en général cohésif.
- La floculation est une agglomération favorisée par la présence de molécules de polymère assurant un pontage entre particules primaires.

Ces définitions ne sont pas toujours suivies par la communauté scientifique. Des variations apparaissent suivant l'origine ou le domaine d'intérêt du chercheur.

Première partie : Rétrodiffusion de la lumière par des particules en suspension

1.1 Introduction à l'étude de la rétrodiffusion

Le but de ce travail étant l'étude de l'agglomération de suspensions sur une large gamme de fraction volumique, nous avons dû développer une technique de mesure granulométrique appropriée aux suspensions chargées. Pour ce type d'étude, il convient d'utiliser une technique de mesure granulométrique applicable in situ, car un prélèvement représentatif dans un système solide-liquide polydisperse est toujours difficile à réaliser et peut altérer l'état granulaire de l'échantillon. De plus, l'étude d'un système dont la distribution granulométrique évolue rapidement au cours du temps n'est pas possible par échantillonnage.

Une méthode applicable in situ adéquate est la turbidimétrie spectrale, laquelle a été utilisée avec succès par Crawley [1] et Saint-Raymond [2] lors d'études de dissolution, attrition et agglomération effectuées dans notre laboratoire. Malheureusement, cette méthode exploitant la lumière transmise est applicable uniquement aux suspensions peu chargées. A fraction volumique élevée, l'extinction de la lumière transmise devient en effet trop importante. Il est donc préférable d'analyser la lumière diffusée vers un détecteur situé à 180° par rapport à la direction de la lumière incidente. Ces mesures, dites "mesures de rétrodiffusion" présentent également l'avantage d'être simples et rapides. De plus la réalisation d'un tel ensemble de mesures est peu coûteux.

La méthode de rétrodiffusion a été utilisée jusqu'à présent uniquement d'une manière empirique pour l'analyse granulométrique. Ceci restreint l'application directe de cette méthode : pour chaque nouvelle géométrie de l'ensemble de mesures et chaque système particules/liquide il faut à nouveau établir des relations empiriques. L'objectif de la première partie de ce travail a donc été de contribuer à l'amélioration des connaissances concernant la rétrodiffusion de la lumière de façon à pouvoir développer un capteur granulométrique basé sur une théorie rigoureuse applicable plus largement.

Après quelques rappels bibliographiques dans le chapitre 1.2, on présentera des résultats expérimentaux dans le chapitre 1.3. On les comparera à des calculs théoriques et des simulations de nature statistique de type Monte Carlo dans le chapitre 1.4. Ensuite, on examinera les potentialités de la méthode de rétrodiffusion en la comparant à d'autres méthodes d'analyse granulométrique applicables in situ pour des suspensions chargées (chapitre 1.5). Finalement, on conclura cette première partie dans le chapitre 1.6.

1.2 Etude bibliographique

1.2.1 Grandeurs fondamentales en matière de diffusion de la lumière

Le but de ce chapitre est de donner une courte présentation des grandeurs les plus importantes dans le domaine de la diffusion de la lumière par des particules. Les grandeurs considérées sont relatives à une particule isolée et sphérique. Pour des informations supplémentaires, le lecteur est renvoyé aux ouvrages de Kerker [3] et Van De Hulst [4], qui ont donné des descriptions très détaillées pour divers types de particules diffusantes (sphères, cylindres ; matériaux absorbants ou non-absorbants).

1.2.1.1 Intensité spécifique

La propriété la plus importante d'une onde est son intensité. **L'intensité spécifique** $I(\vec{r},\vec{s})$ représente le flux d'énergie électromagnétique par unité de surface, contenu dans l'angle solide $d\omega$ et traversant l'aire dA en un point d'affixe $\vec{r}$ dans la direction $\vec{s}$ et dans l'intervalle de fréquence $[f, f+df]$:

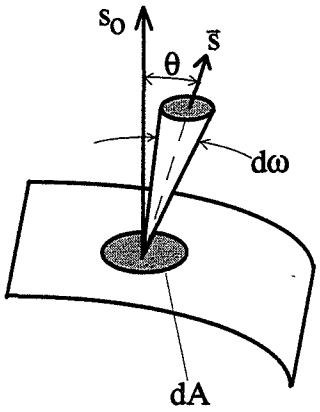


Figure 1.2.1 : intensité spécifique

On obtient alors le **flux total** traversant dA (contenant les flux émis et reçus) :

$$\vec{F}(\vec{r}) = \int_{4\pi} I(\vec{r},\vec{s})\,d\omega \qquad (1.1)$$

On peut définir une **intensité moyenne** :

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi}\int_{4\pi} I(\vec{r},\vec{s})\,d\omega \qquad (1.2)$$

1.2.1.2 Facteurs d'efficacité

Un détecteur placé loin en aval d'une particule diffusant la lumière reçoit une partie des ondes incidentes et diffusées.
En terme de flux lumineux capté, la présence de la particule entraîne un phénomène d'extinction d'intensité lumineuse qui est dû à la section efficace d'extinction σ_{ext} de la particule. Une grandeur intrinsèque au phénomène de diffusion de la lumière par une particule

est le facteur d'efficacité d'extinction Q_{ext} qui donne le rapport entre la section efficace d'extinction σ_{ext} et l'aire de la section transversale de la particule σ_{geom} :

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\sigma_{geom}} \tag{1.3}$$

La section efficace d'extinction se compose de la section efficace de diffusion σ_{sca} et de la section efficace d'absorption σ_{abs} :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \tag{1.4}$$

Pour des particules non-absorbantes, σ_{abs} est égal à zéro. Dans ce cas on a :

$$Q_{ext} = Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{geom}} \tag{1.5}$$

Q_{sca} est le facteur d'efficacité de diffusion dont le calcul à partir de la théorie générale de la diffusion de la lumière développée par Mie [5] en 1908 est présenté par Van De Hulst [4]. Cet auteur utilise les hypothèses suivantes :

- la lumière incidente est monochromatique,
- la particule est sphérique, homogène et isotrope,
- le milieu ne présente pas d'absorption

Il en déduit une expression pour Q_{sca} :

$$Q_{sca} = \frac{1}{\alpha_p{}^2} \int_0^{\pi} [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \sin\theta d\theta \tag{1.6}$$

où $\quad i_i(\theta) = |S_i(\theta)|^2 \quad (i = 1 \text{ ou } 2).$

Les $S_i(\theta)$ sont appelées fonctions d'amplitude complexes, dont le calcul est présenté par Van De Hulst [4]. L'angle θ, dit angle de diffusion, est l'angle entre la direction d'observation et la direction du faisceau incident. α_p est le diamètre adimensionné de la particule, défini par :

$$\alpha_p = \frac{d_p \pi}{\lambda} \tag{1.7}$$

Les $S_i(\theta)$ dépendent uniquement de α_p et de l'indice de réfraction relatif m qui est donné par le rapport entre les indices complexes de réfraction des particules et du milieu :

$$m(\lambda_0) = \frac{n_p(\lambda_0) + ik_p(\lambda_0)}{n_m(\lambda_0) + ik_m(\lambda_0)} \tag{1.8}$$

où λ_0 : longueur d'onde dans le vide
n_p : partie réelle de l'indice de réfraction de la particule à λ_0
k_p : partie imaginaire de l'indice de réfraction de la particule à λ_0
n_m : partie réelle de l'indice de réfraction du milieu à λ_0
k_m : partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu à λ_0

Quand ni les particules ni le milieu n'absorbent de la lumière, la partie imaginaire des indices de réfraction est égale à zéro et on obtient :

$$m(\lambda_0)=\frac{n_p(\lambda_0)}{n_m(\lambda_0)} \qquad (1.9)$$

Sur la figure 1.2.2 est présenté Q_{sca} en fonction du diamètre adimensionné pour deux différents indices de réfraction relatifs m (sans absorption).

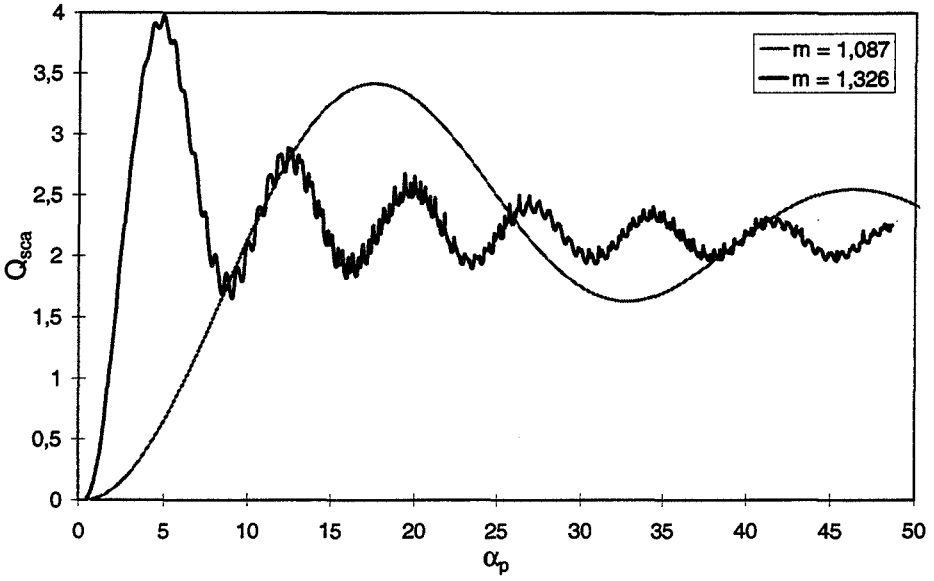


Figure 1.2.2 : facteur d'efficacité de diffusion Q_{sca} en fonction du diamètre adimensionné α_p

L'examen d'une courbe relative à un indice de réfraction donné, montre que la section efficace de diffusion atteint un maximum quand le diamètre de la particule croît. Pour des valeurs de $Q_{sca} > 1$, la section efficace est plus importante que l'aire géométrique, c'est-à-dire que la particule perturbe le champ électromagnétique dans son volume, mais aussi dans son voisinage. Pour des valeurs de α_p croissantes, Q_{sca} présente des maxima et des minima puis tend vers la valeur 2. Van De Hulst [4] a interprété les maxima de la courbe par une interférence favorable entre la lumière diffusée et la lumière transmise. Par analogie, les minima sont dus à une interférence défavorable.

La valeur limite de $Q_{sca} = 2$ pour les grandes particules est expliquée par Kerker [3] en comparant le comportement d'une sphère à un disque opaque, lequel vérifie aussi $Q_{sca} = 2$. Il montre que la perte d'énergie se divise en deux termes : l'un est attribué à l'aire de la section transversale et l'autre, de même valeur, à la diffraction au bord du disque.

Comparant les courbes pour les deux indices de réfraction relatif, on constate que plus m est grand, plus le premier maximum est élevé et plus rapidement la valeur limite de $Q_{sca} = 2$ est atteinte. Les deux indices pour lesquels Q_{sca} a été calculé correspondent à une particule de silice (m = 1,087) et une particule d'alumine-α (m = 1,326) dans l'eau à la longueur d'onde d'un laser He-Ne (λ_0 = 632,8 nm). On attire l'attention du lecteur sur l'influence très marquée de m pour les petites particules : par exemple, pour $\alpha_p = 5$ (ce qui correspond à d_p = 0,75 µm à λ_0 = 632,8 nm) la section efficace de diffusion d'une particule d'alumine-α dans l'eau est 8 fois plus élevée que celle d'une particule de silice de même taille.

De même manière, on peut calculer le facteur d'efficacité de rétrodiffusion Q_b [6] :

$$Q_b = \frac{1}{\alpha_p{}^2}\int_{\pi-\Omega}^{\pi}\left(i_1(\theta)+i_2(\theta)\right)\sin\theta d\theta \qquad (1.10)$$

Q_b donne le rapport entre la section efficace de rétrodiffusion σ_b et l'aire de la section transversale de la particule. Ω est le demi-angle d'acceptance d'un détecteur : ce dernier peut uniquement recevoir les rayons lumineux dont la direction fait un angle inférieur à Ω (figure 1.2.3).

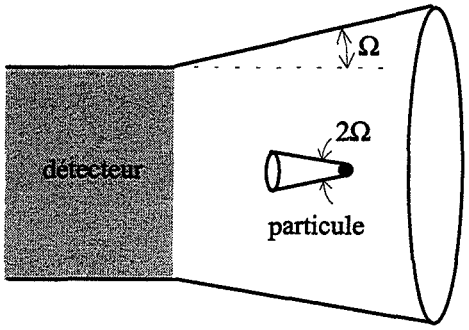


Figure 1.2.3 : schéma de l'angle d'acceptance Ω

La section efficace de rétrodiffusion σ_b est donc la section de la particule qui contribue à une rétrodiffusion de la lumière dans le cône d'acceptance du détecteur.

La figure 1.2.4 présente Q_b en fonction du diamètre adimensionné de la particule pour m = 1,326.

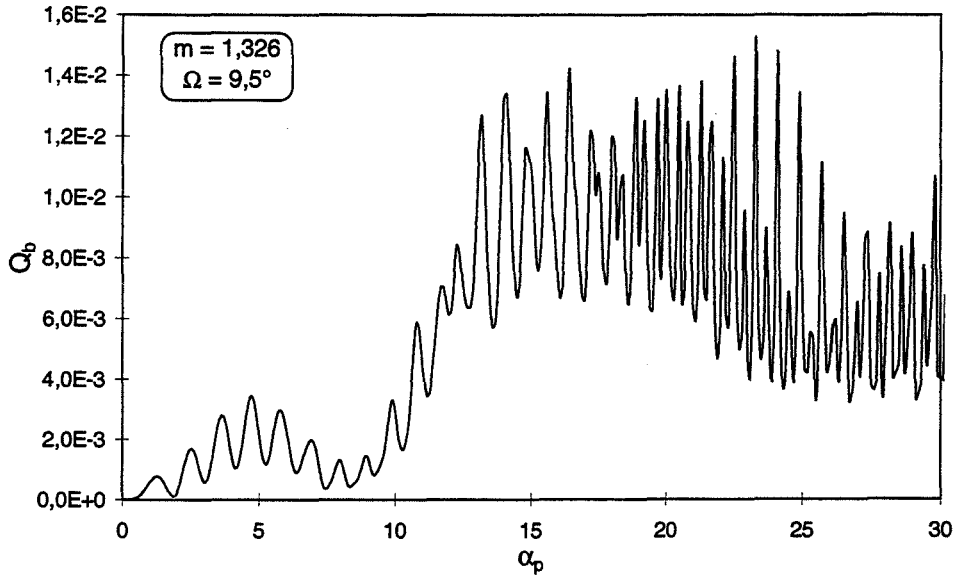


Figure 1.2.4 : facteur d'efficacité de rétrodiffusion Q_b en fonction du diamètre adimensionné α_p

On constate une très forte variation de Q_b avec le diamètre adimensionné qui devient de plus en plus prononcée quand α_p augmente.

1.2.1.3 Angle de diffusion et facteur d'anisotropie

Quand une onde électromagnétique rencontre une particule, la distribution angulaire de la lumière diffusée dépend fortement de la taille de la particule : quand le diamètre de la particule est petit comparé à la longueur d'onde, le champ instantané diffusé est uniforme et la figure de diffusion représentant la distribution angulaire d'intensité est symétrique.
Par contre, dans le cas d'un diamètre grand comparé à la longueur d'onde, la figure de diffusion est asymétrique. L'intensité diffusée est importante dans un secteur étroit devant la particule ("devant" par rapport à la direction de propagation de l'onde incidente).

Pour quantifier ce comportement différent, on introduit un angle moyen de diffusion $\overline{\theta}$ qui est défini comme l'angle moyen entre la direction initiale de propagation de l'onde et la direction dans laquelle l'onde est diffusée. $\overline{\theta}$ est alors plus grand pour la diffusion par une petite que par une grande particule.



Figure 1.2.5 : comparaison entre les angles moyens de diffusion d'une petite et d'une grande particule

L'angle moyen de diffusion peut être calculé par l'intermédiaire du cosinus moyen de l'angle de diffusion $\overline{\mu} = \overline{\cos\theta}$ qui est souvent dénommé "facteur d'anisotropie" dans la littérature [4] :

$$\overline{\mu} = \frac{1}{Q_{sca}\alpha_p{}^2}\int_0^{\pi}\left[i_1(\theta)+i_2(\theta)\right]\cos\theta\sin\theta d\theta \qquad (1.11)$$

La figure 1.2.6 montre $\overline{\mu}$ pour $m = 1{,}087$ et $m = 1{,}326$ en fonction du diamètre adimensionné α_p.

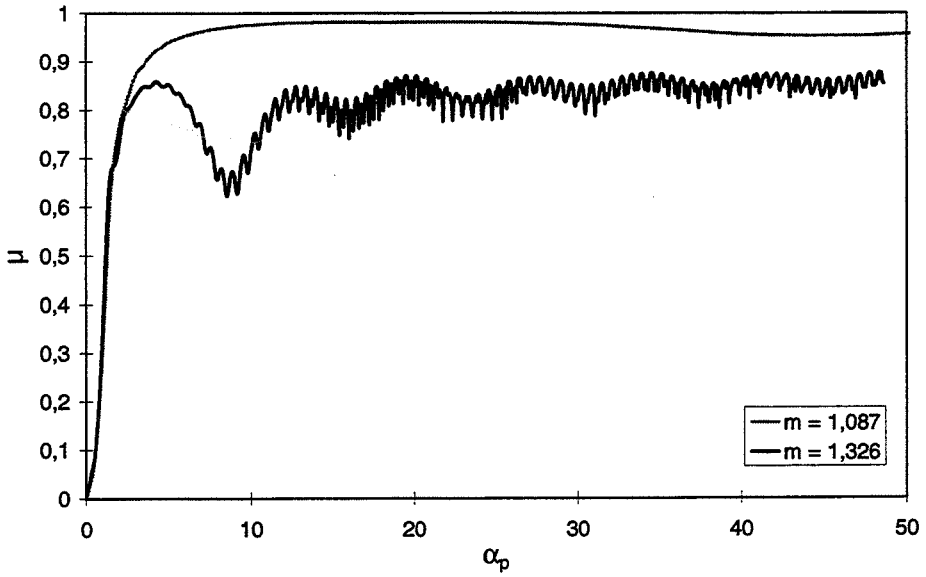


Figure 1.2.6 : facteur d'anisotropie $\overline{\mu}$ en fonction du diamètre adimensionné α_p

Examinant la courbe relative à $\overline{\mu}$, on constate que plus les particules sont petites, plus l'angle moyen de diffusion est grand indiquant une diffusion **isotrope**. La diffusion devient de plus en

plus **anisotrope** quand le diamètre croît. Pour les grandes particules, le facteur d'anisotropie tend vers une valeur constante qui dépend de l'indice de réfraction relatif. Sur figure 1.2.7 sont présentées des valeurs limites de $\overline{\mu}$ en fonction de m données par Kerker [3].

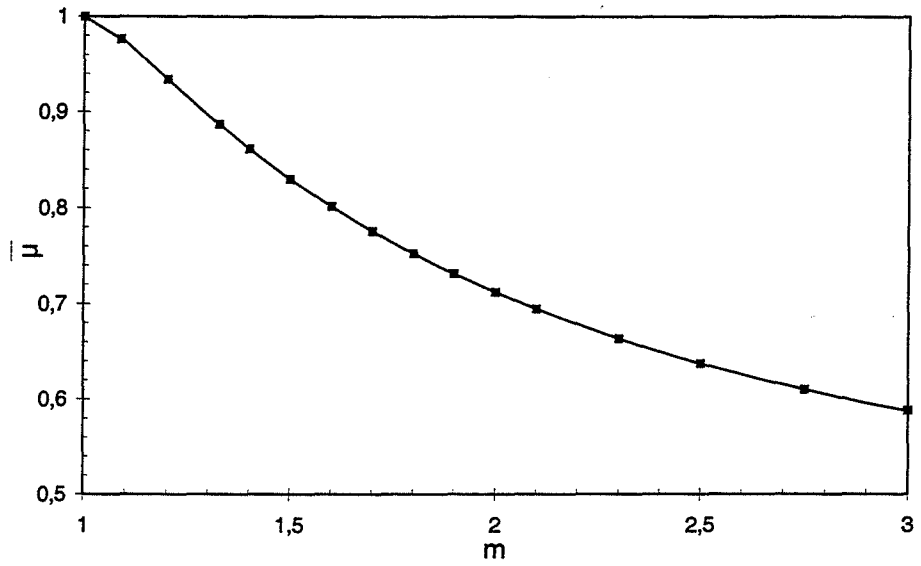


Figure 1.2.7 : facteur d'anisotropie $\overline{\mu}$ limite pour une grande particule en fonction de l'indice de réfraction relatif m

1.2.1.4 Fonction de phase

Pour quantifier la distribution angulaire de l'intensité diffusée, on introduit la fonction de phase $p(\vec{s},\vec{s}')$. $p(\vec{s},\vec{s}')d\omega$ représente le rapport entre le flux diffusé dans la direction $\vec{s}\,'$ dans l'angle solide $d\omega$ et le flux incident de direction $\vec{s}$. Elle vérifie :

$$\frac{1}{4\pi}\int_{4\pi} p(\vec{s},\vec{s}')\,d\omega = 1 \qquad (1.12)$$

où $\vec{s}$: direction incidente
$\vec{s}\,'$: direction de diffusion
$d\omega$: angle solide

Pour des particules sphériques ou disposées aléatoirement, le seul facteur intervenant est l'angle entre la direction incidente et la direction de diffusion. La fonction de phase vérifie alors :

$$p(\vec{s},\vec{s}') = p(\cos\theta) \qquad (1.13)$$

A l'aide de la définition de l'angle solide $d\omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ on obtient :

$$\frac{1}{2}\int_0^{\pi} p(\theta)\sin\theta d\theta = 1 \qquad (1.14)$$

Remarque : le mot "phase" utilisé ici a ses origines dans l'astronomie ("phases de la lune") et il n'y a aucune relation avec la phase d'une onde.

Des fonctions de phase approchées ont été présentées par plusieurs auteurs pour des cas particuliers. L'approche la plus simple est de supposer que la diffusion est totalement isotrope [7].

$$p(\cos\theta) = \text{constant} \tag{1.15}$$

Rayleigh [8] a déduit la fonction de phase d'une petite sphère diélectrique en considérant la diffusion comme un simple effet d'interférence des éléments volumiques :

$$p(\cos\theta) = \frac{3}{4}\left(1+\cos\theta^2\right) \tag{1.16}$$

Cette fonction de phase n'est applicable que pour les diffuseurs de Rayleigh, c'est-à-dire tels que $d_p < \lambda_0 / 20$.

Une autre fonction de phase très utilisée a été présentée par Henyey et Greenstein [9]. Elle est applicable quand le degré d'anisotropie est faible. Elle vérifie :

$$p(\cos\theta) = \frac{\left(1-\overline{\mu}^2\right)}{4\pi\left(1+\overline{\mu}^2-2\overline{\mu}\cos\theta\right)^{\frac{3}{2}}} \tag{1.17}$$

Joseph et Wiscombe [10] ont proposé une fonction de phase approchée, appelée approximation "Delta-Eddington", appropriée à une figure de diffusion très dissymétrique (cas des grandes particules). Ils modélisent le pic de l'intensité diffusée dans la direction de l'onde incidente en appliquant une fonction de Dirac :

$$p(\cos\theta) = 2\overline{\mu}^2\,\delta(1-\cos\theta) + (1-\overline{\mu}^2)(1+3\frac{\overline{\mu}}{1+\overline{\mu}}\cos\theta) \tag{1.18}$$

Dans le cas général, il faut faire appel à la théorie de Mie et calculer la fonction de phase comme décrit par Van De Hulst [4] :

$$p(\cos\theta) = \frac{\left(i_1(\theta)+i_2(\theta)\right)}{2\pi\alpha_p^2 Q_{sca}} \tag{1.19}$$

1.2.2 Diffusion de la lumière par des suspensions contenant des particules disposées aléatoirement

Après avoir considéré des grandeurs caractéristiques des propriétés optiques relatives à une particule seule, on considère maintenant la propagation de la lumière dans une suspension contenant un ensemble de particules. On peut distinguer trois cas :

- diffusion de la lumière dans des **suspensions peu chargées**
- diffusion de la lumière dans des **suspensions chargées**
- diffusion de la lumière dans des **suspensions très chargées**

Si la suspension est peu chargée, on peut supposer que la lumière est diffusée une seule fois en traversant le milieu et que la présence d'autres particules n'a aucune influence sur la diffusion de la lumière par une particule donnée. Ceci est le cas limite de la **diffusion simple** qui est présenté dans le chapitre 1.2.2.1.

Par contre, si le nombre de particules dans la suspension est important, la probabilité que la lumière diffusée par une particule, traverse le milieu sans rencontrer d'autres particules, diminue. De plus, seule une partie des particules est illuminée directement par le faisceau incident. On doit donc tenir compte du phénomène de **diffusion multiple** (chapitre 1.2.2.2).

Quand la suspension est très chargée, la lumière rencontre un très grand nombre de particules : elle est alors diffusée presque uniformément dans toutes les directions. Ceci est le cas limite dit de "**l'approximation de diffusion**" qui est présenté au chapitre 1.2.2.3.

1.2.2.1 Cas limite de la diffusion simple

Considérons la diffusion de la lumière par des suspensions peu chargées : si un faisceau rencontre une particule, toute la lumière diffusée recueillie par un détecteur a traversé le milieu sans rencontrer d'autres particules. L'intensité de la lumière diffusée en un point donné est alors directement proportionnelle au nombre de particules. Ceci est le cas limite de la diffusion simple.

Puisque la présence d'autres particules n'a aucune influence sur la diffusion de la lumière par une particule donnée; on trouve l'intensité totale par une sommation sur les intensités de la lumière diffusée par chaque particule :

$$I_d = \sum_{i=1}^{n_{par}} I_i \qquad (1.20)$$

où I_d : intensité totale diffusée
n_{par} : nombre de particules
I_i : intensité diffusée par une particule

Examinons maintenant le cas concret d'un détecteur situé dans une suspension peu chargée à une distance L d'une source lumineuse comme représenté sur la figure 1.2.8. On rencontre un tel dispositif par exemple dans les mesures de turbidité [1].

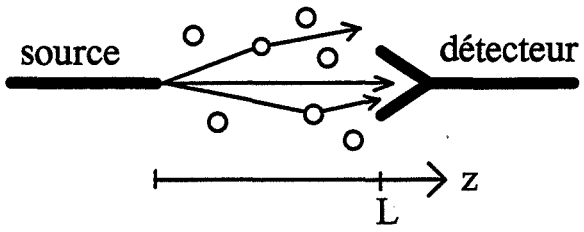


Figure 1.2.8 : schéma de la diffusion simple

Comme l'atténuation de l'intensité de la lumière est proportionnelle au nombre des particules par unité de volume, on peut formuler une simple équation différentielle pour une suspension monodisperse :

$$dI(z) = -dI_d(z) = -N\sigma_{ext} I(z)\,dz \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{I(L)}{I_0} = -N\sigma_{ext} L \qquad (1.21)$$

où I_0 : intensité à $z = 0$
N : nombre de particules par unité de volume

Remarque : dans la littérature scientifique traitant la transmission de la lumière, le facteur $N\sigma_{ext}$ est souvent dénommé "constante d'atténuation α" ou "turbidité τ".
I représente ici l'intensité lumineuse transmise et donc non diffusée. Il existe cependant une contribution, le plus souvent négligée, à I qui vient de la lumière diffusée par chaque particule dans le champs de vision très étroit du détecteur.

1.2.2.2 Théorie du transfert radiatif

Quand la suspension est chargée, on ne peut plus exclure le phénomène de diffusion multiple :

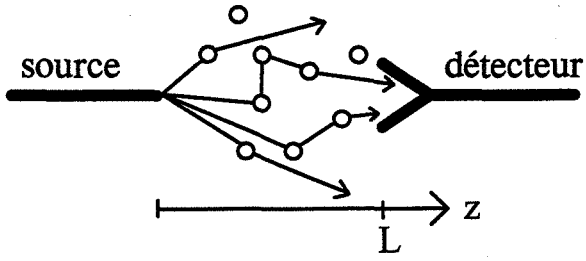


Figure 1.2.9 : schéma de la diffusion multiple

En conséquence, l'intensité de la lumière diffusée recueillie par un détecteur n'est pas proportionnelle au nombre de particules. Deux méthodes pour traiter ce problème ont déjà été développées :

- La méthode analytique qui considère l'interaction entre chaque particule et l'onde, puis à faire des moyennes statistiques.
- La méthode heuristique appelée théorie du transport ou **théorie du transfert radiatif.**

Dans la suite de ce texte, nous présentons la deuxième méthode, qui est la seule à donner un résultat exploitable.

La théorie du transfert radiatif a été développée par Schuster [11] en 1905 dans le cadre de l'étude des atmosphères de nébuleuses et considère directement le transport d'énergie à travers un milieu contenant des particules. N'étant pas basée comme la méthode analytique sur des

équations différentielles fondamentales (équations de Maxwell), cette théorie est de caractère heuristique. Elle est présentée de manière très détaillée par Ishimaru [6]. Cet auteur modélise localement le phénomène de la diffusion multiple en considérant une intensité spécifique incidente sur un élément de volume cylindrique, de section transversale unitaire, contenant des particules :

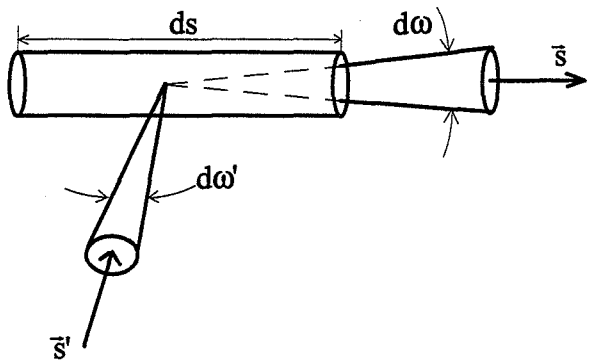


Figure 1.2.10 : modèle de la diffusion multiple

A partir de ce modèle, Ishimaru déduit une équation différentielle sur laquelle la théorie du transfert radiatif est basée, **l'équation de transfert radiatif** :

$$\frac{dI(\vec{r},\vec{s})}{ds} = -\overbrace{N\sigma_{ext}I(\vec{r},\vec{s})}^{A} + \overbrace{\frac{N\sigma_{ext}}{4\pi}\int_{4\pi} p(\vec{s},\vec{s}')I(\vec{r},\vec{s}')d\omega'}^{B} + \overbrace{\varepsilon(\vec{r},\vec{s})}^{C} \qquad (1.22)$$

avec ds : longueur du cylindre
$\varepsilon(\vec{r},\vec{s}')$: puissance radiative par unité d'angle et de volume (terme de source)

Du point de vue physique, la signification de l'équation 1.22 est la suivante :

- Chaque particule, diffusant et absorbant de l'énergie, provoque une diminution de l'intensité (représentée par la partie "A" de (1.22)).
- Une augmentation de l'intensité est due à :
  - la diffusion de lumière déjà diffusée par d'autres particules (partie "B"),
  - l'émission d'énergie (terme de source) à l'intérieur de la suspension (partie "C").

La détermination d'une solution analytique de l'équation de transfert (1.22) est difficile du fait de la forme de la fonction de phase quand la diffusion n'est pas isotrope. Chandrasekhar [7] a fait remarquer que des fonctions de phase simples traitant le cas non-isotrope comme (1.16), mènent à des systèmes d'équations intégrales non-linéaires, inhomogènes et d'un ordre élevé. Dans le cas général, aucune solution rigoureuse n'est disponible. C'est pour cette raison que plusieurs auteurs ont travaillé sur des solutions approchées de l'équation de transfert radiatif.

Au cours de ce travail, on ne considérera qu'une seule approximation, laquelle est la plus utilisée : **l'approximation de diffusion**. Cette approximation est très intéressante car elle représente un cas limite : la diffusion de la lumière dans des suspensions très chargées. Elle est présentée dans le paragraphe suivant.

1.2.2.3 Cas limite de l'approximation de diffusion

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le chapitre 1.1.2.2, la détermination d'une solution rigoureuse de l'équation de transfert est difficile du fait de la forme de la fonction de phase. Pour cette raison, on considérera dans la suite une solution approchée de l'équation (1.22) : l'approximation de diffusion présentée par Ishimaru [6,12]. Dans le cadre de cette approximation, Ishimaru divise l'intensité totale I en une intensité incidente dite réduite I_{ri} et une intensité diffusée I_d (figure 1.2.11).

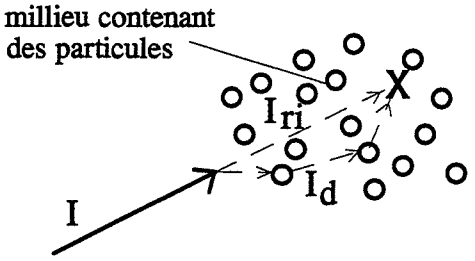


Figure 1.2.11 : intensité incidente réduite I_{ri} et l'intensité diffusée I_d

La formulation pour I_{ri} s'écrit conformément à l'expression de la diffusion simple (1.21) :

$$\frac{dI_{ri}(\vec{r},\vec{s})}{ds} = -I_{ri}(\vec{r},\vec{s})N\sigma_{ext} \tag{1.23}$$

I_d vérifie donc (en appliquant (1.22)) :

$$\frac{dI_d(\vec{r},\vec{s})}{ds} = -I_d(\vec{r},\vec{s})N\sigma_{ext} + \frac{N\sigma_{ext}}{4\pi}\int_{4\pi} p(\vec{s},\vec{s}')I_d(\vec{r},\vec{s})d\omega' + \varepsilon_{ri}(\vec{r},\vec{s}) + \varepsilon(\vec{r},\vec{s}) \tag{1.24}$$

où $\varepsilon_{ri}(\vec{r},\vec{s})$ est le terme de source dû à I_{ri} avec :

$$\varepsilon_{ri}(\vec{r},\vec{s}) = \frac{N\sigma_{ext}}{4\pi}\int_{4\pi} p(\vec{s},\vec{s}')I_{ri}(\vec{r},\vec{s})d\omega' \tag{1.25}$$

L'approximation de diffusion repose sur l'hypothèse que la lumière est diffusée presque uniformément dans toutes les directions. Il faut supposer "presque" uniformément, car, d'après le théorème de la conservation de l'énergie, la distribution angulaire de l'intensité n'est égale à zéro que dans le cas où il n'y a pas de flux d'énergie $\vec{F}$. On approche $I_d(\vec{r},\vec{s})$ par :

$$I_d(\vec{r},\vec{s}) \approx U_d(\vec{r}) + c\vec{F}_d(\vec{r})\cdot\vec{s} \tag{1.26}$$

où c : constante
U_d : intensité diffusée moyenne

Ishimaru [6] montre que la constante c est égale à $3/(4\pi)$. L'équation 1.26 peut être interprétée comme la superposition d'un faible flux $\vec{F}_d(\vec{r})$ dans la direction de l'onde incidente à l'intensité diffusée moyenne U_d (figure 1.2.12).

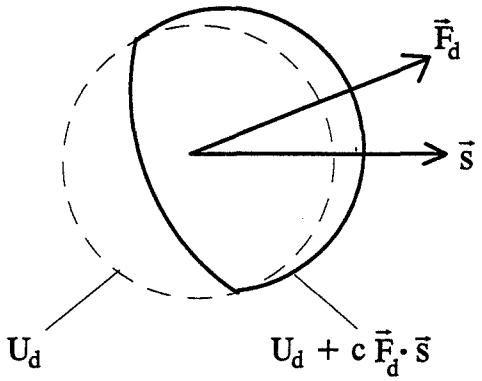


Figure 1.2.12 : modèle de l'approximation de diffusion

On constate que le modèle représenté sur la figure 1.2.12 ressemble beaucoup au cas de la diffusion de la lumière par une petite particule ($d_p << \lambda$).

L'amplitude de l'onde est supposée la même dans toutes les directions. Pour cette raison, la fonction de phase $p(\vec{s},\vec{s}')$ dépend seulement de l'angle entre $\vec{s}$ et $\vec{s}'$, c'est-à-dire de l'angle de diffusion θ. $p(\vec{s},\vec{s}')$, étant seulement fonction de l'angle de diffusion, peut être développée en une série de polynômes de Legendre P_n pondérés par des coefficients W_n :

$$p(\vec{s},\vec{s}') = \sum_{n=0}^{\infty} W_n P_n(\cos\theta) \tag{1.27}$$

avec $\cos\theta = \vec{s}\cdot\vec{s}'$

Après quelques transformations (voir [6] p.177) on obtient une équation aux dérivées partielles dénommée "**approximation de diffusion**" de l'équation de transfert :

$$\nabla^2 U_d(\vec{r}) - 3N^2\sigma_{abs}\sigma_{tr}U_d(\vec{r}) = -3N^2\sigma_{sca}\sigma_{tr}U_{ri}(\vec{r}) - \frac{3}{4\pi}N\sigma_{tr}E(\vec{r}) + \frac{3}{4\pi}\nabla\cdot\int_{4\pi}\varepsilon_{ri}(\vec{r},\vec{s})\,\vec{s}\,d\omega + \frac{3}{4\pi}\nabla\cdot\int_{4\pi}\varepsilon(\vec{r},\vec{s})\,\vec{s}\,d\omega \tag{1.28}$$

avec σ_{tr} : section efficace de transport

$$\sigma_{tr} = \sigma_{sca}(1-\overline{\mu})+\sigma_{abs} \tag{1.29}$$

$U_{ri}(\vec{r})$: intensité incidente réduite moyenne

$$U_{ri}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi}\int_{4\pi} I_{ri}(\vec{r},\vec{s})\,d\omega$$

$$E(\vec{r}) = \int_{4\pi}\varepsilon(\vec{r},\vec{s})\,d\omega$$

On a comme conditions aux limites :

$$\frac{1}{2}U_d(\vec{r}_s) + \frac{F_{dn}(\vec{r}_s)}{4\pi} = 0 \tag{1.30}$$

avec $\vec{r}_s$: point sur la surface

$F_{dn}(\vec{r}_s)$: flux normal à la surface

Ishimaru [12] donne une solution de l'équation (1.28) pour le cas particulier d'un faisceau cylindrique collimaté (parallèle) avec un profil radial d'intensité décrit par une distribution de Gauss éclairant un récipient contenant des particules (problème à symétrie cylindrique).

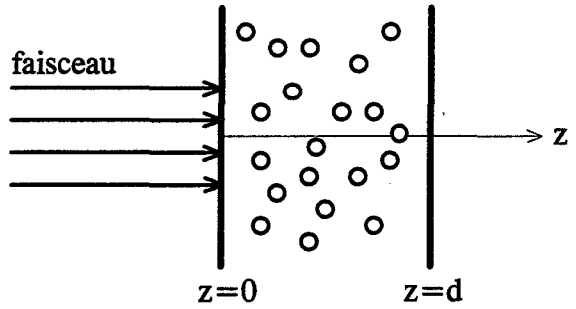


Figure 1.2.13 : système considéré par Ishimaru [12]

Ayant l'intention d'appliquer la solution proposée par Ishimaru [12] à une autre géométrie (voir chapitre 1.4.2), nous en avons présenté les détails dans l'annexe 1. Ce paragraphe ne contient que les équations principales.
Supposant l'absence d'une source d'énergie dans la suspension on obtient à partir de l'équation 1.28 :

$$\nabla^2 U_d(\vec{r}) - q^2 U_d(\vec{r}) = -Q_0(\vec{r}) \tag{1.31}$$

avec comme condition aux limites :

$$-h\vec{n}\cdot\nabla U_d(\vec{r}) + U_d(\vec{r}) = \frac{Q_1(\vec{r})}{2\pi}\left(-\vec{n}\cdot\vec{i}\right) \tag{1.32}$$

où $\vec{n}$: normale à la surface
$\vec{i}$: vecteur unitaire (axe z)

pour h, q, Q_0 et Q_1 voir annexe 2

La solution de (1.31) est trouvée en utilisant des fonctions de Green et en appliquant une transformation de Hankel [12] :

$$U_d(r,z) = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{W^2\lambda^2}{4}\right)\frac{W^2}{2\gamma(\lambda)} J_0(\lambda r)\left[\frac{C_1\cdot B(z,\lambda)}{4\pi h} + \frac{C_0\cdot A(z,\lambda)}{2}\right]\lambda d\lambda \tag{1.33}$$

où W : rayon du faisceau
J_0 : fonction de Bessel de l'ordre 0
$\gamma(\lambda)$, $A(z,\lambda)$, $B(z,\lambda)$, C_0 et C_1 : voir annexe 2

Ishimaru [12] donne finalement une relation pour le flux $F(r,d)$ qui peut être recueilli par un détecteur ayant un angle d'acceptance 2Ω à $z = d$:

$$F(r,d) = I_0 \exp\left(-r^2/W^2\right)\exp\left(-N\sigma_{ext}d\right) + 2{,}5\pi\Omega^2 U_d(r,d) \tag{1.34}$$

Le premier terme du membre de droite de cette équation représente le flux réduit (correspondant à I_{ri}), tandis que le deuxième représente le flux diffus (correspondant à I_d).

Dans l'équation 1.28 apparaissent deux paramètres très importants [13] : **le libre parcours moyen** $\tilde{\ell}$ (équation 1.35) et **le libre parcours moyen de transport** $\tilde{\ell}^*$ (équation 1.36) :

$$\tilde{\ell} = \left(N\sigma_{ext}\right)^{-1} \tag{1.35}$$

$$\tilde{\ell}^* = \left(N\sigma_{tr}\right)^{-1} = \left(N\sigma_{sca}\left(1-\bar{\mu}\right) + N\sigma_{abs}\right)^{-1} \tag{1.36}$$

On peut interpréter ces deux grandeurs de la façon suivante (on suppose pour des raisons de simplicité que σ_{abs} est égale à zéro) :

Quand on considère un seul événement de diffusion, le libre parcours moyen représente la longueur du chemin parcouru par un photon avant une collision avec une particule. En suspension chargée, un photon subit de nombreuses collisions. Dans ce cas, la longueur moyenne du chemin parcouru avant chaque collision correspond à $\tilde{\ell}^* = \tilde{\ell} / (1-\overline{\mu})$. Le facteur $(1-\overline{\mu})$ est dû au fait que l'on doit prendre en compte l'anisotropie de la diffusion quand on considère des collisions successives [13] : le libre parcours du photon avant la collision avec une particule est rendu plus grand par le phénomène de la diffusion en avant.

$\tilde{\ell}$ est donc le paramètre pertinent quand on considère la diffusion simple dans des suspensions peu chargées. $\tilde{\ell}^*$ est au contraire le paramètre pertinent quand on considère la diffusion multiple dans des suspensions chargées.

1.2.3 Etudes expérimentales de diffusion de la lumière

Dans le paragraphe 1.2.3.1 sont présentées les études expérimentales traitant d'une manière générale la diffusion de la lumière dans des suspensions chargées. Dans les deux paragraphes suivants deux phénomènes supplémentaires apparaissant à forte fraction volumique sont montrés : l'influence de la corrélation entre les particules diffusantes (1.2.3.2) et la rétrodiffusion cohérente (1.2.3.3).

1.2.3.1 Etudes relatives à la diffusion de la lumière dans des suspensions chargées

En général, on peut distinguer dans la littérature deux types d'études mettant en oeuvre la diffusion de la lumière par des suspensions chargées : les études purement phénoménologiques et celles des sciences fondamentales. Examinons d'abord le premier type : La plupart de ces expériences ont été effectuées en rétrodiffusion et le volume de mesure était très important, voire infini. Les particules utilisées étaient dans tous les cas relativement grandes ($d_p > 40$ µm). Lors de ces études, les auteurs ont montré que l'intensité de lumière rétrodiffusée I_b dépend de la fraction volumique [14-19], de la taille moyenne [14-19] et de la nature des particules [17]. Ils constatent que I_b augmente avec Φ à faible fraction volumique [14-19] puis atteint un maximum [17,20].

A très forte fraction volumique, Kineke et Sternberg [20] ont observé une décroissance exponentielle de I_b avec Φ. Ils expliquent ceci par un effet de blocage du faisceau émis apparaissant à forte fraction volumique : celui-ci est dû à la configuration de leur sonde, dont l'émetteur et le récepteur sont nettement séparés. Plusieurs auteurs [14-19] constatent qu'à faible fraction volumique constante I_b augmente quand d_p diminue. L'exploitation de toutes les mesures citées ci-dessus a été effectuée d'une manière purement empirique en ajustant des paramètres contenus dans une loi de puissance ou un polynôme. Dans la gamme de fraction volumique où I_b est une fonction croissante de Φ, Bemer [15], Bos et Heerens [16], et Yamazaki et coll. [17] modélisent leurs résultats expérimentaux à l'aide de l'expression suivante :

$$\frac{I_b}{I_0} = a\Phi^b d_p{}^c \qquad (1.37)$$

Les constantes a, b et c ont été ajustées pour chaque taille et type de particule. b est trouvé d'être proche de 1 et c est toujours négative. Après avoir déterminé les constantes, les auteurs utilisent la relation (1.37) comme courbe de calibration pour leurs capteurs.

Comme l'approche des auteurs cités ci-dessus est purement empirique, il n'est pas possible d'utiliser leurs résultats pour décrire la diffusion de la lumière par d'autres systèmes particules/liquide (petites particules, autres indices de réfraction etc.). L'absence d'une approche plus analytique est probablement due au fait que le but principal de ces auteurs était de se servir des mesures de diffusion de la lumière comme moyen d'étude d'un autre phénomène (par exemple pour l'étude de l'agglomération [16] ou pour la détermination d'un profil de concentration [17]).

Le deuxième type d'études révèle d'une approche plus déductive :

Leur but est de comparer des mesures de diffusion de lumière à la théorie dans le cadre de l'approximation de diffusion. Pour cette raison, une géométrie idéale (faisceau de lumière cohérente incident sur une cellule de spectrométrie) et des diffuseurs idéaux (particules de

latex de polystyrène complètement sphériques et monodisperses (à l'exception de Reynolds [21])) ont été choisies lors de ces mesures.

Ishimaru et coll. [12] ont mesuré l'intensité de la lumière transmise au travers d'une cellule contenant une suspension de latex de polystyrène. Les expériences ont été effectuées pour des fractions volumiques de solide entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-2}$. Afin d'examiner l'influence de l'anisotropie de la diffusion, des suspensions de latex de polystyrène ayant un diamètre de 0,109 µm ($\overline{\mu}$ = 0,0895) et 2,02 µm ($\overline{\mu}$ = 0,924) ont été utilisées. L'intensité transmise a été mesurée et comparée à celle issue de l'approximation de diffusion (équation 1.34). Ishimaru et coll. [12] en concluent que cette théorie est applicable dans les deux cas suivants :

- $\tilde{\ell}^{-1} > 1$ cm^{-1} et $d_p << \lambda$
- $\tilde{\ell}^{-1} > 20$ cm^{-1} et $d_p > \lambda$

Ce résultat est confirmé qualitativement par Kuga et Ishimaru [22] lors d'une étude de rétrodiffusion mettant en oeuvre également des latex de polystyrène : ils constatent que l'approximation de diffusion est applicable pour des particules petites ou pour une fraction volumique importante. Contrairement à Sternberg et Kineke [20], ils ont trouvé que l'intensité rétrodiffusée atteint un palier à très forte fraction volumique et ne décroît pas. Ceci est dû au fait que leur configuration expérimentale permet de mesurer I_b dans l'axe de l'émetteur en utilisant un séparateur de faisceau. L'effet de blocage du faisceau émis n'apparaît plus.

L'étude effectuée par Reynolds et coll. [21] est une exception parmi les études à caractère fondamental, car ils ont appliqué des mesures de rétrodiffusion à des particules non-idéales comparées aux latex de polystyrène : des globules rouges. La rétrodiffusion a été examinée en fonction de la concentration en globules rouges dans le sang et de la distance radiale entre l'axe de l'émetteur et le capteur. Ils ont observé comme Sternberg et Kineke [20] que I_b croît puis décroît à très forte fraction volumique. Ils constatent que plus la distance entre émetteur et récepteur est importante, à plus faible Φ est atteint le maximum et plus faible est la valeur de I_b au maximum. Reynolds et coll. [21] ont trouvé un très bon accord entre leurs mesures et les valeurs issues de l'approximation de diffusion pour I_b fonction de la concentration en globules rouges et de la distance entre émetteur et récepteur.

1.2.3.2 Etudes relatives à la corrélation entre particules diffusantes

A très forte fraction volumique les particules ne peuvent plus être considérées comme des diffuseurs indépendants. La présence de particules voisines influence la diffusion de la lumière par une particule individuelle : la lumière diffusée par une particule est directement rétrodiffusée par une autre particule. On parle dans ce cas de corrélation entre deux diffuseurs ("pair-correlation"). Son effet a été montré d'abord partiellement par Ishimaru et Kuga [23] qui ont réalisé des expériences de transmission avec des latex de polystyrène. La corrélation se traduit par une augmentation du libre parcours moyen $\tilde{\ell}$ pour une fraction volumique plus grande que 10^{-2} et $d_p << \lambda$.

Afin d'approfondir les résultats de Ishimaru et Kuga [23], Garg et coll. [24] ont effectué des mesures de transmission dans des suspensions très chargées (jusqu'à Φ = 0,55) de silice (0,46 µm) et d'alumine-α (0,32 et 0,51 µm). A l'aide d'un laser permettant la création de pulses de 100 fs, ils ont mesuré des profils d'intensité transmise en fonction du temps pour plusieurs fractions volumiques. Ils en déduisent que pour $\Phi < 0,1$ le libre parcours de transport diminue quand Φ augmente comme prévu suivant $\tilde{\ell}^* \sim N^{-1}$. Pour $\Phi > 0,1$, la diminution est plus faible

et à partir d'une certaine fraction volumique qui dépend de la taille des particules, $\tilde{\ell}^*$ augmente avec Φ. Garg et coll. [24] obtiennent un bon accord entre les mesures et la théorie en corrigeant le libre parcours de transport calculé à l'aide de la théorie de Mie par le facteur de structure pour sphères rigides ("Percus-Yevick hard-sphere static structure factor" [25]) :

$$\tilde{\ell}^{*-1} = N\int \frac{d\sigma}{d\omega}(1-\bar{\mu})S(\theta)d\omega \qquad (1.38)$$

où $\frac{d\sigma}{d\omega}$: section efficace de diffusion différentielle

$S(\theta)$: facteur de structure

Le calcul de $S(\theta)$, qui est une fonction de N et de la distribution granulométrique, est effectué dans la littérature [25].

1.2.3.3 Etudes relatives à la rétrodiffusion cohérente

Plusieurs auteurs [13,22,26-29] ont témoigné de la présence d'un pic d'intensité ("backscatter enhancement") apparaissant dans la direction de rétrodiffusion (c'est-à-dire pour des angles de diffusion proches de 180°) dans des suspensions chargées. Ce phénomène dénommé "rétrodiffusion cohérente" est dû à une interférence provoquée par le double passage d'ondes électromagnétiques à travers les mêmes inhomogénéités [28,30]. Le schéma suivant illustre ce phénomène : une onde, décrite par le vecteur d'onde $\vec{k}$, diffusée dans la direction de rétrodiffusion interfère d'une manière constructive avec l'onde "initiale" ($\vec{k}_0$) ceci résultant en une augmentation de l'intensité rétrodiffusée :

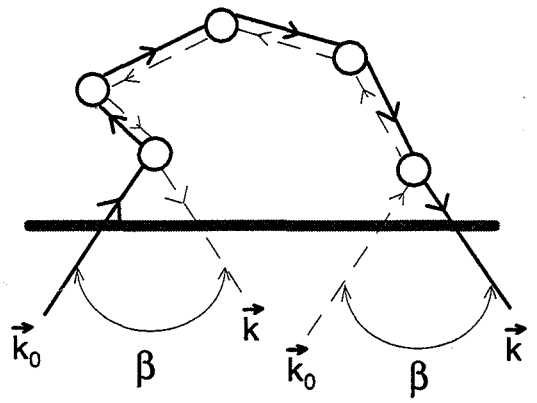


Figure 1.2.14 : schéma de la rétrodiffusion cohérente présenté par Akkermans et coll. [13]

Suffisamment loin de la direction de rétrodiffusion les interférences s'annulent [30]. De Wolf [31] démontre théoriquement qu'une diffusion multiple entre des paires de particules est nécessaire pour créer le phénomène de la rétrodiffusion cohérente.

Kuga et Ishimaru [27] ont mesuré la distribution angulaire de l'intensité pour examiner le pic d'intensité dans la direction de rétrodiffusion : ce pic est étroit dans le cas de particules plus petites que la longueur d'onde et pour une fraction volumique supérieure à 10^{-2} ; il s'élargit pour des particules 2 à 4 fois plus grandes que la longueur d'onde. Pour les grandes particules ($d_p > \lambda$), l'effet de la diffusion de Mie devient plus important, le pic est alors plus large.

Albada et Langendyck [26], Wolf et Maret [27] ont déterminé lors de leurs études expérimentales que l'intensité de la lumière diffusée est augmentée d'un facteur 2 environ dans

la direction de rétrodiffusion. La forme du pic de rétrodiffusion est triangulaire. Wolf et coll. [30] ont réalisé des études expérimentales avec des particules de latex de polystyrène (0,109 μm, 0,305 μm, 0,46 μm et 0,8 μm) afin de déterminer l'influence de la taille des particules sur la hauteur et la forme du pic. Ils ont trouvé un facteur d'augmentation de 1,8 à 1,9 pour toutes les tailles. Cependant, la taille influence la largeur du pic qui est inversement proportionnelle au libre parcours moyen de transport. Wolf et coll. [30] proposent la relation suivante valable pour toutes les tailles de particules examinées (à l'exception des plus petites particules ayant un diamètre 0,109 μm).

$$\theta^* = 0{,}4 \frac{\lambda}{2\pi \tilde{\ell}^*} \tag{1.39}$$

où θ^* est le demi-angle pour lequel la valeur de l'intensité est 50 % de celle de l'intensité maximale du pic de rétrodiffusion.

Comme la forme du pic est quasiment triangulaire, on peut déduire de l'équation 1.39 que la largeur du pic est environ $0{,}1\ \lambda/\tilde{\ell}^*$.

1.2.4 Méthodes pour l'analyse granulométrique en ligne

De nombreux procédés rencontrés dans l'industrie font intervenir une évolution de la distribution granulométrique au cours du temps (précipitation, agglomération etc.). Les suspensions correspondantes sont en général chargées : la fraction volumique est supérieure à 0,01. Pour réaliser un contrôle efficace de ces procédés, la taille des particules doit être déterminée en continu. Cependant, il existe peu de techniques d'analyse granulométrique qui permettent d'effectuer des mesures **en ligne et pour des suspensions chargées**. Dans ce chapitre, un bref résumé de telles techniques est donnée sans que leur théorie soit approfondie. L'indication de quelques équations a pour but de souligner les paramètres pertinents et la nature des constantes physiques requises. Les informations disponibles dans la littérature concernant les gammes de mesures de tailles de particules et de fractions volumiques sont présentées en détail. Le but de ce chapitre est de pouvoir comparer les potentialités de la méthode de rétrodiffusion aux autres méthodes existantes (voir chapitre 1.5).

La figure 1.2.15 indique les méthodes granulométriques présentées dans les chapitres suivants.

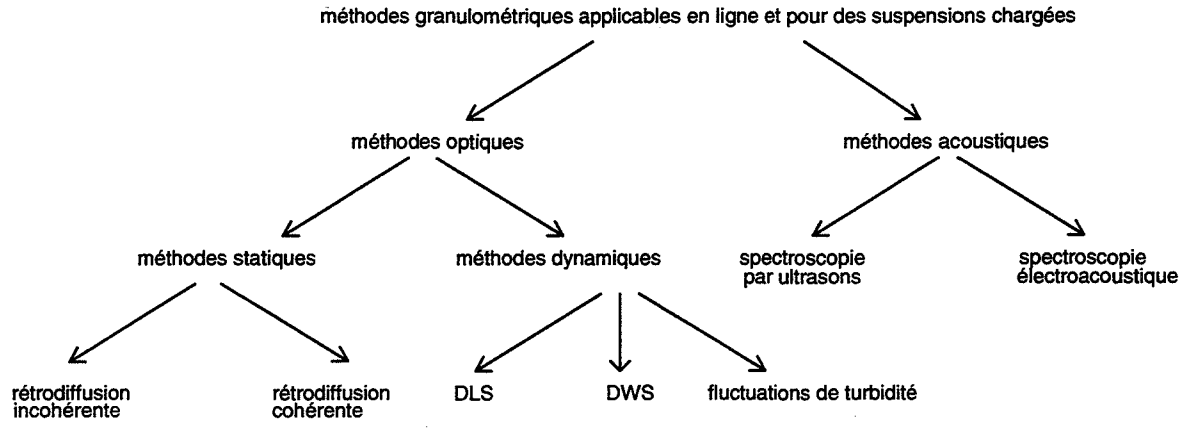


Figure 1.2.15 : Méthodes granulométriques présentées dans ce texte

1.2.4.1 Rétrodiffusion (incohérente)

Actuellement aucun appareil d'analyse granulométrique commercialisé exploite la rétrodiffusion statique de la lumière. Cependant, la rétrodiffusion est déjà utilisée depuis quelques années pour des mesures en ligne [16,17,20]. Leur exploitation a été effectuée de manière purement empirique : les auteurs ont montré que l'intensité de la lumière rétrodiffusée est liée à la fraction volumique et à la taille moyenne des particules ([14-19] ; voir aussi chapitre 1.2.3.1). A l'aide de courbes d'étallonage, a été examinée, par exemple, l'évolution de la distribution granulométrique lors d'une agglomération à fraction volumique constante [16] ou des profils de concentration de particules de taille constante [17,20]. Tous les auteurs soulignent, que la rétrodiffusion est une méthode très simple à mettre en oeuvre. Malheureusement, ils ne spécifient ni la gamme de taille de particule ni celle de fraction volumique accessibles à l'aide de la technique de rétrodiffusion.

1.2.4.2 Rétrodiffusion cohérente

Wolf et coll. [30] constatent que le libre parcours moyen de transport dans des suspensions chargées peut être déterminé par une mesure de la largeur du pic d'intensité dans la direction de rétrodiffusion (voir chapitre 1.2.3.3) lequel est dû à la rétrodiffusion cohérente. Cette technique est applicable quand $\Phi \geq 10^{-2}$ si les particules examinées ont une taille de l'ordre de grandeur de λ [22,27].

Comme indiqué par Wolf et coll. [30], l'intensité rétrodiffusée en dehors du pic d'intensité dépend fortement de la nature des diffuseurs (indice de réfraction etc.). Pour cette raison, ces auteurs conseillent de mesurer toute la courbe $I_b(\theta)$ au lieu de se contenter de la largeur du pic afin d'obtenir des résultats exploitables. En résumé, cette méthode nécessite une très grande précision de mesure de l'intensité en fonction de l'angle d'observation, la largeur du pic étant très faible (de l'ordre de grandeur de quelques mrad [30]).

1.2.4.3 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette technique largement utilisée est dénommée aussi "Quasi-elastic Light Scattering" (QELS), "Intensity Fluctuation Spectroscopy" (IFS) ou spectrométrie à autocorrélation de photons (Photon Correlation Spectroscopy, PCS). Elle exploite l'effet Doppler : quand un objet en mouvement est éclairé par un faisceau laser avec une fréquence f_0, la fréquence de la lumière diffusée est décalée. Par conséquent, quand un rayonnement de fréquence f_0 est incident sur des particules en mouvement brownien, le rayonnement diffusé est contenu dans une bande de fréquence $f_0 \pm \Delta f$. L'élargissement de la bande de fréquence correspondant est directement proportionnel au coefficient de diffusion brownienne des particules.

Etudions la dynamique du cheminement des photons. Quand des particules immobiles diffusent la lumière, le temps de séjour des photons diffusés dans la suspension varie aléatoirement autour d'une valeur moyenne. Quand il s'agit de particules en mouvement brownien, l'effet Doppler apparaît. La fréquence de la lumière diffusée par des particules qui se déplacent à la même vitesse est décalée de la même valeur par rapport à la fréquence de la lumière incidente. Ce phénomène se traduit par un signal détecté qui fluctue du fait des interférences constructives et destructives de la lumière diffusée de même fréquence.

La méthode DLS consiste à envoyer des pulses d'intensité lumineuse créés par un laser et à enregistrer les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée à l'aide d'un photomultiplicateur. Contrairement aux méthodes de diffusion de la lumière dites statiques, le volume de mesure doit être très faible ($\approx$ 0,2 mm^3) et le temps d'enregistrement très court ($\leq 10^{-6}$ s) pour obtenir des fluctuations suffisamment fortes [32]. A l'aide de ces mesures, l'intensité de la lumière diffusée est déterminée en fonction de la fréquence (spectre de fréquence).

Suivant le principe de Kitchine et Wiener, il existe une fonction équivalente dans le domaine temporel donnée, dans le cas de mesures de DLS, par la fonction d'autocorrélation $G(\tau')$. Celle-ci est définie à partir du produit des intensités mesurées à l'instant t et à $t + \tau'$ (moyenne sur t):

$$G(\tau') = \langle I(t) I(t+\tau') \rangle_t \qquad (1.40)$$

où τ' est le temps de décalage temporel. On peut montrer [32] que pour une suspension monodisperse la fonction d'autocorrélation décroît exponentiellement avec une constante de temps qui dépend du coefficient de diffusion D des particules :

$$G(\tau') = \exp(-Dk^2\tau') \qquad (1.41)$$

avec : $k = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$

On peut interpréter la grandeur Dk^2 comme la largeur de la bande de fréquence de la lumière diffusée. Une fois déterminée expérimentalement la fonction d'autocorrélation, on trouve le diamètre hydrodynamique d_h des particules à l'aide de la loi de Stokes-Einstein :

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\mu D} \qquad (1.42)$$

avec μ : viscosité cinématique
k_B : constante de Boltzmann
T : température absolue

Pour une suspension polydisperse, la fonction d'autocorrélation contient les contributions de chaque classe de particules :

$$G(Dk^2) = \int_0^\infty g(Dk^2)\exp(-Dk^2\tau')\mathrm{d}(Dk^2) \qquad (1.43)$$

$$\text{où } \int_0^\infty g(Dk^2)\mathrm{d}(Dk^2) = 1$$

En principe, on peut déduire de l'expression (1.43) la distribution granulométrique et son écart-type par une simple inversion de l'intégrale. Cependant, ceci se présente comme un problème mathématique mal-conditionné : plusieurs fonctions de distribution peuvent donner des fonctions d'autocorrélation en accord avec les spectres de fréquences mesurés. Dans le cas d'une distribution monomodale large ou bimodale, l'inversion peut conduire à des erreurs de mesure [33,37]. Le développement de méthodes d'inversion fiables est toujours un sujet d'actualité [32,36].

La plage de mesure admise pour la méthode DLS est telle que 5 nm < d_p < 3 µm [33,34,37]. La limite supérieure est due au fait que le coefficient de diffusion des grandes particules tend vers zéro. L'applicabilité de ces mesures exige que les particules évoluent dans un milieu stagnant. Dans la suite du texte, on examinera en détail à quelle gamme de fraction volumique est applicable la méthode DLS :

Les appareils classiques basés sur la méthode DLS ne sont utilisables qu'en suspension très peu chargée avec des fractions volumiques de l'ordre de grandeur de 10^{-5} [38]. Ceci est dû au fait que la diffusion multiple conduit à une fonction d'autocorrélation dont l'exploitation est très difficile voire impossible [38]. Récemment, ont été développés des appareils de DLS applicables aux mesures en ligne dans des suspension chargées [39] : ils possèdent un système d'échantillonnage et de dilution automatique. La dilution des échantillons est cruciale : comme l'intensité diffusée dépend de la taille des particules et de leur indice de réfraction, le degré de dilution doit être adapté pour chaque système particules-liquide et même au cours du temps quand la distribution granulométrique évolue. Si la dilution est trop importante, le rapport bruit/signal est trop élevé [39]. D'autre part, si la dilution est trop faible, la diffusion multiple conduit au problème mentionné ci-dessus. De plus, la fréquence maximale de mesure de ce

type d'appareil reste limitée car après chaque échantillonnage, un certain temps est nécessaire pour stabiliser la température et laisser reposer la suspension pour obtenir des particules en mouvement brownien [37].

Les systèmes à dilution suscitant un grand nombre de problèmes, plusieurs équipes de recherche ont essayé d'élargir le domaine d'application de DLS à des suspensions chargées en examinant et modélisant l'influence de la diffusion multiple sur la fonction d'autocorrélation (équation 1.40) [40-42]. Ceci représente cependant une tâche difficile, car la quantité de lumière détectée provenant de la diffusion multiple dépend fortement de la fraction volumique et de la géométrie de l'ensemble de mesure. Pour cette raison, une autre approche a été choisie dans les études les plus récentes [43-52]. L'idée de cette approche est qu'en isolant la lumière issue de la diffusion simple, les mesures de DLS en suspension chargée peuvent être exploitées comme celles en suspension peu chargée. Nobbmann et coll. [43] constatent que deux méthodes sont possibles :

$\Rightarrow$ La première consiste à focaliser un faisceau laser sur un petit volume de mesure : la lumière issue de la diffusion multiple provient d'un volume beaucoup plus grand que celui correspondant à la diffusion simple. Par conséquent, à un instant t, le champ d'interférence (en anglais "speckle") de la lumière diffusée une seule fois est beaucoup plus étendu que celui de la lumière issue de la diffusion multiple [43,44]. Ce phénomène est exploité en mesurant l'intensité lumineuse à deux angles proches l'un de l'autre mais suffisamment séparés pour que le récepteur situé au deuxième angle ne détecte que l'intensité du champ d'interférence de la lumière provenant de la diffusion simple [43-46]. En comparant les intensités des champs d'interférence pour les deux angles, on peut déterminer la partie de la lumière diffusée issue de la diffusion simple. Appliquant cette méthode dénommée "corrélation transverse" ("cross-correlation"), Meyer et coll. [46] ont montré lors d'une étude avec des particules de latex de polystyrène submicroniques qu'il est possible d'éliminer la diffusion multiple pour des fractions volumiques inférieures à 0,1. Urban et Schurtenberger [47] ont conclu de leurs études de suspensions possédant une distribution bimodale, que la méthode DLS combinée avec une corrélation transverse est applicable à l'analyse granulométrique des suspensions polydisperses.

Cependant, quand la suspension est modérément ou très chargée et contient des particules possédant un indice de réfraction élevé, le chemin optique du faisceau laser dans la suspension doit être très petit pour éviter que toute la lumière détectée soit diffusée de multiples fois ($L < \tilde{\ell}$ suivant [47]). En pratique, il est très difficile de réaliser des chemins optiques inférieurs à quelques millimètres (problèmes de colmatage).

$\Rightarrow$ La deuxième méthode a été dénommée "FOQLS" (fiber optic quasi elastic light scattering). A l'aide de fibres optiques, on détecte des photons diffusés par des particules contenues dans le petit volume d'intersection des champs de vue de l'émetteur et du récepteur. La lumière diffusée de multiples fois dans ce volume de mesure est négligeable dans les deux cas suivants :

- on utilise deux fibres mono-modes servant respectivement à l'émission d'un faisceau et à la détection de la lumière diffusée [48,49]. La fibre réceptrice est située à un certain angle par rapport à la fibre émettrice et leur distance de séparation doit être inférieure au libre parcours moyen de la suspension [48].
- on mesure en rétrodiffusion à l'aide d'une seule fibre mono-mode servant à la fois à l'émission et la détection de la lumière [50-52].

Wiese et Horn [50,52] montrent que dans ces deux cas l'influence de la diffusion multiple est négligeable pour $\Phi \leq 0{,}4$. L'origine en est le rayon très faible de ce type de fibre (quelques microns seulement) : quand le rayon de la fibre est inférieur au libre parcours moyen des photons dans la suspension, très peu de lumière provenant d'une deuxième diffusion à une distance de $2\tilde{\ell}$ de la fibre optique peut entrer dans le cône d'acceptance.

Un avantage important de FOQLS est sa possibilité d'utilisation pour des mesures in situ, car les fibres optiques peuvent tremper directement dans la suspension. Cependant, il faut remarquer que la détermination du diamètre des particules à partir du coefficient de diffusion mesuré doit prendre en compte les interactions entre les particules en suspension chargée (D diminue avec Φ quand $\Phi > 0{,}01$ [51]). Il est donc indispensable de connaître la fraction volumique pour déterminer une taille correcte.

1.2.4.4 Diffusing Wave Spectroscopy (DWS)

DWS est l'application de DLS à des suspensions très chargées. Elle relie les fluctuations temporelles de la lumière diffusée de nombreuses fois au mouvement des particules en mouvement brownien. Une description détaillée de la théorie de DWS est donnée par Pine et coll. [53]. Ces auteurs déduisent une fonction d'autocorrélation valable quand le chemin parcouru par un photon avant sa détection est beaucoup plus grand que le libre parcours moyen de transport :

$$G(\tau') = \int_0^\infty P'(s) e^{-(2\tau'/\tau_0')s/\tilde{\ell}^*} ds \qquad (1.45)$$

avec $s = n_d \tilde{\ell}^*$ (chemin parcouru dans la suspension)
n_d : nombre d'événements de diffusion
$\tau_0' = (Dk_0)^{-1}$; $k_0 = 2\pi / \lambda$
$P'(s)$: fraction de photons qui parcourent s

La signification physique de l'expression (1.45) est la suivante : le chemin s parcouru par le photon dans une suspension correspond à un parcours aléatoire de $s / \tilde{\ell}$ pas où $G(\tau')$ diminue après chaque pas de $\exp(-2\tau'/\tau_0')$. Pine et coll. [53] ont calculé $P(s)$ pour le cas d'un pulse de lumière éclairant une suspension chargée (forte diffusion multiple). Pour ce calcul, les auteurs font appel à l'approximation de diffusion pour le cas dynamique :

$$\frac{\partial}{\partial t} U_d = D_{ph} \nabla^2 U_d \qquad (1.46)$$

avec D_{ph} : coefficient de diffusion des photons ($D_{ph} = c\tilde{\ell} / 3$)

Pratiquement, les mesures consistent à créer des pulses de lumière à l'aide d'un laser et d'enregistrer l'évolution temporelle de l'intensité diffusée. Dans ce cas, la valeur de s est donnée par $s = ct_s$ où t_s est le temps de séjour des photons dans la suspension. Les mesures peuvent être effectuées en transmission [24,53,54] ou en rétrodiffusion [53,55]. Pour des mesures in situ, des systèmes à fibres optiques ont été développés [54,55].

Pine et coll. [53] démontrent que, contrairement à la méthode de DLS, il n'est pas possible d'obtenir directement une distribution granulométrique à l'aide de mesures de DWS. Cependant, ils constatent que la distribution granulométrique influence les résultats expérimentaux et donnent des expressions en tenant compte. Pour exploiter les mesures dans

le cas de suspensions polydisperses, il convient d'effectuer une optimisation en calculant $G(\tau')$ pour différentes distributions granulométriques définies préalablement.

Van Keuren et coll. [55] ont montré lors de l'étude de suspensions de particules de latex de polystyrène, que la technique de DWS est applicable à des particules dont le diamètre est compris entre 0,2 et 6 µm. Il est possible de mesurer des tailles de particules plus grandes avec DWS comparé à DLS : DWS est moins sensible aux variations d'intensité dues aux vibrations mécaniques. On peut donc mesurer des faibles coefficients de diffusion (grandes particules, fluides visqueux) avec une précision suffisante [55].

1.2.4.5 Fluctuations de turbidité

Quand une suspension contenant des particules est illuminée par un faisceau de lumière de faible largeur on peut discerner les fluctuations de l'intensité de la lumière transmise autour d'une valeur moyenne. Celles-ci sont dues au nombre aléatoire de particules présentes dans le volume de mesure. La probabilité de présence correspondante peut être décrite par une loi de Poisson [56,57] .En supposant que l'intensité de la lumière transmise soit donnée par une loi de type Lambert-Beer (équation 1.21), on trouve la section efficace de diffusion pour le cas d'une suspension monodisperse [57] :

$$\sigma_{ext} = -\frac{V_M}{L \ln \overline{T}} \left[\ln \left(-\frac{\overline{\sigma}_T}{\overline{T}} + \sqrt{\left(-\frac{\overline{\sigma}_T}{\overline{T}} \right)^2 + 1} \right) \right]^2 \qquad (1.47)$$

$\overline{T}$ et $\overline{\sigma}_T$ sont respectivement la valeur moyenne de la transmission et l'écart-type des fluctuations de transmission obtenus expérimentalement. V_M est le volume de mesure. En comparant les valeurs de σ_{ext} mesurées à celles calculées à l'aide de la théorie de Mie (équations 1.3 et 1.6) on peut alors calculer le diamètre moyen des particules. On peut conjointement déterminer la fraction volumique car le nombre moyen de particules par unité de volume $\overline{n}_{par}$ est donné par [57] :

$$\overline{n}_{par} = \left[\ln \overline{T} \left(\frac{\overline{T}}{\overline{\sigma}_T} \right) \right]^2 \qquad (1.48)$$

La technique des fluctuations de turbidité permet donc de déterminer la taille des particules et la fraction volumique [57]. Dans le cas d'une suspension polydisperse, cette technique détermine une section efficace d'extinction moyennée sur la distribution granulométrique.

Wessely et coll. [57] déduisent de leur étude expérimentale appliquée à différents matériaux que cette technique est applicable pour $10^{-4} < \Phi < 0{,}1$ (pour un chemin optique L compris entre 0,5 mm et 2 mm). Cette gamme de fraction volumique dépend cependant de la taille des particules : plus les particules sont grandes, plus la fraction volumique maximale pouvant être analysée est grande : les mesures ne sont exploitables que dans la gamme de la diffusion simple (plus les particules sont grandes, plus la diffusion multiple apparaît à fraction volumique élevée). Pour une taille donnée, l'étendue de la gamme de fractions volumiques pouvant être analysées s'étale sur environ 2 ordres de grandeur de Φ [58]. Suivant la fraction volumique, on peut mesurer des tailles de particules entre 1 µm et 250 µm [57].

1.2.4.6 Spectrométrie électroacoustique

Le principe physique de la spectrométrie acoustique est expliqué en suivant la présentation de O'Brien et coll. [59]. Cette technique consiste à analyser l'onde ultrasonore créée par des particules en suspension qui oscillent dans un champ électrique alternatif. O'Brien [60] montre que la pression p_{ac} de l'onde acoustique est proportionnelle à la fraction volumique, à la différence des masses volumiques des particules et du liquide $\Delta\rho$ et à la mobilité dynamique μ_d. Pratiquement, on détermine "l'amplitude électrosonique" (electrosonic amplitude, ESA) qui est définie par :

$$ESA = \frac{p_{ac}}{E} = C\Phi\Delta\rho c_s \mu_d \qquad (1.49)$$

où c_s est la vitesse du son dans la suspension et E le champ électrique alternatif. C est une constante qui tient compte de la disposition des électrodes.

p_{ac} peut être mesurée à l'aide d'un récepteur d'ultrasons qui la transforme en une tension. Quand la fréquence f du champ électrique appliqué est élevée et la masse volumique des particules plus grande que celle du liquide, les particules oscillent avec la même fréquence mais leur mouvement est retardé de Δt du fait de leur inertie. Par conséquent, plus les particules sont grandes, plus le retard est significatif. En mesurant ce déphasage temporel, on obtient une information sur la taille des particules. Le phénomène est illustré à l'aide du schéma suivant (1.2.16).

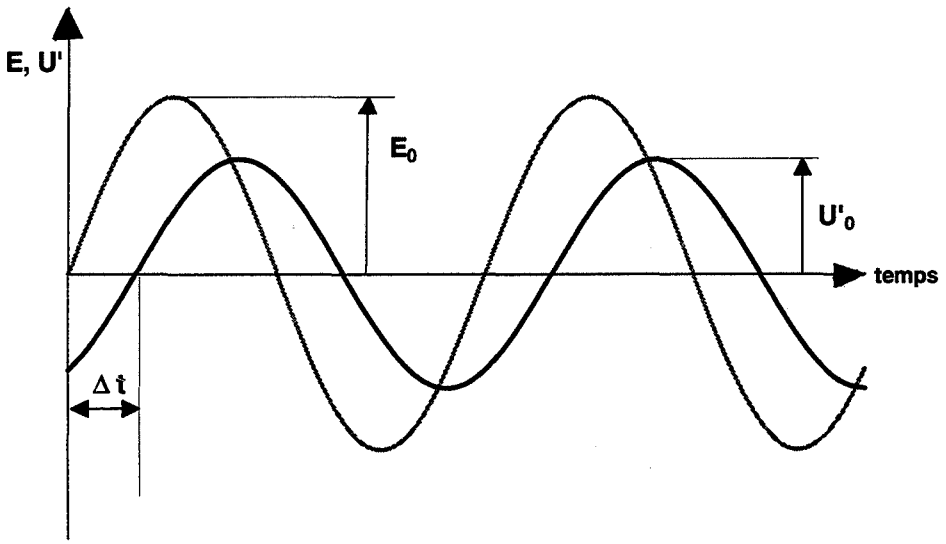


Figure 1.2.16 : principe des mesures électroacoustiques

U_0' est l'amplitude de la vitesse des particules. Le rapport U'/E représente la définition de la mobilité dynamique μ_d dont l'argument est égale à $f\Delta t$. Le calcul de la mobilité dynamique est montré dans la littérature pour le cas de particules sphériques (O'Brien [60]) et ellipsoïdales (Loewenberg et O'Brien [61]). Pour des particules sphériques entourées d'une double couche électrique de faible épaisseur (voir chapitre 2.1.1.2) la mobilité dynamique vérifie [60] :

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_d \zeta}{3\eta}(1+f')G(\alpha') \qquad (1.50)$$

$$\text{avec : } G(\alpha') = \frac{1+(1+i)\sqrt{\alpha'/2}}{1+(1+i)\sqrt{\alpha'/2}+i\frac{\alpha'}{2}\left(3+2\frac{\Delta\rho}{\rho_f}\right)} \qquad (1.51)$$

$\alpha' = \omega d^2 / \nu$ ω : pulsation
ζ : potentiel zêta ε_d : permittivité du liquide
ν : viscosité cinématique ρ_f : masse volumique du liquide

Le facteur f' dépend entre autre de la taille et de la constante diélectrique des particules et des conductivités du liquide et de la double couche électrique (pour le calcul de f' voir [60]). Quand la double couche électrique est mince, f' est égale à 0,5.

La grandeur $G(\alpha')$ dans l'équation 1.51 traduit l'effet de l'inertie des particules. Pour des fréquences faibles (α' petit) cette grandeur est voisine de 1 ; on ne peut donc pas obtenir une information sur le diamètre des particules. Quand les fréquences sont très élevées, μ_d tend vers zéro est le signal ESA mesuré est trop petit pour être exploité. Ces deux phénomènes entraînent que la gamme de fréquences utilisables pour l'analyse granulométrique est limitée. O'Brian et coll. [59] appliquent des fréquences comprises entre 0,15 et 11 MHz qui donnent suivant les auteurs accès à une taille de particules comprise entre 0,1 et 10 µm.

A l'aide des mesures de spectrométrie électroacoustique, il est possible de déterminer une distribution granulométrique, car pour des suspensions polydisperses μ_d est donnée par [63, 64] :

$$\mu_d(\omega) = \int_0^\infty \mu_{d,i}\left(\omega, d_{p,i}\right) q_3 \, \mathrm{d}d_p \qquad (1.52)$$

q_3 : densité de distribution en volume

On mesure la mobilité dynamique μ_d pour plusieurs fréquences. Pour obtenir la distribution granulométrique de particules il faut ensuite inverser l'intégrale 1.52. Cette opération s'avère mathématiquement mal posée [62].

O'Brien et coll. [59] soulignent que les équations 1.49-1.51 ne sont valables que pour de faibles fractions volumiques ($\Phi < 0{,}02$) car il est supposé que les particules effectuent des mouvements indépendants. Cependant, les interactions entre particules jouent un rôle important dans des suspensions chargées. En conséquence, la mobilité dynamique mesurée et celle calculée en supposant l'absence d'interaction entre particules diffèrent considérablement. On peut tenir compte de ceci en corrigeant μ_d quand $\Phi < 0{,}1$ [59]. O'Brien et coll. [59] indiquent que pour des fractions volumiques encore plus élevées des relations empiriques doivent être utilisées.

Knösche et coll. [63] remarquent que les appareils commercialisés à l'heure actuelle utilisent des relations semi-empiriques pour décrire l'influence de la fraction volumique sur μ_d. Ils soulignent que ces corrections ont été obtenues par une calibration des appareils à l'aide de systèmes de référence (par exemple des particules de TiO_2, Al_2O_3 ou SiO_2). Ceci peut mener, suivant Knösche et coll. [63], à des résultats erronés pour d'autres types de particules, ce qui restreint l'utilisation de cette technique. Cependant, un avantage de la spectrométrie électroacoustique est l'obtention simultanée d'informations sur le potentiel zêta et la taille des particules grâce à la dépendance de μ_d de ces deux paramètres [64,63].

1.2.4.7 Spectroscopie par ultrasons

La spectroscopie par ultrasons est basée sur l'interaction d'ondes ultrasonores avec des particules en suspension entraînant une atténuation de l'onde. Elle dépend de la longueur physique parcourue par l'onde avant sa détection, de la fréquence de l'onde, de la fraction volumique, de la taille des particules et des propriétés physiques des phases solide et liquide (masse volumique etc.) [65]. Quand une onde ultrasonore traverse une suspension contenant des particules, l'atténuation est due principalement à deux phénomènes : la dissipation et la diffusion de l'onde.

Quand l'atténuation est mesurée à des **longueurs d'ondes très inférieures à la taille des particules,** son origine réside dans la diffusion. A faible fraction volumique on peut décrire, par analogie avec la turbidité, l'intensité transmise par une loi de type Lambert-Beer [66] (équation 1.21). A plus forte fraction volumique, la diffusion multiple doit être prise en compte [66]. Riebel [66] constate que l'on peut détecter à l'aide de cette technique des particules ayant un diamètre compris entre 20 µm et 1 mm pour des fractions volumiques pouvant atteindre 0,1.

L'effet de diffusion disparaît aux **longueurs d'ondes très supérieures à la taille des particules** : la section efficace de diffusion tend vers zéro pour $\alpha_p \rightarrow 0$ [65,67] (voir aussi figure 1.2.2). Dans ce cas, la dissipation de l'onde est principalement due à des pertes dénommées "pertes visco-inertieles" [63,67]. Ce phénomène s'explique de la façon suivante : quand une onde ultrasonore traverse un milieu, elle provoque une oscillation des molécules. Si le milieu est une suspension, les particules et les molécules du liquide effectuent un mouvement de translation. Si ils n'ont pas les mêmes masses volumiques, leur mouvement présente une amplitude différente et un déphasage mutuel. Ce mouvement relatif (entre particules et liquide) conduit à une dissipation d'énergie provoquée par des forces de traînée. La constante d'atténuation α_{vis} de l'onde d'ultrasonore due aux pertes visco-inertieles peut être calculée dans ce cas par [63] :

$$\alpha_{vis} = \frac{\Phi}{2}(1-\Phi)^2 \frac{C_d c_s}{K_s} \frac{\left(\rho_p - \rho_f\right)^2}{\left((1-\Phi)\rho_s + \rho_f C_i\right)^2 + \left(C_d / \omega\right)^2} \qquad (1.53)$$

avec : $C_d\left(\eta, d_p, \omega\right)$: coefficient de traînée "dissipatif"

$C_i\left(\eta, d_p, \omega\right)$: coefficient de traînée "inertiel"

K_s : module de compressibilité de la suspension

ρ_s : masse volumique de la suspension

c_s : vitesse du son dans la suspension

L'information sur la taille des particules est donc inclue dans les coefficients de traînée. Pour de faibles fréquences (λ élevée) l'atténuation de l'onde d'ultrasonore par des pertes visco-inertieles est négligeable.

Un rôle moins important est joué par les pertes "électrocinétiques" dues à la charge de surface des particules en suspension. Dans un électrolyte, celles-ci sont entourées par une couche diffuse de contre-ions (chapitre 2.1.1.2). Du fait du mouvement relatif entre les particules et le fluide, la couche diffuse se déplace relativement à la particule et conduit à la formation d'un dipôle instantané. On peut donc mesurer un potentiel macroscopique dénommé "potentiel de vibration" (colloid vibration potentiel, CVP). Une application très importante de ce

phénomène est son exploitation pour la détermination du potentiel zêta des particules [68] (voir chapitre 2.1.1.2).

Les appareils commercialisés mesurent l'atténuation des ultrasons pour plusieurs fréquences. On peut en déduire par inversion mathématique la fraction volumique et la distribution granulométrique [66]. L'influence non-linéaire de la fraction volumique sur l'atténuation des ultrasons est décrite par des relations semi-empiriques conduisant au problème mentionné ci-dessus : l'erreur de mesure affectant des systèmes de particules autres que les systèmes de référence peut être importante [63]. Les fabricants des appareils correspondants [69,70] indiquent les gammes suivantes de mesures de fractions volumiques et taille de particules $5 \cdot 10^{-4} < \Phi < 0{,}5$ et $0{,}01\ \mu m < d_p < 1000\ \mu m$. Cependant, il n'existe pas dans la littérature scientifique d'études dans lesquelles les gammes indiquées ont été examinées systématiquement.

1.2.5 Méthode statistique de Monte Carlo

Originellement développée à la fin des années 1940 pour étudier le transport des neutrons dans les réacteurs nucléaires [71] , les simulations de Monte Carlo sont aujourd'hui utilisées pour de nombreuses applications dans le domaine des sciences naturelles et techniques [71], mais aussi en gestion, médecine, urbanisation [72] etc. De manière générale, on peut définir la méthode de Monte Carlo comme une méthode statistique utilisant des séquences de nombres aléatoires pour faire des simulations numériques [72].

Comme d'autres types de simulations, elle est utilisée pour réduire le nombre d'expériences nécessaires : après avoir vérifié expérimentalement sa validité pour des conditions particulières, on peut l'appliquer pour, par exemple, analyser les effets de changements de géométrie ou de grandeurs intensives [73]. Elle permet aussi de déterminer et d'étudier les conditions responsables de l'apparition d'événements peu probables ou non désirés, dont l'accès par l'expérimentation est difficile, voire impossible. Une telle situation est rencontrée par exemple, lors de tests de durabilité de matériaux, lors de l'étude de la sécurité d'installations industrielles et du développement de nouveaux matériaux [72].

Classiquement la modélisation d'un processus consiste à décrire tous les phénomènes physiques à l'aide d'un système d'équations différentielles ou aux dérivés partielles puis les résoudre numériquement avec des méthodes de discrétisation. Contrairement à ceci, les simulations de Monte Carlo décrivent directement le système en utilisant un ensemble de fonctions de densité de probabilité [72]. Elles ne nécessitent pas une connaissance détaillée des relations qui lient les différents phénomènes mis en jeu.

Les simulation reposent sur des quantités, relatives à un problème donné, dont les valeurs seront données par des variables aléatoires caractérisées par une fonction de densité de probabilité P. Cette fonction est définie sur un intervalle $[a, b]$ et vérifie:

$$\int_a^b P(\xi)d\xi = 1 \qquad (1.54)$$

avec souvent $[a, b] = [0, 1]$. On peut alors simuler un événement aléatoire apparaissant avec la fréquence $P(x)dx$ dans l'intervalle $[x, x + dx]$ en tirant un nombre aléatoire A à partir d'une distribution uniforme sur [0, 1] (Witt [74]) :

$$A = \int_a^x P(\xi)d\xi \qquad (1.55)$$

Cette équation définie $x(A)$. Les nombres aléatoires sont générés à l'aide d'un ordinateur.

On examinera plus particulièrement l'application de la méthode de Monte Carlo au domaine de la diffusion de la lumière :

Cette méthode a trouvé une large utilisation autant pour la simulation de la diffusion dynamique [75,76] que pour la diffusion statique [19,73,74,77-79]. Le principe de ces simulations est simple : Il consiste à envoyer des photons à partir d'une source en respectant sa distribution angulaire et spatiale d'intensité lumineuse, à suivre leurs parcours au cours des diffusions successives par des grains disposés aléatoirement et à compter ceux entrant dans un détecteur.
Witt [74] a publié un travail fondamental qui a fait appel aux simulations de Monte Carlo pour décrire la diffusion multiple de la lumière dans des nébuleuses interstellaires. La démarche de Witt [74] est la suivante :

a) La partie de la lumière qui traverse la nébuleuse d'une longueur L sans être diffusée est donnée par l'équation (1.21). Witt [74] ne considère dans son travail que la partie de la lumière qui est diffusée. Elle peut être exprimée à l'aide de l'équation (1.21) et du libre parcours moyen $\tilde{\ell}$:

$$1-\frac{I_{ri}}{I_0}=1-\exp(-L/\tilde{\ell}). \tag{1.56}$$

Witt [74] introduit la notion de **premier événement de diffusion imposé** : le photon doit être diffusé au moins une fois avant de quitter le système. Pour qu'un événement de diffusion se produise dans L, on choisit un libre parcours $l_1 \leq L$ à l'aide d'une fonction de densité de probabilité. Witt [74] réalise ceci en appliquant les équations (1.55) et (1.56) :

$$A=\frac{\int_0^{l_1/\tilde{\ell}}\exp(-\xi)d\xi}{\int_0^{L/\tilde{\ell}}\exp(-\xi)d\xi}=\frac{1-\exp(-l_1/\tilde{\ell})}{1-\exp(-L/\tilde{\ell})} \Rightarrow l_1=-\tilde{\ell}\cdot\ln\left[1-A\left(1-\exp(-L/\tilde{\ell})\right)\right] \tag{1.57}$$

Pour les collisions ultérieures les libres parcours l_j sont donnés par :

$$A=\int_0^{l_j/\tilde{\ell}}\exp(-\xi)d\xi=1-\exp(-l_j/\tilde{\ell}) \Rightarrow l_j=-\tilde{\ell}\ln(1-A) \tag{1.58}$$

b) Le photon diffus avec un certain angle de diffusion obtenu en appliquant la définition de la fonction de phase (1.14) à l'équation (1.55) :

$$A=\frac{1}{2}\int_{-1}^{\cos\theta}p(\cos\theta')\,d\cos\theta' \tag{1.59}$$

et en introduisant la fonction de phase de Henyey et Greenstein (1.17)

$$\cos\theta=\frac{1}{2\bar{\mu}}\left[\left(1+\bar{\mu}^2\right)-\left(1-\bar{\mu}^2\right)^2\left(1+\bar{\mu}-2\bar{\mu}A\right)^{-2}\right] \tag{1.60}$$

L'objectif de cette démarche est de réduire le temps de calcul.

c) L'azimut φ entre l'ancienne et la nouvelle direction du photon est généré par :

$$\varphi=\pi(2A-1) \tag{1.61}$$

d) Après chaque événement de diffusion, la direction du photon par rapport à un observateur fixe est obtenue à l'aide d'une méthode présentée par Witt [74] et développée par Cashwell et Everett [80].

e) Witt [74] corrige la situation irréaliste où chaque photon est diffusé au moins une fois en accordant un poids initial W_p à chaque photon par :

$$W_p=1-\exp(-L/\tilde{\ell}) \tag{1.62}$$

f) Quand un photon quitte la nébuleuse (assimilée à un cylindre) après un ou plusieurs événements de diffusion, sa direction finale par rapport à un observateur fixe est déterminée. Si cette direction permet la détection du photon, il sera compté, sinon, il sera éliminé.

Groenhuis et coll. [79] ont utilisé de façon originale la méthode de Monte Carlo pour interpréter des mesures de réflexion de la lumière sur l'émail des dents. Leur méthode consiste toujours à envoyer des photons et à suivre leurs parcours au cours de collisions. Ils utilisent également la fonction de phase de Henyey et Greenstein. Mais contrairement à Witt [74], ils calculent, après chaque événement de diffusion, la probabilité P_r que le photon atteigne le récepteur à partir de cette position :

$$P_r = \frac{p(\cos\theta_0)}{4\pi}\Omega' e^{-N\sigma_{sca}z} \tag{1.63}$$

avec Ω' : angle solide d'acceptance
θ_0 : angle entre la direction du photon avant la collision et la normale sortante sur la surface du détecteur
z : distance du point où se fait la diffusion au récepteur

Cette méthode introduite pour limiter le temps de calcul, peut aussi être interprétée comme une évaluation de l'intensité diffusée reçue par le capteur après chaque événement de diffusion. Ils supposent que la sommation sur les probabilités P_r donne l'intensité mesurée par le capteur :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{N_p}\sum_{k=1}^{N_p}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{p(\cos\theta_{kj})}{4\pi}\Omega' e^{-N\sigma_{sca}z_{kj}} \tag{1.64}$$

où N_p : nombre de photons envoyés
k : pour un photon k donné, j-eme événement de diffusion
z_{kj} : distance entre le capteur et la position du photon k après le j-eme événement de diffusion

Bergougnoux et coll. [81] font appel aux simulations de Monte Carlo pour calculer l'intensité rétrodiffusée par une suspension contenant des particules de silice. Leur méthode est très voisine de celle de Witt [74]. L'originalité de ce travail est de tenir compte de la polydispersité de la suspension. Connaissant la distribution granulométrique de leur suspension grâce à une analyse granulométrique, ils calculent pour chaque classe de particules la section efficace de diffusion $\sigma_{sca,i}$, puis le libre parcours moyen par $\tilde{\ell}_i = (N_i \sigma_{sca,i})^{-1}$.

Avant chaque collision, le libre parcours l_i pour chaque classe i de particules est tiré au sort à l'aide de l'équation :

$$l_i = -\tilde{\ell}_i \ \ln(1-A) \tag{1.65}$$

Les auteurs supposent que le libre parcours l correspondant le mieux à la réalité est donné par :

$$l = \min(l_1, l_2, \ldots l_{N_{cl}}) \tag{1.66}$$

où N_{cl} est le nombre de classes de particules.

Bergougnoux et coll. [81] calculent la probabilité P_i qu'un photon rencontre une particule de la classe i par :

$$P_i = \frac{\tilde{\ell}_i^{-1}}{\sum_{k=1}^{N_{cl}} \tilde{\ell}_k^{-1}} \tag{1.67}$$

A partir de l'équation précédente, ils déduisent une fonction de phase moyenne $\overline{p(\cos\theta)}$ pour décrire la distribution angulaire des photons diffusés par des particules de différente taille :

$$\overline{p(\cos\theta)} = \sum_{i=1}^{N_{cl}} P_i \cdot p(\cos\theta)_i \tag{1.68}$$

où $p(\cos\theta)_i$: fonction de phase pour une particule de la classe i

Bergougnoux et coll. [81] comparent des simulations avec des $p(\cos\theta)_i$ calculées suivant Henyey et Greenstein (équation 1.17) et suivant la théorie rigoureuse de Mie. Les résultats étant identiques, Bergougnoux et coll. [81] utilisent cette deuxième fonction de phase, laquelle est plus facile à utiliser.

Bergougnoux et coll. [81] tiennent compte aussi de l'absorption des photons: ils introduisent la probabilité P_j qu'un photon soit absorbé après j collisions avec des particules :

$$P_j = (1-C)^j \tag{1.69}$$

où C est une constante.

Il faut remarquer que les auteurs cités ci-dessus effectuent un ajustement de paramètres de façon à faire coïncider résultats des simulations et résultats expérimentaux :

- Witt [74] et Groenhuis et coll. [79] ajustent la fonction de phase en faisant varier le facteur d'anisotropie $\overline{\mu}$.
- Bergougnoux et coll. [81] ajustent le paramètre C.

1.3 Etude expérimentale

Le but de la première partie de ce travail de doctorat étant d'améliorer les connaissances dans le domaine de la rétrodiffusion par des particules, nous avons effectué une étude expérimentale systématique de l'intensité rétrodiffusée couvrant une grande gamme de tailles de particules, fractions volumiques et indices de réfraction. Après la présentation des détails techniques (produits utilisés, dispositif expérimental et mode opératoire) dans les chapitres 1.3.1 - 1.3.4, nous montrerons les résultats expérimentaux dans le chapitre 1.3.5.

1.3.1 Matériaux constituant les suspensions

1.3.1.1 Choix des solides

Dans le cadre du développement d'une nouvelle technique de mesure granulométrique, il convient d'examiner d'abord le comportement de suspensions "monodisperses" (c'est-à-dire à distribution granulométrique étroite) de façon à minimiser l'effet de la forme et de la largeur de la distribution granulométrique. Le critère de monodispersité est alors prédominant pour le choix des produits. Il est important aussi de sélectionner des produits de manière à couvrir une large gamme d'indices de réfraction. L'objectif est d'avoir à notre disposition un ensemble de résultats expérimentaux permettant une comparaison valable avec la théorie. Nous avons jugé ceci d'autant plus important que la quasi totalité des études présentées dans la littérature ne mettaient en œuvre qu'un seul produit.

Ces critères nous ont permis de choisir les 5 types de solides suivants :

- des alumines α pures (Presi, France) livrées sous forme pulvérulente,
- des latex de polystyrène (Sigma, France) livrées dans des suspensions aqueuses ayant une teneur massique de 10 % sous forme d'échantillons de 2 mL,
- des particules de silice (Geltech, Etats-Unis) fabriquées par le procédé sol-gel et livrées sous forme pulvérulente,
- des billes de verre sous forme d'un échantillon très polydisperse,
- des particules de dioxyde de titane livrées sous forme pulvérulente (utilisée pour l'étude de l'agglomération, ce produit est décrit de manière très détaillée dans le chapitre 2.2)

Les propriétés morphologiques et optiques de ces produits sont présentées dans les deux chapitres suivants.

1.3.1.2 Caractéristiques morphologiques des solides

Nous avons d'abord examiné les caractéristiques morphologiques des solides, c'est-à-dire leur forme et leur distribution granulométrique. Cette dernière, sera caractérisée par son diamètre moyen et son écart-type **en nombre.** Rappelons que la diffusion de la lumière par une suspension fait intervenir le nombre de particules par unité de volume N.
La forme des solides a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) ou/et microscopie électronique à transmission (MET). Diamètre moyen et écart-type ont été déterminés par différentes techniques d'analyse granulométrique. Le tableau 1.3.1 résume les caractéristiques morphologiques des solides examinés :

produit	fabricant	dénomination dans cette étude	diamètre moyen en nombre (µm)	écart-type en nombre (µm)	forme des particules
α-Al_2O_3 [1)]	Presi	Al_2O_3 1 µm	0,21	0,144	assez anguleuse
α-Al_2O_3 [1)]	Presi	Al_2O_3 3 µm	1,79	1,020	anguleuse
latex de polystyrène [2)]	Sigma	latex 0,114 µm	0,114	0,02	sphérique
latex de polystyrène [2)]	Sigma	latex 0,46 µm	0,46	0,0048	sphérique
latex de polystyrène [2)]	Sigma	latex 11,9 µm	11,9	1,9	sphérique
SiO_2 [3)]	Geltech	SiO_2 0,5 µm	0,522	0,013	sphérique
SiO_2 [3)]	Geltech	SiO_2 1,0 µm	0,852	0,034	sphérique
SiO_2 [3)]	Geltech	SiO_2 1,5 µm	1,446	0,029	sphérique
SiO_2 [1) 4)]	?	billes de verre	56,89	11,26	sphérique
TiO_2 (rutile) [5)]	Millennium	TiO_2	0,35	0,27	anguleuse

Tableau 1.3.1 : caractéristiques granulométriques des solides utilisés

Commentaires :

1) La distribution granulométrique de ces solides a été mesurée à l'aide d'un granulomètre à diffraction (Coulter LS130).
2) Le diamètre moyen et l'écart-type des latex de polystyrène indiqués sont des valeurs données par le fabricant et sont obtenus par analyse d'image de photos de microscope électronique.
3) Nous avons d'abord essayé d'obtenir la distribution granulométrique des SiO_2 0,5 µm , 1,0 µm et 1,5 µm à l'aide du granulomètre LS130. Cet essai a échoué : l'écart-type déterminé est beaucoup trop important au vu de l'observation au MET. Pour cette raison, diamètre moyen et écart-type ont été déterminés à partir des micrographiques du MET en mesurant le diamètre des particules avec une loupe graduée. Les poudres étant quasiment monodisperses, il a été suffisant d'exploiter les images de 400 particules pour chaque type de poudre. Le grossissement du MET indiqué par l'appareil a été corrigé à l'aide d'échantillons d'étallonage.
4) La distribution assez étroite des billes de verre a été obtenue par tamisage.
5) La distribution granulométrique des particules de dioxyde de titane a été déterminée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (pour les détails voir chapitre 2.2.2)

1.3.1.3 Caractéristiques optiques des solides

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux et la modélisation de la rétrodiffusion, il est indispensable de connaître les propriétés optiques des produits. Ce sont en particulier l'indice de réfraction, le facteur d'efficacité d'extinction Q_{ext}, le facteur d'efficacité de rétrodiffusion Q_b et le facteur d'anisotropie $\overline{\mu}$. Les indices de réfraction des solides ont d'abord été examinés :

Aucun des solides utilisés dans cette étude n'absorbe la lumière dans le domaine visible. Par conséquent, l'indice de réfraction est décrit complètement par sa partie réelle (voir les équations 1.8 et 1.9). Les valeurs des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour l'alumine-α, le latex de polystyrène et la silice amorphe (cas des billes de verre) sont consignées dans la littérature. Nous les avons interpolées à l'aide de la formule de Cauchy. Nous avons ainsi calculé l'indice de réfraction n pour une longueur d'onde de 632,8 nm pour chacun de ces trois produits. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1.3.2.

Le cas des silices 0,5 µm , 1,0 µm et 1,5 µm a posé un problème particulier : les silices fabriquées par le procédé sol-gel étant poreuses, l'indice de réfraction est plus faible que celui des solides non poreux [82-84]. Les indices de réfraction communiqués dans la littérature ayant été obtenus uniquement pour des solides non poreux, nous avons été contraints de déterminer $n(\lambda)$ expérimentalement. Pour ce faire, nous avons choisi la méthode des coïncidences d'indices. Le principe physique de cette technique est simple : quand particules dispersées et liquide suspendant possèdent le même indice de réfraction, un maximum de transmission de lumière est obtenu.

Pour effectuer ces mesures, nous avons adopté la démarche suivante :

⇒ on choisit deux liquides miscibles dont l'un a un indice supérieur (glycérine) et l'autre a un indice inférieur (eau) à l'indice de réfraction supposé de la poudre (SiO_2).

⇒ on prépare des mélanges à teneurs en glycérine différentes, de façon à avoir des mélanges à indices de réfraction différents.

⇒ on ajoute à chaque mélange la même quantité de poudre.

⇒ on mesure la transmission (ou l'absorbance) de la suspension en fonction de la longueur d'onde à l'aide d'un spectrophotomètre (Beckman, DU-7500). Le mélange présentant une transmission maximale (absorbance A minimale) correspond à l'indice de réfraction du solide.

La figure 1.3.1 représente, à titre d'exemple, l'absorbance de la suspension ($A = \log(I_0/I)$) en fonction de la fraction massique en glycérine dans le mélange glycérine-eau pour une longueur d'onde de 650 nm.

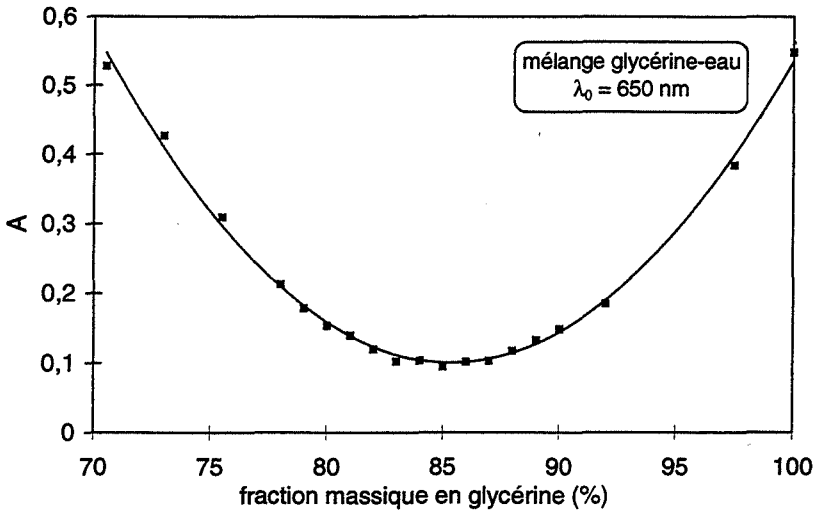


Figure 1.3.1 : absorbance d'un mélange glycérine-eau contenant des particules de silice (Geltech) en fonction de la fraction massique en glycérine

L'absorbance montre un minimum bien défini. Pour déterminer la valeur exacte de la teneur en glycérine au minimum d'absorbance, nous avons interpolé les mesures par un polynôme de d'ordre 2, puis dérivé celui-ci. Cette démarche a été répétée pour 11 longueurs d'onde comprises entre 350 et 800 nm. Ayant ainsi à notre disposition la teneur en glycérine au minimum d'absorbance en fonction de λ_0, il convenait ensuite de traduire cette teneur en terme d'indice de réfraction. La littérature [85] fournit une loi de mélange qui montre que l'indice de réfraction du mélange est une fonction linéaire croissante de la teneur en glycérine. Appliquant cette loi et connaissant les indices de réfraction des liquides purs en fonction de la longueur d'onde (voir [85,86] pour la glycérine, [87] pour l'eau), on en déduit l'indice de réfraction du mélange au minimum d'absorbance en fonction de λ_0. L'indice de réfraction du mélange au minimum d'absorbance correspondant à celui des particules, la relation $n(\lambda_0)$ recherchée est obtenue. La figure 1.3.2 montre cette relation pour les trois silices examinées.

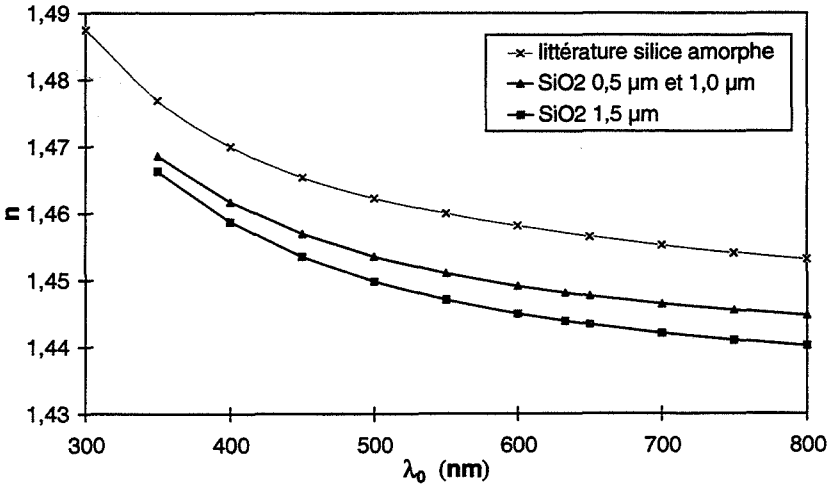


Figure 1.3.2 : indice de réfraction des silices (Geltech) en fonction de la longueur d'onde obtenu à l'aide de la méthode des coïncidences d'indices

Sont également indiquées sur la figure 1.3.2 les données de la littérature [87] pour la silice amorphe (non poreuse, cas des billes de verre) de façon à montrer l'influence de la porosité. Les résultats expérimentaux ont été interpolés par la formule de Cauchy. On obtient finalement pour les trois types de particules les relations suivantes valables entre 350 et 800 nm :

$$n(\lambda_0) = 1{,}4391 + \frac{3620{,}6}{\lambda_0^2} \qquad (\lambda_0 \text{ en nm}) \qquad (1.70a)$$

pour les SiO_2 0,5 µm et 1,0 µm et

$$n(\lambda_0) = 1{,}4339 + \frac{3966{,}7}{\lambda_0^2} \qquad (\lambda_0 \text{ en nm}) \qquad (1.70b)$$

pour les SiO_2 1,5 µm.

L'indice de réfraction des liquides montrant une variation non négligeable avec la température, celle-ci a été fixée pendant les mesures à 25°C.

L'étude de rétrodiffusion ayant été effectuée avec une suspension aqueuse, l'indice de réfraction relatif à l'eau est le paramètre important :

$$m = \frac{n_i(\lambda_0)}{n_{eau}(\lambda_0)} \qquad (1.71)$$

avec: $n_i(\lambda_0)$: indice de réfraction du solide

Les valeurs de l'indice de réfraction de l'eau ont été publiées dans la littérature [87]. En effectuant une interpolation de ces données entre 370 nm et 850 nm à l'aide de la formule de Cauchy, on obtient :

$$n_{eau}(\lambda_0) = 1{,}319 + \frac{4996}{\lambda_0^2} \qquad (\lambda_0 \text{ en nm}) \qquad (1.72)$$

Une fois l'indice de réfraction relatif connu, Q_{sca}, Q_b et $\overline{\mu}$ ont été déterminés :

Nous avons utilisé pour le calcul de ces grandeurs le logiciel QANG_VAR.PAS (basé sur le logiciel QCALC.PAS développé au laboratoire par Crawley [1]). Il fait appel à la théorie de Mie (équations 1.6, 1.10 et 1.11). Q_b variant fortement avec le diamètre des particules (voir figure 1.2.4) nous avons calculé la moyenne de Q_b sur la distribution granulométrique. Ceci n'a pas été nécessaire pour le calcul de Q_{sca} et $\overline{\mu}$: les valeurs calculées avec le diamètre moyen sont identiques à celles obtenues en effectuant la moyenne sur la distribution granulométrique.

Les billes de verre représentent une exception : ces particules étant assez grandes, la valeur de Q_{sca} a été prise égale à 2 et la valeur de $\overline{\mu}$ a été déterminée en interpolant les mesures présentées par Kerker (voir figure 1.2.7).

produit	$n_i(\lambda_0)$ à 632,8 nm	Q_{sca} à 475,4 nm[1)]	$\overline{\mu}$ à 475,4 nm	Q_b à 475,4 nm
Al_2O_3 1 µm	1,766 [87]	0,205	0,279	$4{,}99 \cdot 10^{-4}$
Al_2O_3 3 µm	1,766	2,850	0,784	$4{,}141 \cdot 10^{-3}$
latex 0,114 µm	1,576 [88]	0,012	0,104	$8{,}8 \cdot 10^{-5}$
latex 0,46 µm	1,576	0,577	0,791	$2{,}33 \cdot 10^{-4}$
latex 11,9 µm	1,576	2,209	0,941	$3{,}654 \cdot 10^{-3}$
SiO_2 0,5 µm	1,448	0,168	0,834	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
SiO_2 1,0 µm	1,444	0,487	0,922	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$
SiO_2 1,5 µm	1,448	1,267	0,964	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
billes de verre	1,457 [87]	2	0,930	-
TiO_2[2)]	2,584	3,985	0,519	$1{,}87 \cdot 10^{-2}$

[1)] longueur d'onde dans l'eau ($n_{eau}(\lambda_0 = 632{,}8\,\text{nm}) = 1{,}331$)
[2)] voir chapitre 2.2.2

Tableau 1.3.2 : caractéristiques optiques des solides utilisés

Afin de vérifier les résultats pour les SiO_2 0,5 µm , 1,0 µm et 1,5 µm obtenus avec la méthode des coïncidences d'indices, nous avons mesuré le facteur d'efficacité de diffusion de ces produits. Le principe de cette étude est décrit très brièvement dans la suite du texte (pour les détails voir [1]) :
Nous avons placé une cellule en quartz (chemin optique L = 10 mm) contenant des suspensions bien dispersées dans un spectrophotomètre. Pour 5 fractions volumiques faibles (absence de diffusion multiple) l'absorbance A a été mesurée. En appliquant les équations 1.6 et 1.21, nous en avons déduit les valeurs de σ_{sca} et Q_{sca}. La figure 1.3.3 représente les fonctions de $Q_{sca}(\lambda_0)$ déduites des mesures et calculées directement pour les SiO_2 0,5 µm, 1,0 µm et 1,5 µm.

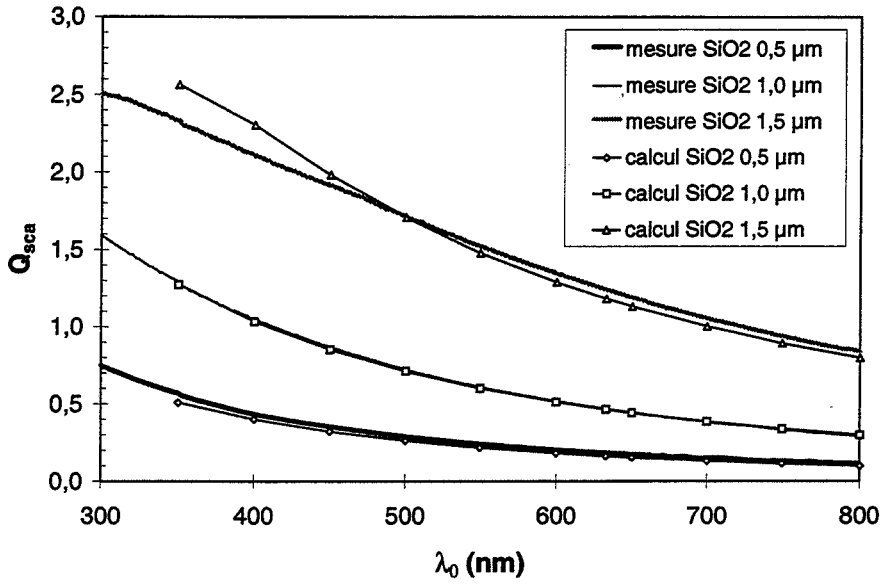


Figure 1.3.3 : comparaison entre les Q_{sca} calculés et mesurés pour les SiO_2 0,5 µm, 1,0 µm et 1,5 µm

L'accord entre les valeurs calculées et mesurées est très bon pour tous les échantillons examinés. La méthode de coïncidence d'indices est donc validée.

1.3.2 Principe de mesure et dispositif expérimental

Pour les expériences de rétrodiffusion de la lumière, nous nous sommes servis de l'installation représentée sur la figure 1.3.4.

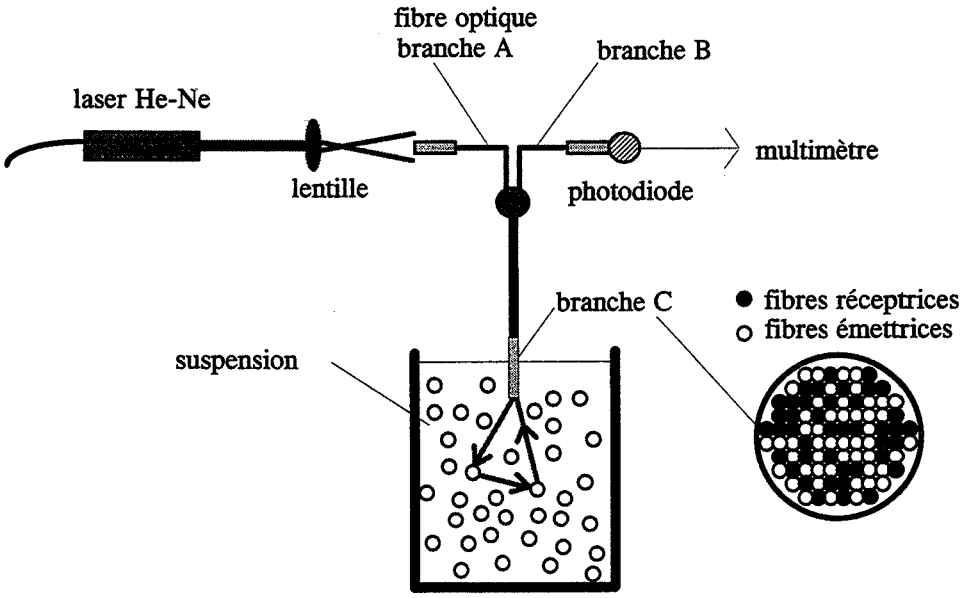


Figure 1.3.4 : schéma de l'installation pour l'étude de la rétrodiffusion de la lumière

Le principe de mesure est très simple :

Un faisceau lumineux est transmis à l'aide des brins émetteurs d'une fibre optique dite bifurquée, dans une suspension contenant de l'eau milli-Q et des particules. La lumière est diffusée et une partie (celle rétrodiffusée dans le cône d'acceptance de la fibre optique) est guidée par les brins récepteurs vers une photodiode. La photodiode traduit la puissance lumineuse en tension électrique mesurée par un multimètre.

Examinons en détail les composants de l'installation décrite sur le schéma ci-dessus :

- La source lumineuse :
  Il s'agit d'un laser à gaz He-Ne (NEC, GLG5042 ; λ_0 = 632,8 nm) d'une puissance de 2 mW à polarisation aléatoire.
- La fibre optique :
  Il s'agit d'une fibre optique silice-silice, bifurquée, multibrin (contenant un faisceau de fibres) et multimode (POLYMICRO TECHNOLOGIES; PTA-LAC 0547 FX-047-0 JM). Le diamètre du cœur de chaque brin est égal à 100 µm (125 µm avec la gaine). La branche A contenant 256 brins émetteurs conduit la lumière émise par le laser et la branche B contenant 256 brins récepteurs la lumière recueillie par le capteur. Les deux branches entrent dans un coupleur dans lequel elles sont distribuées de façon aléatoire. Le diamètre du faisceau de fibres au bout de la branche C est égale à 3,75 mm (contrairement au 3,375 mm indiqué par le fabricant).
- Le couplage du faisceau laser et de la fibre optique multibrin :
  Lors d'essais préliminaires, nous avons observé que, le diamètre du faisceau laser étant légèrement inférieur au diamètre du faisceau de brins dans la branche A, la totalité des brins n'était pas éclairée. Nous avons donc utilisé une lentille pour disperser légèrement le faisceau laser.
- Le détecteur :
  Afin de pouvoir détecter des intensités lumineuses très faibles, une photodiode avec amplificateur intégré (UDT sensors, UDT-020D) a été choisie. La photodiode possède une surface active de 20 mm² et a été fixée à la branche réceptrice de la fibre optique à l'aide d'un raccord. Elle est alimentée par une tension stabilisée de 12 V (alimentation : elc, AL792).
- Le multimètre :
  Nous avons utilisé un multimètre très sensible (KEITHLEY SYSTEM 196 DMM), de façon à mesurer des signaux de l'ordre de grandeur du µV.

1.3.3 Mode opératoire

Nous avons adopté le mode opératoire suivant :

a) Préparations préliminaires :

- un bécher en plastique noir (200 mL) est rempli avec 150 mL d'eau milli-Q
- on mesure la valeur de l'intensité de référence I_0. (voir le chapitre suivant)
- la sonde, trempant directement dans l'eau, est placée de façon à obtenir un minimum de réflexions sur le fond du récipient
- un agitateur magnétique est mis en route pour éviter la sédimentation et le collage de particules sur la fibre optique (pour les expériences avec les billes de verre il a été nécessaire d'utiliser une agitation mécanique pour obtenir une suspension homogène).
- on ajoute quelques gouttes de dispersant (polyacrylate d'ammonium ; DARVAN C, Vanderbilt Corp.).

b) Réalisation de séries de mesure de l'intensité rétrodiffusée en fonction de la fraction volumique :

Pour réaliser des séries de mesure $I = I(\Phi)$, deux méthodes différentes de préparation des suspensions ont été mises en place :

- cas des solides livrés sous forme pulvérulente (alumine-α, silice, TiO_2, billes de verre) :

Nous avons augmenté la fraction volumique en ajoutant de la poudre avant chaque mesure de sorte que la masse des particules est :

$$m = \frac{\Phi \rho_p V_m}{(1-\Phi)} \tag{1.73}$$

où V_m : volume de liquide
ρ_p : masse volumique des particules

Après chaque ajout de poudre, la suspension a été soumise à des ultrasons (ceci n'était pas nécessaire pour les billes de verre). La sonde à ultrasons (Bioblock Scientific, France) trempant directement dans la suspension, le traitement a été poursuivi jusqu'à l'obtention d'une valeur de I_b constante au cours du temps. Il a été appliqué sous forme de pulses de 10 s suivis d'un arrêt de la sonde de 10 s afin d'éviter un échauffement trop important de la suspension. Nous avons vérifié par pesée que la diminution de la masse de la suspension par évaporation de l'eau était négligeable pour tous les produits à l'exception des silices. Ces dernières ont nécessité un traitement beaucoup plus long que les autres échantillons pour obtenir une suspension complètement dispersée (jusqu'à 15 min). Dans ce dernier cas, le liquide évaporé a été remplacé en rajoutant la quantité d'eau appropriée.

- cas des produits livrés sous la forme d'une suspension chargée (latex 0,114 μm, 0,46 μm et 11,9 μm) :

Les séries de mesures avec les suspensions de latex de polystyrène ont été effectuées en versant d'abord l'échantillon de 2 mL dans un petit bécher noir de 70 mL. En ajoutant de l'eau, la fraction volumique est abaissée petit à petit. Pour les faibles fractions volumiques, on a remplacé le petit bécher par un bécher de 200 mL.

Nous n'avons effectué que deux séries de mesures par produit. Ayant obtenu une très bonne répétabilité - l'erreur relative pour chaque fraction volumique a été toujours inférieure à 1 % - nous avons jugé comme suffisante cette procédure. Les résultats présentés dans la suite du texte représentent la moyenne de ces deux mesures.

1.3.4 Détermination d'une intensité de référence I_0

Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux (intensité rétrodiffusée) à la théorie, il est nécessaire de les normaliser avec une intensité de référence I_0. Nous avons choisi comme intensité de référence l'intensité totale émise par la fibre optique, qui est la plus naturelle en vue d'une comparaison avec la théorie. Pour ce faire, nous avons fixé la branche C de la fibre optique contenant les brins récepteurs et émetteurs directement contre la photodiode à l'aide d'un raccord. Afin d'éviter une perte d'intensité par réflexion sur le verre de protection courbé de la photodiode, nous avons introduit un gel d'indice entre la fibre et le verre. Il a été nécessaire de placer un filtre (BL 5760, Optilas) entre le laser et la lentille (voir figure 1.3.4) pour empêcher la saturation de la photodiode. La valeur de I_0 a été mesurée avant et après une

série d'expériences pour un produit donné. Les intensités rétrodiffusées ont été normalisées avec la moyenne de ces deux valeurs.

1.3.5 Résultats expérimentaux et discussion

1.3.5.1 Influence de la distance entre le capteur et le fond du récipient

Nous avons réalisé des expériences afin d'étudier l'influence sur l'intensité rétrodiffusée de la distance z entre la fibre et le fond du récipient. Nous avons effectué des mesures en plaçant la fibre optique (inclinée de quelques degrés afin de réduire l'effet des réflexions sur le fond du récipient) à 9 distances z pour 5 fractions volumiques différentes. Les résultats obtenus pour des suspensions de latex de polystyrène 0,46 µm sont présentés sur la figure 1.3.5.

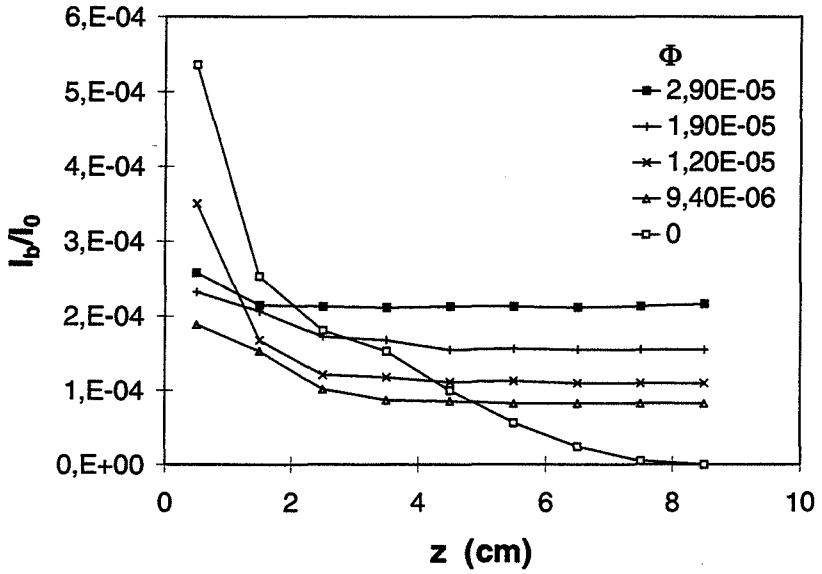


Figure 1.3.5 : intensité du signal rétrodiffusé en fonction de la distance z entre la fibre et le fond du récipient

On constate que, quand z tend vers zéro, l'intensité rétrodiffusée augmente considérablement du fait des réflexions sur le fond . I_b/I_0 atteint rapidement une valeur limite quand z augmente, d'autant plus rapidement que la fraction volumique est grande. On attire l'attention du lecteur sur le fait, que même pour les suspensions à fractions volumiques très faibles, I_b/I_0 ne dépend plus de z à partir de valeurs très petites de z ($z > 3$ cm). On peut en conclure que le volume de mesure de la méthode de rétrodiffusion est très petit, et d'autant plus petit que la fraction volumique est élevée.

Pour toutes les mesures présentées par la suite, la distance entre la fibre optique et le fond du récipient z est suffisamment grande pour que I_b/I_0 ne dépende pas de z.

On observe sur la figure 1.3.5 des discontinuités pour la plus petite valeur de z examinée. A cause des réflexions sur le fond du récipient, I_b/I_0 devrait normalement augmenter de façon monotone quand Φ diminue. Cependant, la valeur de I_b/I_0 mesuré pour $\Phi = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ est plus grande que pour $\Phi = 9{,}4 \cdot 10^{-6}$. La raison en est la forte dépendance de I_b/I_0 vis-à-vis de l'orientation de la fibre optique par rapport au fond du récipient quand z tend vers zéro. Nous n'avons pas contrôlé l'orientation soigneusement, car le but principal était de démontrer qualitativement l'indépendance de I_b/I_0 vis-à-vis z quand z est grand.

1.3.5.2 Influence de la fraction volumique et de la taille des particules

Les figures 1.3.6 a, b et c représentent les résultats des séries de mesures de I_b/I_0 en fonction Φ pour les différents solides examinés.

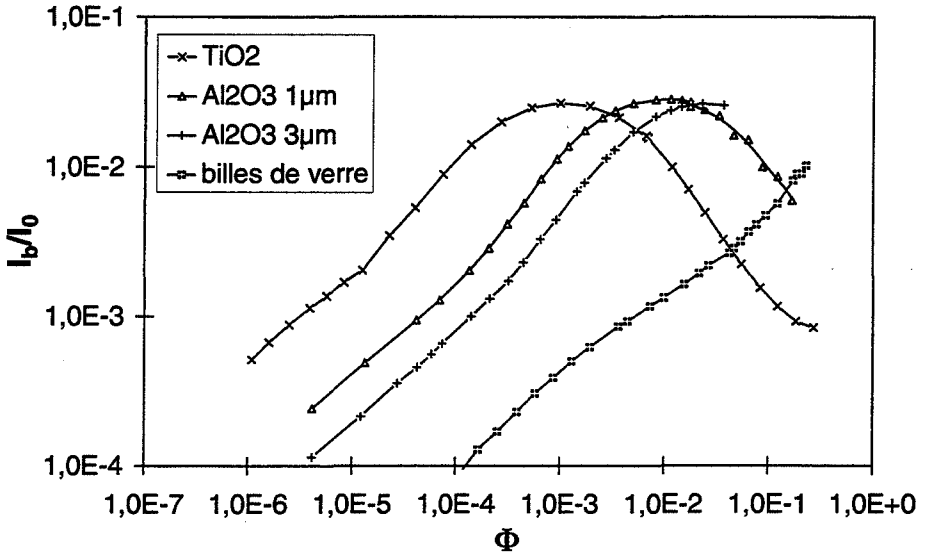


Figure 1.3.6 a : intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de Φ pour les alumines α, le dioxyde de titane et les billes de verre

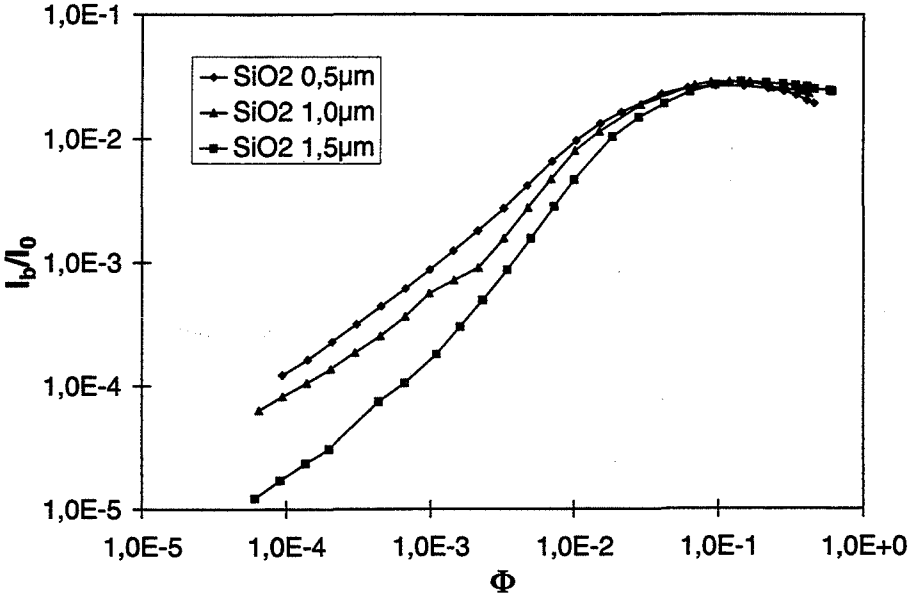


Figure 1.3.6 b : intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de Φ pour les silices

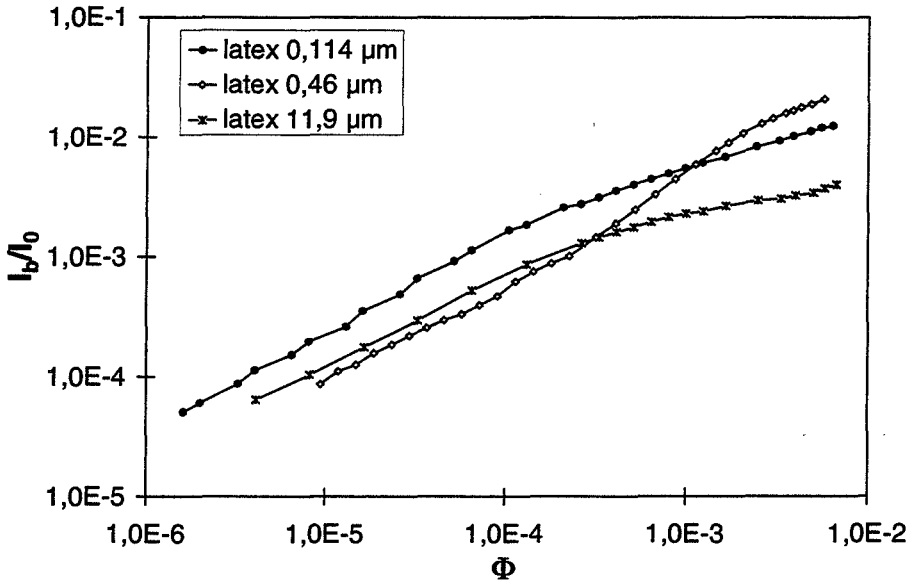


Figure 1.3.6 c : intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de Φ pour les latex de polystyrène

Examinons d'abord l'allure d'une courbe pour un produit donné :
On constate que pour des fractions volumiques faibles, I_b/I_0 augmente avec Φ. Pour des valeurs de Φ intermédiaire un maximum est atteint, suivi d'une décroissance I_b/I_0 à très forte fraction volumique. Le comportement des billes de verre semble différent : même à très forte fraction volumique, I_b/I_0 augmente encore avec Φ. En raison du coût élevé des échantillons de latex de polystyrène et d'un volume de suspension minimal requis de 10 mL, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser des mesures avec ces particules pour $\Phi > 10^{-2}$.
A fraction volumique fixée, l'intensité rétrodiffusée dépend considérablement de la taille des particules et de leurs indices de réfraction.
Sur la figure 1.3.7 est présentée l'intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de Φ dans la gamme des fractions volumiques faibles (pour des raisons de clarté nous ne montrons pas les résultats pour tous les échantillons).

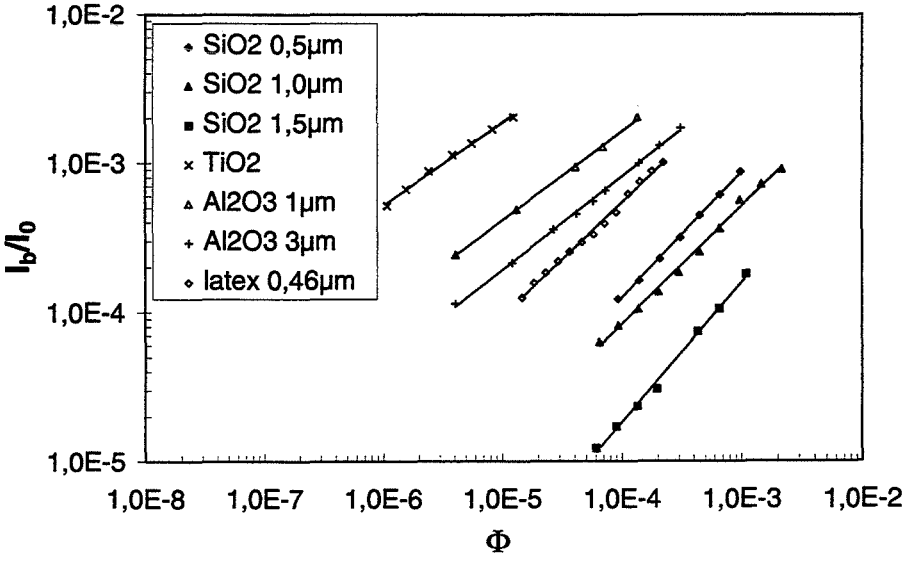


Figure 1.3.7 : intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de Φ (Φ faibles)

On peut représenter les mesures dans cette gamme de fraction volumique par une loi de puissance. L'exposant moyen est approximativement égal à 0,85 ± 0,05 ce qui est plus petit comparé aux exposants relevés dans la littérature (voir chapitre 1.2.3.1). Dans cette situation (faible fraction volumique), il n'est pas possible de faire coïncider toutes les courbes en les présentant en fonction d'un paramètre simple. Ce fait sera examiné en détail dans le chapitre 1.4.1.

Sur la figure 1.3.8 est présentée l'intensité rétrodiffusée en fonction de l'inverse du libre parcours moyen de transport calculé à l'aide de l'équation 1.36 et des données indiquées dans le tableau 1.3.2. Les mesures pour les latex 0,114 et 11,9 µm ne sont pas indiquées sur cette figure car l'inverse du libre parcours moyen de transport correspondant à la fraction volumique maximale pour ces deux produits est inférieur à 10^{-4} µm^{-1}.

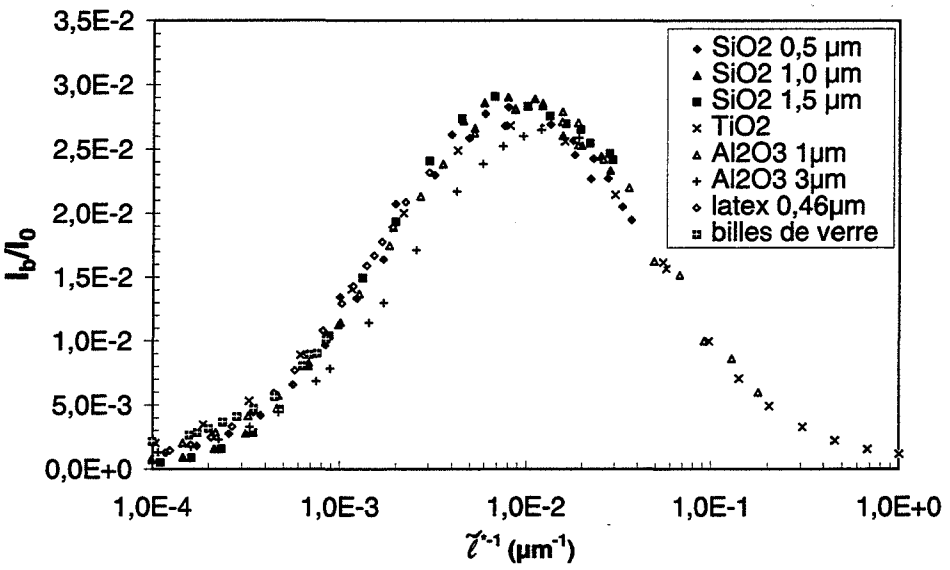


Figure 1.3.8 : intensité rétrodiffusée en fonction de l'inverse du libre parcours moyen de transport

Toutes les courbes sont superposées pour $\tilde{\ell}^{*-1} > 5 \cdot 10^{-4}$ µm^{-1}. Ceci nous permet de dire que le libre parcours moyen de transport est le paramètre pertinent quand on étudie la rétrodiffusion de la lumière dans des suspensions chargées.

Il convient de remarquer que les valeurs de I_b/I_0 pour les Al_2O_3 3 µm sont légèrement plus petites que pour les autres produits. Ceci semble dû à une impureté de couleur sombre absorbant la lumière.

I_b/I_0 décroît avec $\tilde{\ell}^{*-1}$ à partir d'une certaine valeur de $\tilde{\ell}^{*-1}$. Pour expliquer ceci, il est nécessaire d'examiner en détail l'influence de la géométrie de la fibre optique quand la fraction volumique augmente : plus la suspension est chargée, plus $\tilde{\ell}^{*}$ est petit. La position du premier événement de diffusion se situe alors de plus en plus près des brins émetteurs de la fibre optique. De plus en plus de photons sont donc directement rétrodiffusés sur ces brins et n'atteignent donc pas les brins récepteurs.

Nous avons aussi tracé I_b/I_0 en fonction de l'inverse du libre parcours moyen de transport adimensionné à l'aide du diamètre d_f d'un brin de la fibre optique (figure 1.3.9).

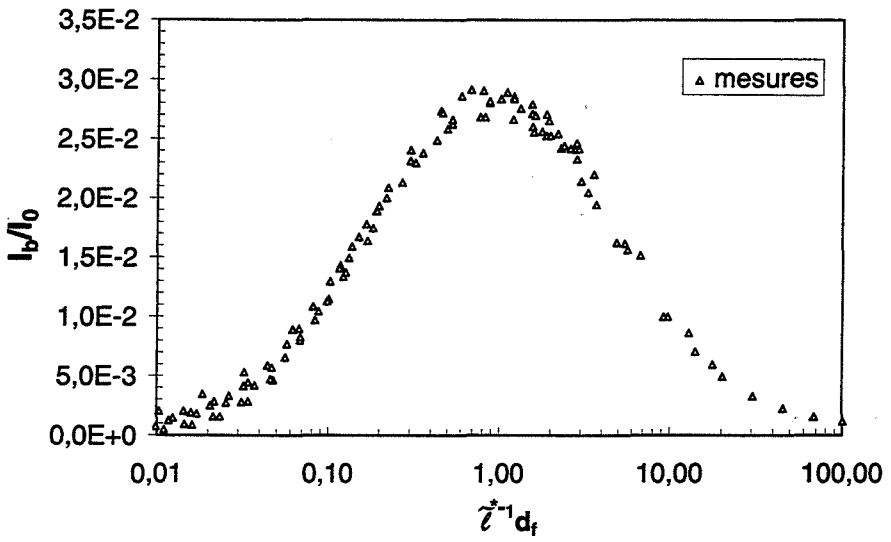


Figure 1.3.9 : intensité rétrodiffusée en fonction de l'inverse du libre parcours moyen de transport adimensionné

On peut ainsi clairement distinguer aussi les deux domaines suivants :
- pour $\tilde{\ell}^{*-1}d_f < 1$ l'intensité rétrodiffusée est une fonction croissante de $\tilde{\ell}^{*-1}$
- pour $\tilde{\ell}^{*-1}d_f > 1$ l'intensité rétrodiffusée est une fonction décroissante de $\tilde{\ell}^{*-1}$

1.3.5.3 Suspensions bimodales

Nous avons également examiné le comportement des suspensions bimodales contenant un mélange de particules de SiO_2 0,5 et 1,5 µm dans la gamme des fortes fractions volumiques. La composition de la suspension a été balayée en changeant le rapport entre les libres parcours moyens de transport des deux produits. Le paramètre $X_{0,5}$ est défini de la façon suivante :

$$X_{0,5} = \frac{\tilde{\ell}^{*-1}_{0,5\mu m}}{\tilde{\ell}^{*-1}_{t}} \qquad (1.74)$$

avec $\tilde{\ell}^{*}_{t}$: libre parcours moyen de transport total

$$\tilde{\ell}^{*-1}_{t} = \tilde{\ell}^{*-1}_{0,5\mu m} + \tilde{\ell}^{*-1}_{1,5\mu m} \qquad (1.75)$$

Les figures 1.3.10 et 1.3.11 montrent respectivement l'intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de la fraction volumique et de l'inverse du libre parcours moyen de transport total. Les valeurs de $X_{0,5}$ sont comprises entre 0 (uniquement des particules de SiO_2 1,5 µm) et 1 (uniquement des particules de SiO_2 0,5 µm) :

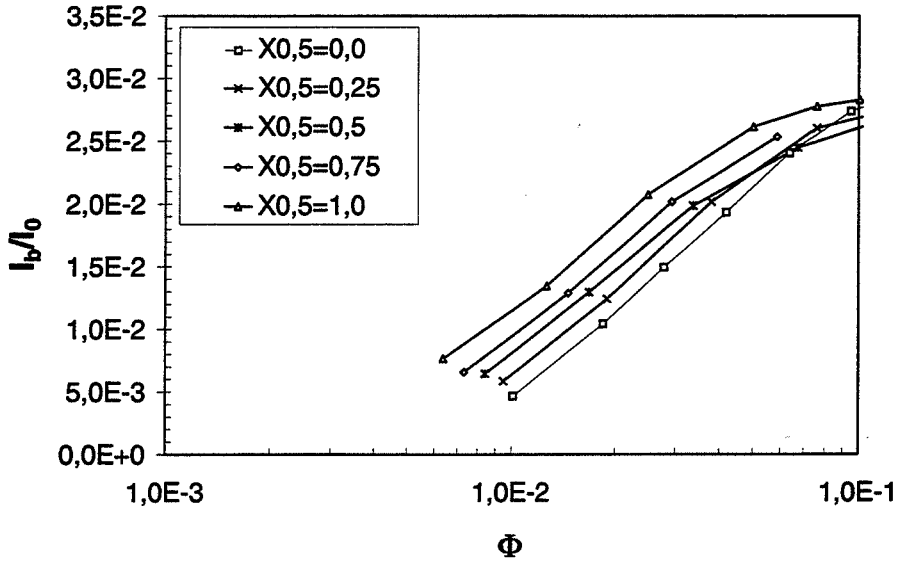


Figure 1.3.10 : intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de la fraction volumique pour les suspensions bimodales

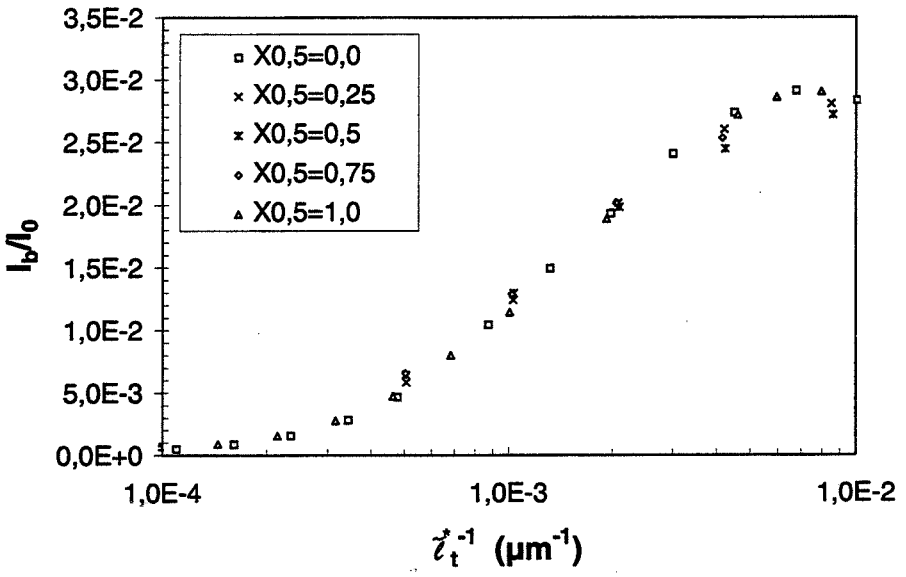


Figure 1.3.11 : intensité rétrodiffusée normalisée en fonction de l'inverse du libre parcours moyen de transport total pour les suspensions bimodales

Le fait que toutes les courbes se superposent quand on présente les mesures en fonction de l'inverse du libre parcours moyen de transport total montre la pertinence d'un principe d'addidivité des $\tilde{\ell}_i^{*-1}$ de chaque classe de particule *i*.

Ce comportement n'a pas été trouvé pour des suspensions bimodales dans la gamme des faibles fractions volumiques.

Le chapitre 1.5 sera consacré à l'utilisation de ces résultats pour l'analyse granulométrique.

1.4 Modélisation et discussion

Nous nous proposons d'interpréter quantitativement les courbes expérimentales de l'intensité rétrodiffusée en fonction de la fraction volumique, de la taille et de l'indice de réfraction des particules. Nous avons identifié sur la figure 1.4.1 trois domaines différents par rapport à la valeur de l'inverse du libre parcours moyen de transport. Trois méthodes de modélisations différentes seront utilisées dans ces trois domaines :

⇒ dans la gamme des petites valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$ (faibles fractions volumiques), on utilise l'approximation de la rétrodiffusion simple (désigné par '1' sur la figure 1.4.1; chapitre 1.4.1)

⇒ dans la gamme des grandes valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$ (fortes fractions volumiques), on utilise l'approximation de diffusion ('2' ; chapitre 1.4.2)

⇒ sur toute la gamme de valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$, on applique la méthode de simulation de Monte Carlo ('3' ; chapitre 1.4.3). Sachant que l'approximation de la rétrodiffusion simple et l'approximation de diffusion sont des cas limites, on fait appel à cette méthode applicable ici sans restriction.

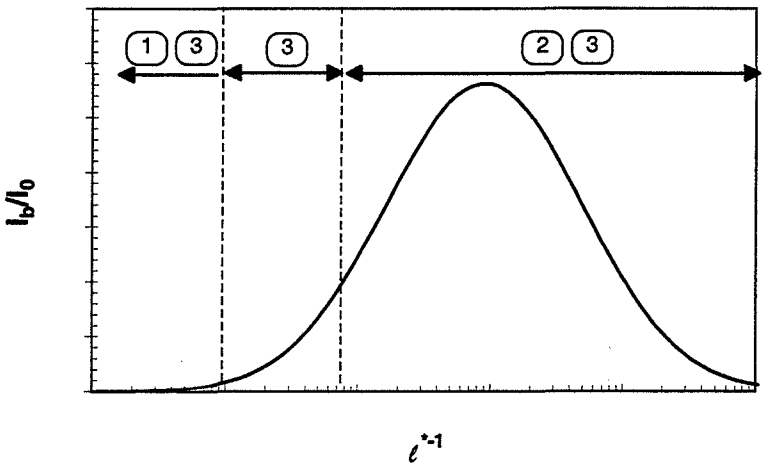


Figure 1.4.1 : méthodes de modélisation appliquées

1.4.1 Application de la théorie de la rétrodiffusion simple

Afin de pouvoir effectuer une comparaison avec les expériences, nous allons appliquer la théorie de la diffusion simple au cas de la rétrodiffusion simple. Considérons la situation suivante identique à celle décrite dans le chapitre 1.3.2.

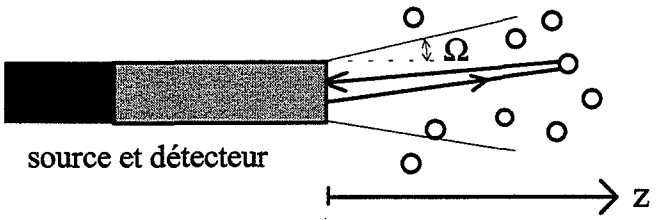


Figure 1.4.2 : modèle de rétrodiffusion simple (avec Ω : demi-angle d'acceptance du détecteur)

Il est supposé dans ce modèle que les particules diffusant la lumière sont situées suffisamment loin du capteur pour que l'on puisse négliger les détails géométriques de la fibre optique : comme les surfaces totales des brins émetteurs et des brins récepteurs sont égales, on considérera une surface homogène du capteur servant à la fois à l'émission et à la détection de la lumière. Le diamètre de cette surface est égale à celui du faisceau de brins dans la branche C de la fibre optique (voir figure 1.3.4).

Contrairement aux mesures de turbidité décrites dans le chapitre 1.2.2.1, la source et le détecteur sont situés au même endroit. L'intensité est alors atténuée deux fois avant d'être mesurée par le détecteur. Ceci est dû à un double passage à travers un milieu trouble : d'abord l'émission vers la particule puis, après la diffusion, le retour vers le détecteur. Pour modéliser ce phénomène, on écrit l'intensité diffusée dans un intervalle $[z, z + dz]$ donné en différentiant l'équation (1.21) :

$$I(z) = I_0 e^{-N\sigma_{sca}z} \tag{1.76a}$$

$$dI = -N\sigma_{sca} I_0 e^{-N\sigma_{sca}z} dz \tag{1.76b}$$

L'intensité rétrodiffusée, mesurée par le détecteur avec un champ de vision très large, vérifie en tenant compte d'une deuxième atténuation :

$$I_b = \int_0^L (-dI)\, e^{-N\sigma_{sca}z} \tag{1.77}$$

où L est l'épaisseur de la zone de mesure. Ayant un détecteur à champ de vision étroit, on doit corriger l'équation 1.77 en introduisant le rapport entre la section efficace de rétrodiffusion σ_b et la section efficace de diffusion :

$$I_b = \frac{\sigma_b}{\sigma_{sca}} \int_0^L (-dI)\, e^{-N\sigma_{sca}z} = \frac{Q_b}{Q_{sca}} \int_0^L (-dI)\, e^{-N\sigma_{sca}z} \tag{1.78}$$

Q_b peut être calculé à l'aide de l'équation 1.10. En introduisant (1.76b) dans (1.78) on obtient :

$$I_b = N\sigma_b I_0 \int_0^L e^{-2N\sigma_{sca}z} dz \tag{1.79}$$

Soit :

$$\frac{I_b}{I_0} = \frac{Q_b}{2Q_{sca}} (1 - e^{-2N\sigma_{sca}L}) \tag{1.80}$$

L'intensité rétrodiffusée calculée à partir de cette relation est trop élevée comparée à la valeur expérimentale, car on doit tenir compte du phénomène suivant : quand les particules sont situées loin du détecteur ou sont trop décalées par rapport à son axe optique, seule une partie de la lumière diffusée, contenue dans l'angle d'acceptance 2Ω, est détectée (voir figure 1.4.3).

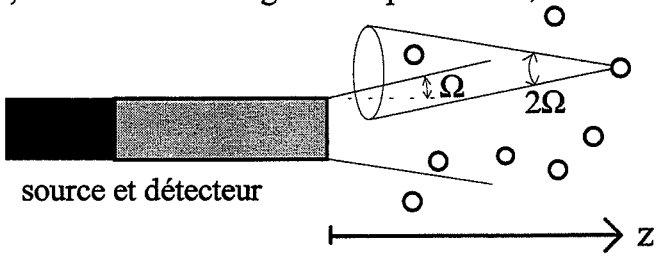


Figure 1.4.3 : perte d'intensité par diffusion ne respectant pas l'angle d'acceptance du détecteur

Pour résoudre ce problème, il faut alors calculer la quantité de lumière rétrodiffusée recueillie comparativement à la lumière totale contenue dans l'angle d'acceptance. Elle est représentée par l'aire $S(r, z)$ montrée sur la figure 1.4.4.

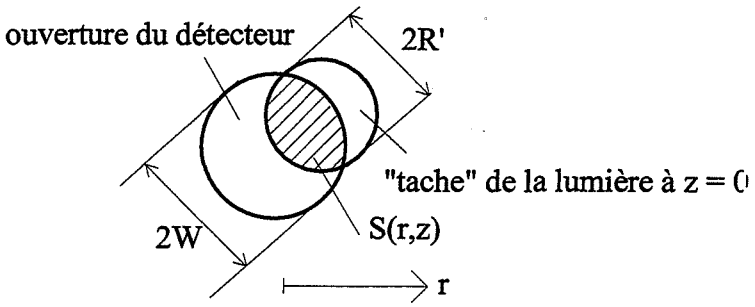
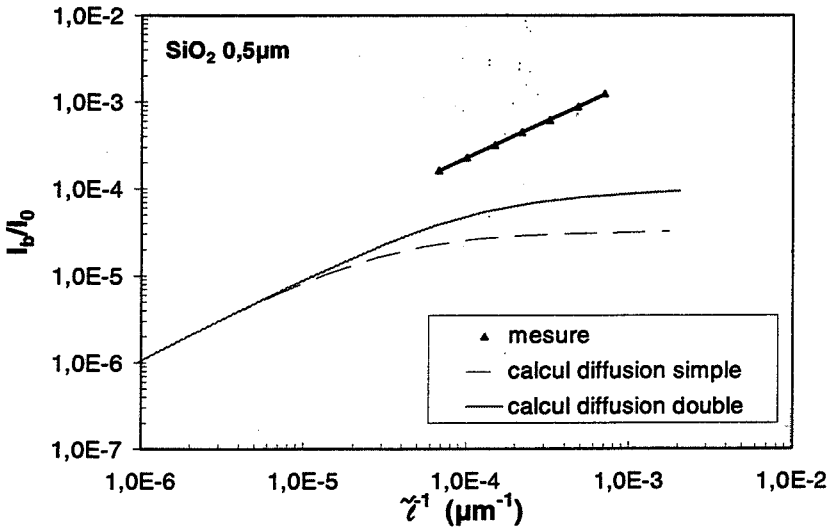


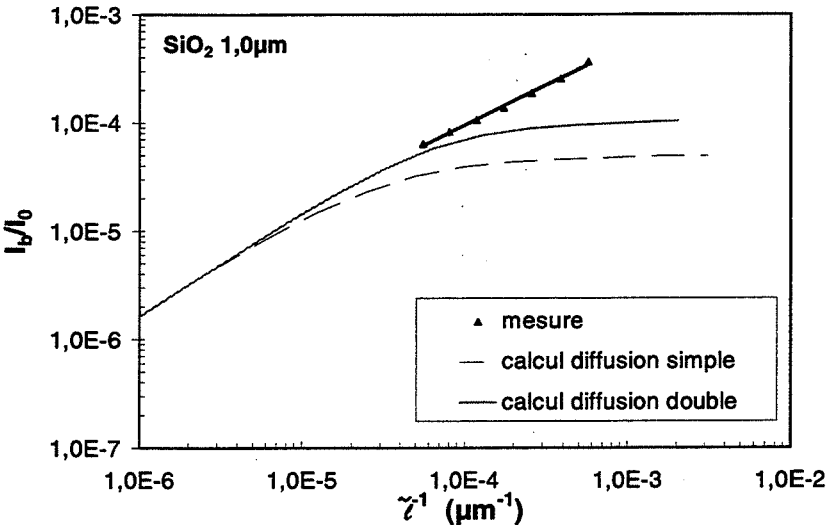
Figure 1.4.4 : lumière diffusée et lumière détectée

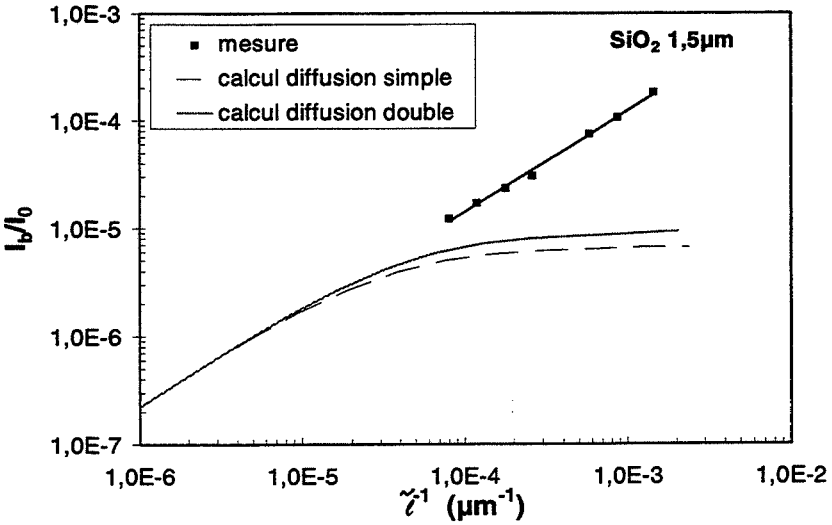
Le faisceau émis étant quasiment parallèle, $S(r, z)$ est calculée par de simples considérations géométriques. L'intensité rétrodiffusée peut alors être exprimée en appliquant l'équation 1.79 et en intégrant sur $S(r, z)$:

$$\frac{I_b}{I_0} = N\sigma_b \int_0^L e^{-2N\sigma_{sca}z} \int_0^R \frac{S(r,z)2rdr}{\pi R'^2} dz \qquad (1.81)$$

Le calcul de l'intégrale (1.81) est réalisé numériquement à l'aide du logiciel SINGCAL.PAS. Les figures 1.4.5 a, b et c représentent les résultats expérimentaux pour les SiO_2 0,5 µm, 1,0 µm et 1,5 µm et le résultat des calculs obtenus en appliquant l'équation (1.81). Nous avons également présenté des calculs à l'aide de l'approximation de rétrodiffusion double décrite de manière détaillée dans la littérature [89]. Dans cette approximation, l'intensité rétrodiffusée reçue par le détecteur est due à la diffusion simple et double (diffusion de la lumière par une première particule et rétrodiffusion vers le détecteur par une deuxième particule). Les résultats sont présentés en fonction de l'inverse du libre parcours moyen $\tilde{\ell}^{-1}$, paramètre pertinent dans le cas des suspensions peu chargées.







Figures 1.4.5 a, b, c : comparaison entre les mesures et les calculs de rétrodiffusion simple et double pour les SiO_2 0,5 µm, 1,0 µm et 1,5 µm.

La plus petite fraction volumique pour laquelle nous avons pu réaliser des mesures exploitables (sans que les réflexions sur le fond du récipient perturbent les mesures) correspond à une valeur de $\tilde{\ell}^{-1}$ égale à environ 10^{-4} µm^{-1}. Comme il est observé sur les figures ci-dessus, l'intensité rétrodiffusée calculée atteint déjà un plateau pour cette valeur. Ce comportement que nous avons également trouvé dans le cas des autres suspensions (latex de polystyrène, TiO_2,...) peut être expliqué à l'aide d'une simulation de Monte Carlo (pour les détails de cette méthode voir le chapitre suivant). Par cette méthode, nous avons déterminé le nombre moyen d'événements de diffusion n_{ed} avant la détection du photon. La figure 1.4.6 montre n_{ed} en fonction du libre parcours moyen pour les trois silices.

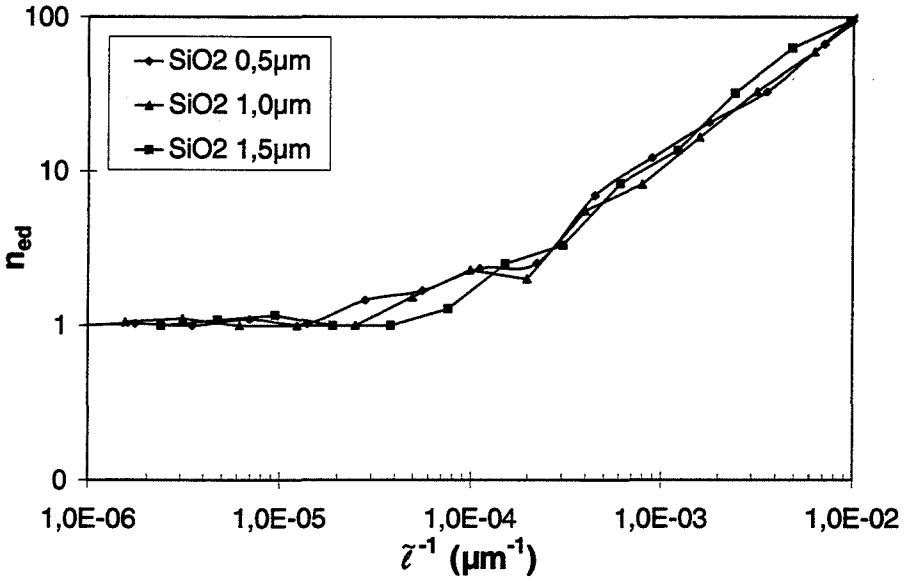


Figure 1.4.6 : nombre moyen d'événements de diffusion avant la détection du photon déterminé par la méthode de Monte Carlo

On constate que pour des valeurs $\tilde{\ell}^{-1}$ égales à environ 10^{-4} µm^{-1} le nombre d'événements de diffusion avant la détection est déjà nettement supérieur à 1. On remarque aussi que, dans cette gamme de $\tilde{\ell}^{-1}$, le nombre d'événements de diffusion augmente exponentiellement avec $\tilde{\ell}^{-1}$. Ces deux observations nous permettent de conclure que l'intensité rétrodiffusée mesurée ne peut pas être décrite dans notre cas par les théories de la rétrodiffusion simple ou double : la fraction volumique est suffisamment élevée pour que des événements de diffusion avec un ordre plus élevé que 2 soient considérés.

Cependant, en supposant que les résultats expérimentaux puissent être extrapolés à l'aide d'une loi de puissance sur des valeurs plus petites de $\tilde{\ell}^{-1}$, on obtient un assez bon accord entre mesures et calculs. Pour vérifier ceci, il est toutefois nécessaire de réaliser des mesures à très faible fraction volumique. Ces mesures devraient être effectuées dans un récipient d'une hauteur importante afin de réduire au mieux l'effet des réflexions sur son fond.

Nous n'avons pas fait de telles mesures car elles n'ont pas d'intérêt pratique : il existe d'autres méthodes comme la turbidité spectrale et la granulométrie de diffraction qui sont mieux adaptées aux mesures à très faible fraction volumique.

La figure 1.4.7 représente les courbes calculées pour les silices 0,5 µm à l'aide de l'équation 1.81 en faisant varier le paramètre L. La courbe calculée pour $L = L_{exp}$ correspond à la distance entre le capteur et le fond du récipient lors de l'étude expérimentale.

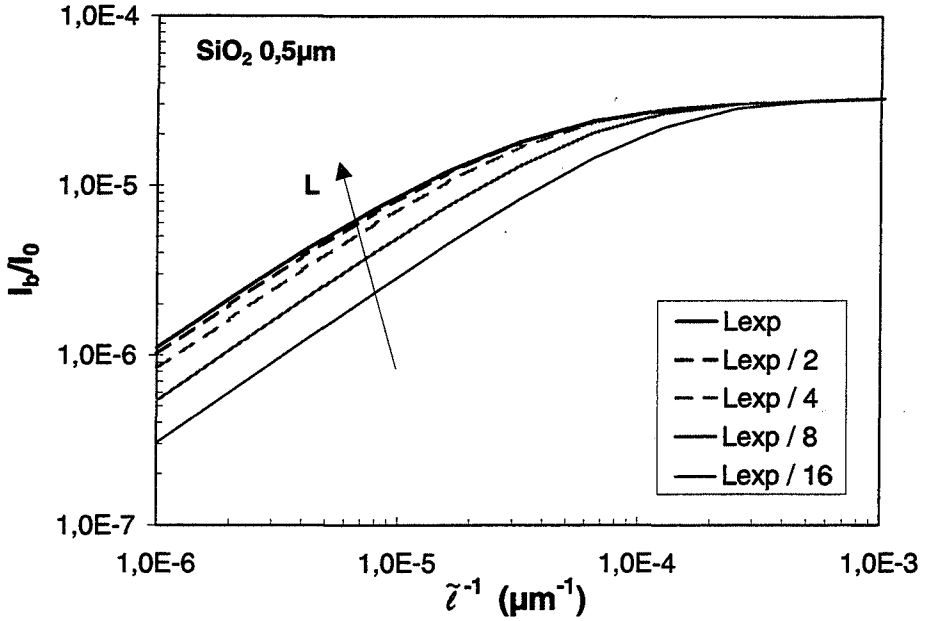


Figure 1.4.7 : influence du paramètre L sur l'intensité rétrodiffusée calculée à l'aide de l'équation 1.81

On constate que, même pour de très petites valeurs de $\tilde{\ell}^{-1}$ (faibles fractions volumiques), il faut réduire L considérablement pour observer une diminution de l'intensité rétrodiffusée calculée. L'indépendance de I_b/I_0 vis-à-vis de L est donc bien respectée dans le cadre de notre étude expérimentale.

1.4.2 Application de l'approximation de diffusion

Dans le chapitre 1.2.2 (voir calcul détaillé dans l'annexe 1) nous avons présenté la solution de l'approximation de diffusion (1.33) déduite par Ishimaru [6,12] pour le cas d'un faisceau collimaté traversant un milieu turbide confiné. Nous avons appliqué cette solution aux mesures de rétrodiffusion avec l'installation montrée dans le chapitre 1.3. Les principales différences par rapport au cas considéré par Ishimaru sont :

- les mesures sont effectuées en rétrodiffusion ; le détecteur est donc situé à z = 0
- le milieu turbide est semi-infini
- le faisceau incident est cylindrique avec une distribution d'intensité constante sur son rayon W
- les particules n'absorbent pas la lumière

Dans un premier temps, on néglige, conformément à la modélisation de la rétrodiffusion simple, les détails géométriques de la fibre optique : on suppose que le détecteur et la source sont situés au même endroit et possèdent la même surface "active" πW^2. Le détecteur situé à $z = 0$ (voir figure 1.2.12) ne recueille que le flux diffusé. A partir de (1.34) on obtient :

$$F(r) = \frac{5}{2}\pi\Omega^2 U_d(r) \qquad \text{pour } z = 0 \tag{1.82}$$

Contrairement à la source utilisée par Ishimaru, la distribution radiale de l'intensité du faisceau émis par la fibre optique multibrins utilisée dans notre cas, peut être approchée

simplement en supposant que l'intensité est constante sur toute la surface πW^2. A l'extérieur de cette surface elle est égale à zéro. En appliquant ceci et sachant que les particules utilisées lors de la présente étude n'absorbent pas la lumière dans la gamme de longueurs d'ondes étudiée, on obtient une relation pour l'intensité moyenne diffusée U_d (voir aussi les équations A40-A42 dans l'annexe 1) :

$$U_d(r) = \int_0^\infty \frac{W}{\lambda^2} J_0(\lambda r)\left[\frac{C_1 \cdot B(\lambda)}{4\pi h} + \frac{C_0 \cdot A(\lambda)}{2}\right] J_1(W\lambda)\lambda d\lambda \qquad (1.83)$$

Il faut tenir compte du fait que le flux diffusé (équation 1.82) dépend de la distance radiale r. Nous cherchons alors le flux total moyen F_m qui traverse la surface πW^2 du détecteur. On le trouve en intégrant l'équation 1.82 sur la surface du détecteur et en divisant par πW^2 :

$$F_m = \frac{2\pi}{\pi W^2} \int_0^W F(r) r\, dr \qquad (1.84)$$

En introduisant les équations 1.82 et 1.83 dans l'équation 1.84, il s'ensuit :

$$F_m = 5\pi\Omega^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(\lambda W)}{\lambda^2}\left[\frac{C_1 \cdot B(\lambda)}{4\pi h} + \frac{C_0 \cdot A(\lambda)}{2}\right] d\lambda \qquad (1.85)$$

où J_1 est fonction de Bessel de d'ordre 1 et du première espèce
$A(\lambda)$, $B(\lambda)$, C_0 et C_1 : voir annexe 2

Pour comparer avec les résultats expérimentaux, il convient de normaliser l'expression (1.85) en la divisant par le flux incident F_0. Comme les brins émetteurs et les brins récepteurs de la fibre optique possèdent la même surface et le même angle d'acceptance, le flux moyen normalisé est égal à l'intensité rétrodiffusée normalisée :

$$\frac{F_m}{F_0} = \frac{I_b}{I_0} \qquad (1.86)$$

Il est possible de simplifier considérablement l'équation 1.85 en tenant compte du fait que dans l'étude expérimentale la distance L entre la fibre optique et le fond du récipient est si élevée que I_b/I_0 ne dépend plus de L. On peut donc considérer qu'il s'agit d'un milieu semi-infini. Ceci est équivalent à la détermination de la limite de (1.85) pour $d \to \infty$. Il s'ensuit avec (1.86) :

$$\frac{I_b}{I_0} = \frac{15}{4}\Omega^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(\lambda W)}{\lambda^2}\left[\frac{\lambda N\sigma_{sca}}{\lambda + 1{,}5N\sigma_{sca}(1-\bar{\mu})}\left(\frac{N\sigma_{sca}(1-\bar{\mu}) - \bar{\mu}\lambda}{N\sigma_{sca} + \lambda}\right)\right] d\lambda \qquad (1.87)$$

En introduisant le libre parcours moyen et le libre parcours moyen de transport (équations 1.35 et 1.36) :

$$\frac{I_b}{I_0} = \frac{15}{4}\Omega^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(\lambda W)}{\lambda^2} \frac{\lambda \tilde{\ell}^{-1}}{\lambda + \frac{3}{2}\tilde{\ell}^{*-1}} \frac{\tilde{\ell}^{*-1} - \bar{\mu}\lambda}{\tilde{\ell}^{-1} + \lambda} d\lambda \qquad (1.88)$$

L'intégrale (1.88) peut se mettre sous une forme adimensionnée :

$$\frac{I_b}{I_0} = \frac{15}{4}\Omega^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(u)}{u^2} \frac{D_F u}{u + \frac{3}{2} D_F(1-\bar{\mu})} \frac{D_F(1-\bar{\mu}) - u\bar{\mu}}{D_F + u} du \qquad (1.89)$$

avec : $D_F = \tilde{\ell}^{-1} W$

Pour de grandes valeurs de $\tilde{\ell}^{-1}$, la valeur du membre de droite de l'équation 1.89 tend vers une limite de $1{,}25 \cdot \Omega^2$ ne dépendant que de l'angle d'acceptance de la fibre optique.
L'évaluation de l'intégrale (1.89) a été effectuée à l'aide du logiciel ROMRETRO.PAS.

Sur la figure 1.4.8 a, on compare les résultats expérimentaux pour des produits ayant un petit facteur d'anisotropie (Al_2O_3 1 µm, TiO_2) aux résultats des calculs obtenus en appliquant l'équation 1.89. Sur la figure 1.4.8 b on compare mesures et calculs pour des produits ayant un grand $\bar{\mu}$ (par exemple SiO_2 0,5 µm, 1,0 µm et 1,5 µm). Sur cette figure, nous avons également tracé l'approximation de diffusion avec la correction de van de Hulst [4]. Applicable quand $\bar{\mu}$ est très élevé, celle-ci consiste à remplacer $N\sigma_{sca}$ et $\bar{\mu}$ par $N\sigma_{sca}(1-\bar{\mu}^2)$ et $\bar{\mu}/(1+\bar{\mu})$ respectivement.

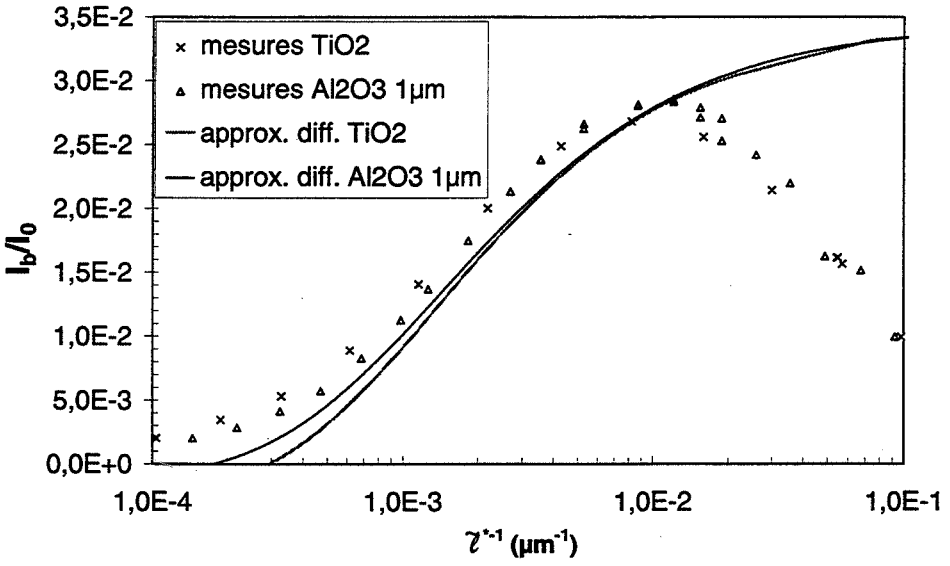


Figure 1.4.8 a : comparaison entre les mesures et les calculs avec l'approximation de diffusion pour des matériaux à faible facteur d'anisotropie

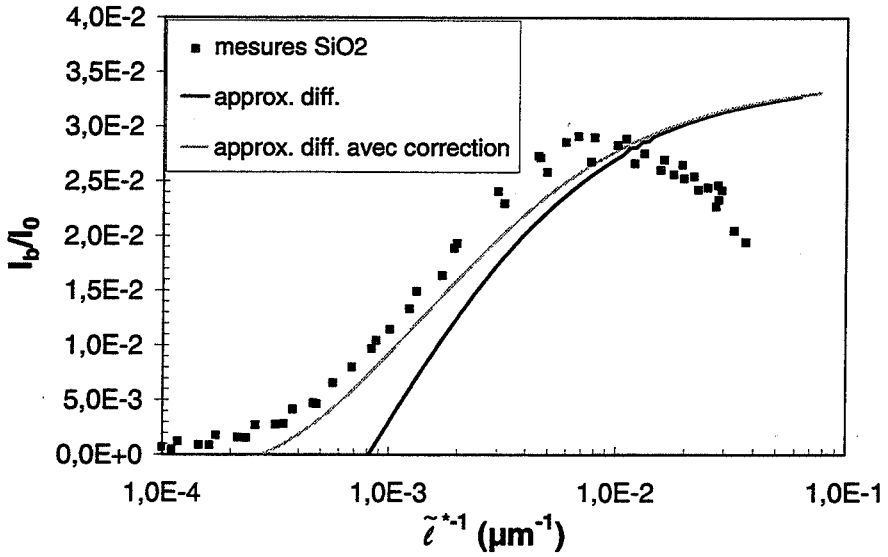


Figure 1.4.8 b : comparaison entre les mesures et les calculs pour des matériaux à grand facteur d'anisotropie

L'examen des deux figures, montre que l'approximation de diffusion n'est pas applicable pour de petites valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$. Cela n'est pas étonnant, car l'hypothèse principale de cette approximation est que la diffusion doit être isotrope suite à une forte diffusion multiple.

On constate sur la figure 1.4.8 a que l'accord entre résultats expérimentaux est bon pour $5\cdot10^{-4}\,\mu m^{-1} < \tilde{\ell}^{*-1} < 10^{-2}\,\mu m^{-1}$. Cependant, il existe un décalage entre mesures et calculs : les valeurs de I_b/I_0 calculées sont environ 15-20 % plus petites que celles mesurées. Pour le cas des particules avec une valeur de $\bar{\mu}$ élevée (figure 1.4.8 b), l'accord entre les calculs effectués à l'aide de l'équation 1.89 et les mesures est médiocre. Le résultat est nettement amélioré quand on utilise la correction de Van de Hulst, mais le décalage de 15 - 20 % persiste. Ce phénomène sera discuté dans la suite de ce texte.

On constate sur les deux figures que l'équation 1.89 ne décrit pas la partie décroissante des courbes expérimentales quand $\tilde{\ell}^{*-1}$ est élevé. Ceci est dû au fait que les détails géométriques du détecteur ont été négligés : comme on l'a fait remarquer dans le chapitre 1.3, il faut tenir compte de la séparation entre brins émetteurs et récepteurs quand $\tilde{\ell}^{*}$ est de l'ordre de grandeur du diamètre d_f des brins. Par conséquent, nous avons modifié notre modèle en considérant d'abord deux brins séparés de d_{ij}, le brin i émettant la lumière et l'autre (indice j) recevant la lumière rétrodiffusée. En appliquant les équations 1.82 et 1.83 et en intégrant sur la surface du brin récepteur, on obtient pour l'intensité I_{ij}/I_0 :

$$\frac{I_{ij}}{I_0} = \frac{15}{4\pi}\Omega^2 \int_{\frac{d_{ij}}{W_f}-1}^{\frac{d_{ij}}{W_f}+1} \left[\int_0^{\infty} \frac{J_0(ur)\,J_1(u)D_f}{u+\frac{3}{2}D_f(1-\bar{\mu})} \frac{D_f(1-\bar{\mu})-\bar{\mu}u}{D_f+u}\,du \right] r \arccos\left(\frac{r^2+\left(\frac{d_{ij}}{W_f}\right)^2-1}{2r\frac{d_{ij}}{W_f}} \right) dr$$

avec : $D_f = \tilde{\ell}^{-1} W_f$
$W_f = d_f/2$ (1.90)

Considérons ensuite un brin émetteur donné, situé à une position quelconque loin du bord de la fibre optique. La contribution I_{bi} / I_0 de ce brin de référence à l'intensité rétrodiffusée totale est donnée par la somme des I_{ij} reçues par les brins récepteurs distants de d_{ij} du brin de référence.

$$\frac{I_{bi}}{I_0} = \sum_{j=1}^{n} \frac{I_{ij}}{I_0} \tag{1.91}$$

L'indice j représente les brins récepteurs dans le voisinage du brin de référence situés à une distance inférieure à la distance moyenne d'un brin donné du bord de la fibre optique. L'équation 1.91 est représentative de la situation réelle quand l'intensité rétrodiffusée reçue par un brin de référence provient principalement des brins émetteurs dans son voisinage. Dans ce cas, les effets de bord (cas des brins situés près du bord de la fibre optique) n'interviennent pas.

Sachant que la fibre optique est composée de N_e brins émetteurs on obtient finalement pour l'intensité rétrodiffusée normalisée :

$$\frac{I_b}{I_0} = N_e \frac{I_{bi}}{I_0} \tag{1.92}$$

La figure 1.4.9 représente la comparaison entre l'intensité rétrodiffusée mesurée et celle calculée à l'aide des équations 1.90 à 1.92. Nous n'avons pas observé de différence entre les calculs relatifs aux divers produits, indiquant que $\tilde{\ell}^{*-1}$ est le paramètre prédominant. Pour cette raison, il n'y a pas de distinction entre les différents produits sur la figure 1.4.9.

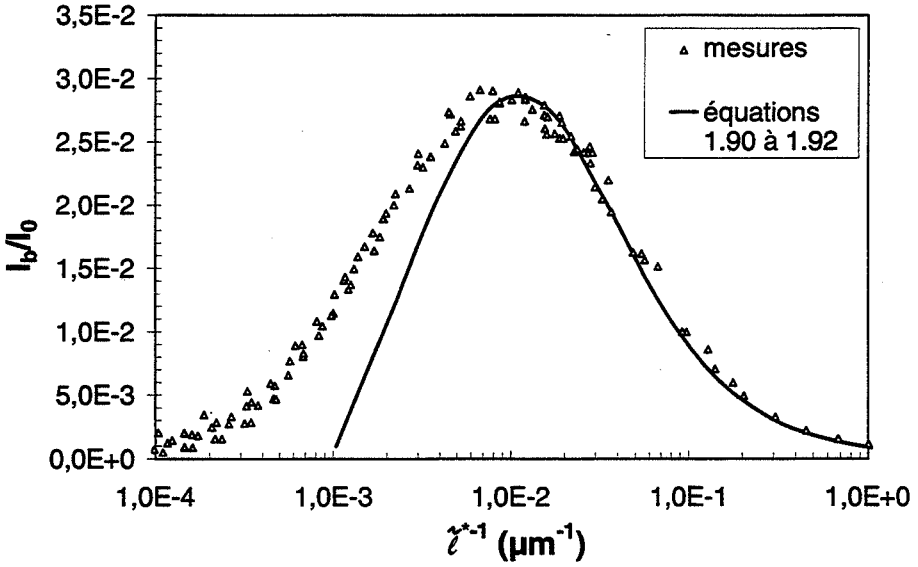


Figure 1.4.9 : comparaison entre les mesures et l'approximation de diffusion calculée suivant les équations 1.90 à 1.92.

On constate un très bon accord entre les mesures et les calculs pour $\tilde{\ell}^{*-1} > 10^{-2}\,\mu m^{-1}$, ce qui correspond à la partie décroissante des courbes expérimentales. En principe, il devrait être possible de décrire aussi la partie croissante des courbes à l'aide des équations 1.90 à 1.92. Cependant, pour des valeurs intermédiaires de $\tilde{\ell}^{*-1}$ les brins situés assez loin du brin de référence contribuent d'une manière non-négligeable à l'intensité rétrodiffusée totale. Pour cette raison, la somme dans l'équation 1.91 doit contenir de nombreux termes de façon à

obtenir une précision suffisante. L'intensité rétrodiffusée totale est ainsi plus complexe à calculer. Elle est alors rigoureusement obtenue en sommant sur les contributions de chaque paire de brin émetteur et de brin récepteur :

$$\frac{I_b}{I_0} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_r} \frac{I_{ij}}{I_0} \qquad (1.93)$$

où i et j correspondent à N_e brins émetteurs et N_r brins récepteurs.
Nous allons tenter d'expliquer le décalage entre les mesures et le calcul issu de l'approximation de diffusion pour la partie croissante des courbes expérimentales. Ce dernier n'existe pas pour la partie décroissante.

Le décalage semble dû à la diffusion simple, qui se superpose à la diffusion multiple. L'approximation de diffusion ne tient compte que de la lumière diffusée de multiples fois et la valeur calculée de I_b/I_0 est donc plus petite que celle mesurée. Pour illustrer cette hypothèse, nous nous servons des schémas suivants (figures 1.4.10 a et b). Sur la figure 1.4.10 a, nous considérons le cas d'un premier événement de diffusion dans une suspension modérément chargée : la particule diffusante est assez éloignée du brin émetteur ($\tilde{\ell}^*$ est grand). Sur la figure 1.4.10 b, nous considérons le cas d'un premier événement de diffusion dans une suspension très chargée ($\tilde{\ell}^*$ est petit).

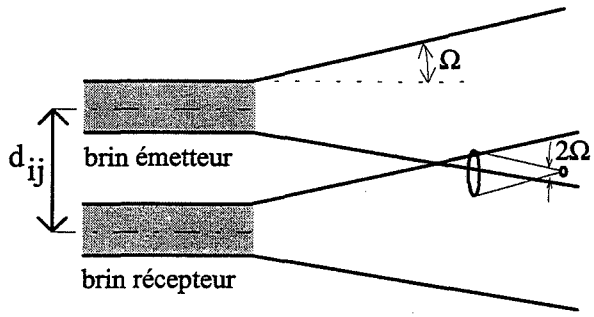


Figure 1.4.10 a : premier événement de diffusion dans une suspension modérément chargée

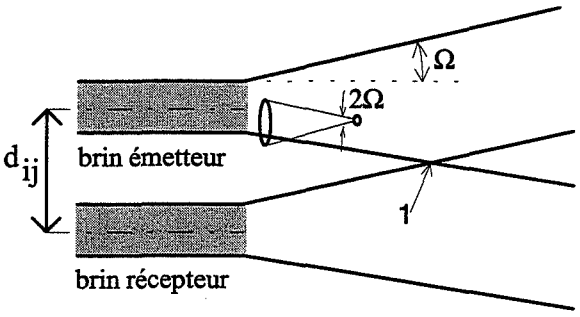


Figure 1.4.10 b : premier événement de diffusion dans une suspension très chargée

Ces deux schémas nous permettent de dire que :
Pour qu'une partie de la lumière provenant de la diffusion simple soit recueillie, la particule doit être située dans le volume d'intersection entre les champs de vision du brin émetteur et du brin récepteur. Une simple considération géométrique nous montre que la distance minimale correspondant au libre parcours moyen de transport minimal (position '1' sur la figure 1.4.10 b) est donnée par :

$$\tilde{\ell}_{\min}{}^* = \frac{d_{ij} - d_f}{2\sin\Omega} \qquad (1.94)$$

Quand la fraction volumique de la suspension est telle que $\tilde{\ell}^* < \tilde{\ell}_{\min}{}^*$, la lumière diffusée recueillie par le brin récepteur ne peut pas provenir d'un seul événement de diffusion (figure 1.4.10 b). Contrairement à ceci, quand $\tilde{\ell}^* > \tilde{\ell}_{\min}{}^*$ la lumière diffusée recueillie par le brin récepteur contient une partie issue de la diffusion simple.

Pour le présent ensemble de mesure, $\tilde{\ell}_{min}^{*}$ s'élève à environ 110 µm ($\tilde{\ell}_{min}^{*-1} \approx 9 \cdot 10^{-3} \mu m^{-1}$). Par conséquent, toute la partie croissante de la courbe expérimentale est affectée par la diffusion simple contrairement à la partie décroissante. C'est uniquement dans cette première partie qu'est observé le décalage entre les mesures et les calculs issus l'approximation de diffusion.

Il existe une méthode pour déterminer la quantité de lumière rétrodiffusée détectée qui provient de la diffusion simple : en envoyant un pulse de lumière polarisée dans une suspension chargées Yoo et Alfano [90] ont observé que la partie de la lumière diffusée de multiples fois est dépolarisée au cours du parcours à travers la suspension. Contrairement à ceci, la lumière diffusée issue de la diffusion simple, dont le parcours est beaucoup plus court, garde sa polarisation. En utilisant donc une source de lumière polarisée et un détecteur qui ne peut recueillir que la lumière ayant une polarisation perpendiculaire à la polarisation initiale, on ne détecte que la lumière diffusée de multiple fois, donc dépolarisée.

Nous n'avons pas tenu compte de deux phénomènes apparaissant à forte fraction volumique dont: la rétrodiffusion cohérente et la corrélation entre les particules diffusantes. L'angle d'acceptance de notre capteur étant assez grand ($\Omega \approx 9{,}5°$ dans l'eau à λ_0 = 632,8 nm), le phénomène de rétrodiffusion cohérente présenté dans le chapitre 1.2.4.2 n'influence pas les mesures (on peut estimer à l'aide de l'équation 1.39 que l'intensité rétrodiffusée contenue dans le pic de rétrodiffusion ne représente qu'environ 1 % de l'intensité totale reçue). La corrélation entre les particules devenant importante lorsque $\Phi > 0{,}2$ et $d_p < \lambda$ [23,24], seules les mesures à très forte fraction volumique pour les suspensions de TiO_2 et les Al_2O_3 1 µm ont été affectées par ce phénomène.

1.4.3 Application de la méthode de Monte Carlo

Le problème auquel nous sommes confrontés est un cas typique où la méthode de Monte Carlo peut apporter une solution. Avec la théorie de Mie, on dispose d'une approche valable pour décrire la diffusion de la lumière par une particule isolée. On connaît les propriétés optiques des particules et toutes les conditions aux limites, c'est-à-dire la géométrie et les propriétés de la source, du détecteur et de l'enceinte de confinement. On est alors capable de modéliser correctement un unique événement de diffusion. Par contre, il est difficile d'exprimer l'interaction entre plusieurs événements de diffusion (diffusion multiple) à l'aide d'équations analytiques exploitables. Contrairement à ceci, il n'est pas nécessaire de décrire cette interaction pour effectuer des simulations de Monte Carlo.

Le but des simulations de Monte Carlo est d'interpréter qualitativement les mesures d'intensité rétrodiffusée. Une fois la simulation validée, cette méthode peut être utilisée pour faciliter la conception d'un nouveau dispositif de mesure.

Dans le chapitre 1.4.3.1, on montrera l'application des méthodes de Witt [74] et de Groenhuis et coll. [79] à notre cas spécifique. On suppose dans ce chapitre que les propriétés optiques d'une population de particules peuvent être représentées par une seule classe de particules ayant un diamètre moyen. L'extension aux suspensions polydisperses sera présentée dans le chapitre 1.4.3.2. Finalement, nous montrerons dans le chapitre 1.4.3.3 des simulations où il est tenu compte de l'inhomogénéité de la fibre optique (séparation des brins émetteurs et récepteurs).

1.4.3.1 Simulations utilisant un diamètre moyen

Nous avons tout d'abord appliqué la méthode de Monte Carlo utilisants les concepts de Witt [74] (calcul de $\tilde{\ell}$, tirage de l_j, premier événement de diffusion forcé, etc. ; équations 1.56-1.62) à notre cas spécifique (géométrie, angle d'ouverture de la fibre, etc.). Dans ce but, nous avons utilisé les hypothèses suivantes :

- La distribution granulométrique peut être décrite par un diamètre moyen.
- On suppose comme Witt [74], Groenhuis et coll. [79] et Bergougnoux et coll. [81] que la distribution angulaire de l'intensité diffusée peut être assimilée à la fonction de phase de Henyey-Greenstein (1.13).
- On considère le photon comme perdu (absorbé) quand il rencontre les bords ou le fond du récipient ou quand la collision se déroule derrière la fibre optique ($z < 0$ voir figure 1.4.11 ci-dessous).
- On suppose que les particules n'absorbent pas la lumière.
- On ne tient compte que de la réflexion sur la fibre optique, en utilisant le coefficient de réflexion de Fresnel [91].
- On suppose que l'extrémité de la fibre optique est constituée d'une surface homogène servant à la fois à l'émission et à la réception de la lumière.

On utilise la fonction de phase de Henyey-Greenstein avec le facteur d'anisotropie $\overline{\mu}$, calculé à l'aide de la théorie de Mie (équation 1.11). Nous considérons que cette démarche est plus juste que l'ajustement de la fonction de phase obtenu en faisant varier $\overline{\mu}$ comme effectué par Witt [74] et Groenhuis et coll. [79].

Nous avons également testé la méthode de Groenhuis [79] (évaluation de la probabilité de détection du photon ; équation 1.63). Nous y avons ajouté l'aire $S(r, z)$ traduisant les pertes de lumière quand la particule diffusante est située loin de la fibre ou décalée par rapport à l'axe optique (voir modélisation de la diffusion simple chapitre 1.4.1).

Comme les simulations utilisant les méthodes de Witt [74] et Groenhuis [79] ont donné les mêmes résultats, nous avons adopté une méthode basée sur ces deux concepts : nous avons effectué toutes les simulations avec un premier événement de diffusion imposé et nous avons évalué après chaque collision la probabilité que le photon soit détecté. Cette démarche a considérablement réduit le temps de calcul. La méthode utilisée est schématiquement montrée sur la figure 1.4.11.

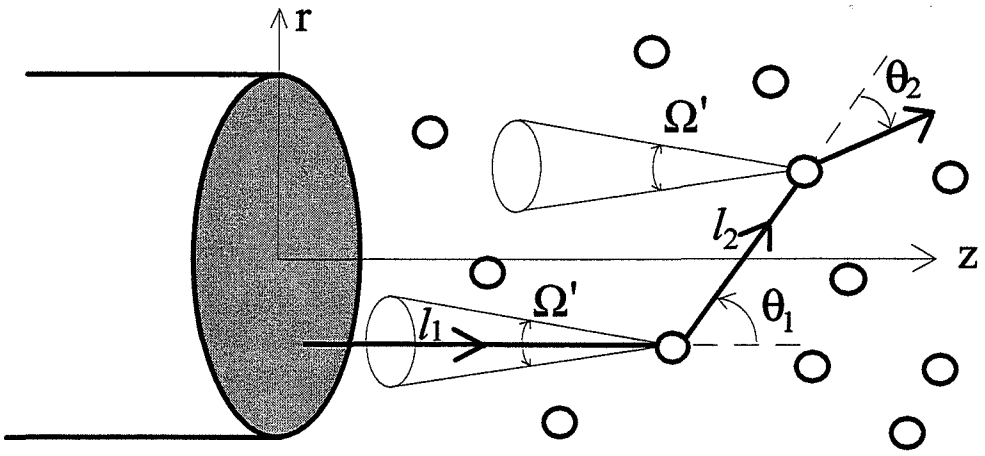


Figure 1.4.11 : modèle de diffusion multiple pour les simulations de Monte Carlo

L'intensité rétrodiffusée est finalement calculée suivant :

$$\frac{I_b}{I_0} = \frac{1}{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{\infty} W_{pk} \frac{p(\cos\theta_{0,kj})}{4\pi} S(r_{kj}, z_{kj}) \Omega' e^{-N\sigma_{sca} z_{kj}} \qquad (1.95)$$

Le nombre N_p de photons envoyés a été adapté à la fraction volumique pour laquelle la simulation a été effectuée. Ceci est possible car plus Φ est élevé plus le photon subit des collisions. Comme on évalue après chaque collision l'intensité rétrodiffusée (équation 1.63), on peut se contenter d'envoyer beaucoup moins de photons à forte qu'à faible fraction volumique pour obtenir un résultat fiable. Ainsi, nous avons pu diminuer N_p de 50000 à faible fraction volumique à 5000 à forte fraction volumique.

Le déroulement de la simulation est résumée selon le schéma (figure 1.4.12).

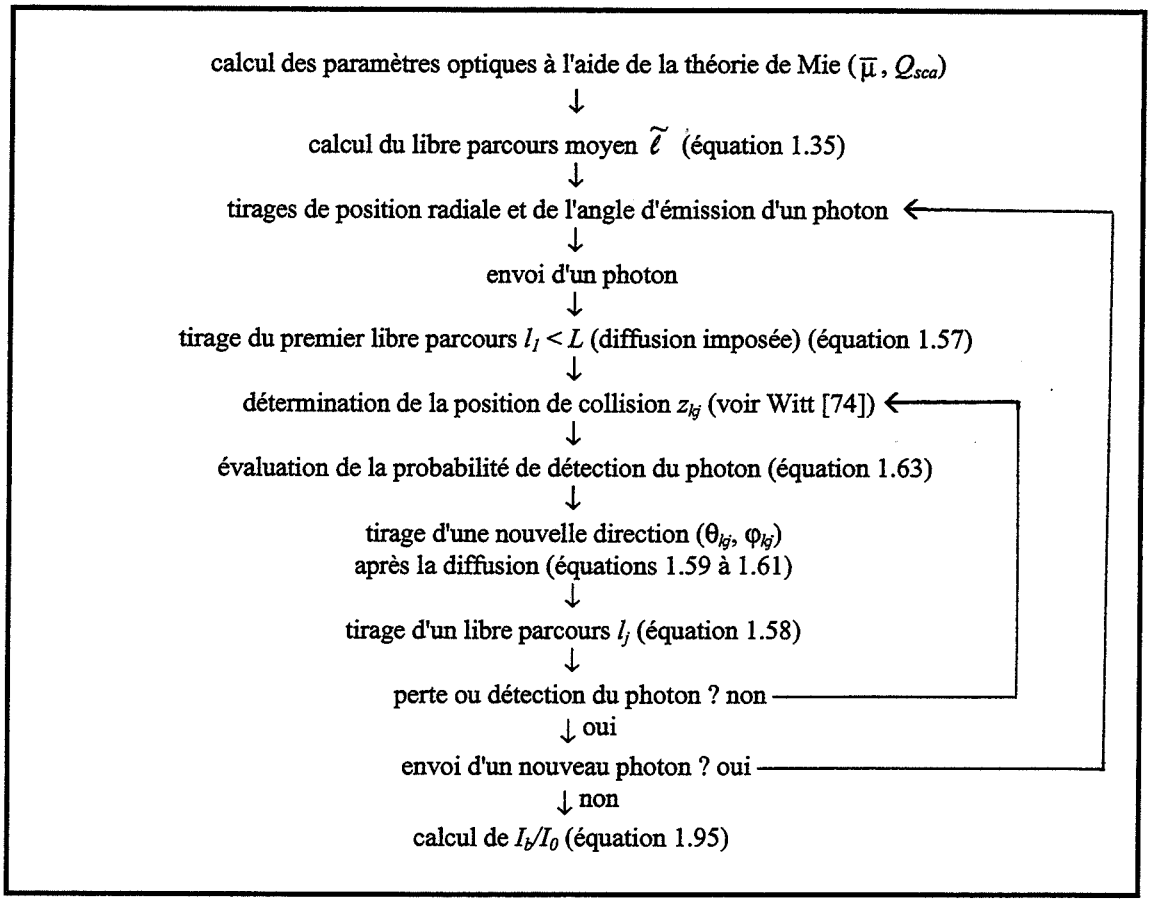


Figure 1.4.12 : schéma des simulations avec un diamètre moyen

1.4.3.2 Extension à des suspensions polydisperses

Les raisons pour lesquelles nous avons introduit la polydispersité des suspensions dans le modèle sont les suivantes :

Tout d'abord, les propriétés de diffusion d'une population de particules ne peuvent être représentées par une seule classe de particules ayant un diamètre moyen que si la distribution granulométrique est étroite. Pour effectuer des simulations avec des suspensions ayant une distribution granulométrique large ou bimodale, il faut introduire la notion de polydispersité dans le modèle.

La deuxième raison est un peu plus complexe : sachant que la fonction de phase de Henyey et Greenstein n'est applicable que pour un faible degré d'anisotropie de la diffusion, il est fait appel à la fonction de phase de Mie (équation 1.19) applicable plus généralement. Cependant, cette dernière montre une forte variation avec le diamètre. En conséquence, il se peut qu'elle ne représente guère la situation réelle quand on la calcule uniquement pour un diamètre moyen. Introduire une distribution granulométrique peut permettre de résoudre ce problème. Nous avons utilisé dans ce but une distribution discrétisée en N_{cl} classes de particules. Pour chaque classe i, nous avons ensuite déterminé une fonction de phase de Mie moyennée $p(\cos\theta)_i$ sur l'intervalle $[d_{pi}, d_{pi+1}]$.

Nous avons adopté la méthode de Bergougnoux et coll. [81] pour le tirage au sort de la classe des particules rencontrées par le photon (équation 1.67). Mais contrairement à ces auteurs,

nous considérons que le libre parcours moyen entre les collisions ne dépend pas de la classe de particules rencontrées. Pour cette raison, nous utilisons le libre parcours moyen total $\tilde{\ell}_t$ pour simuler le libre parcours l_j avant la collision. $\tilde{\ell}_t$ est calculé en appliquant la propriété d'additivité des libres parcours moyens $\tilde{\ell}_i$:

$$\frac{1}{\tilde{\ell}_t} = \sum_{i=1}^{N_{cl}} \frac{1}{\tilde{\ell}_i} \tag{1.96}$$

Les étapes successives de la simulation réalisée sont présentées sur la figure 1.4.13.

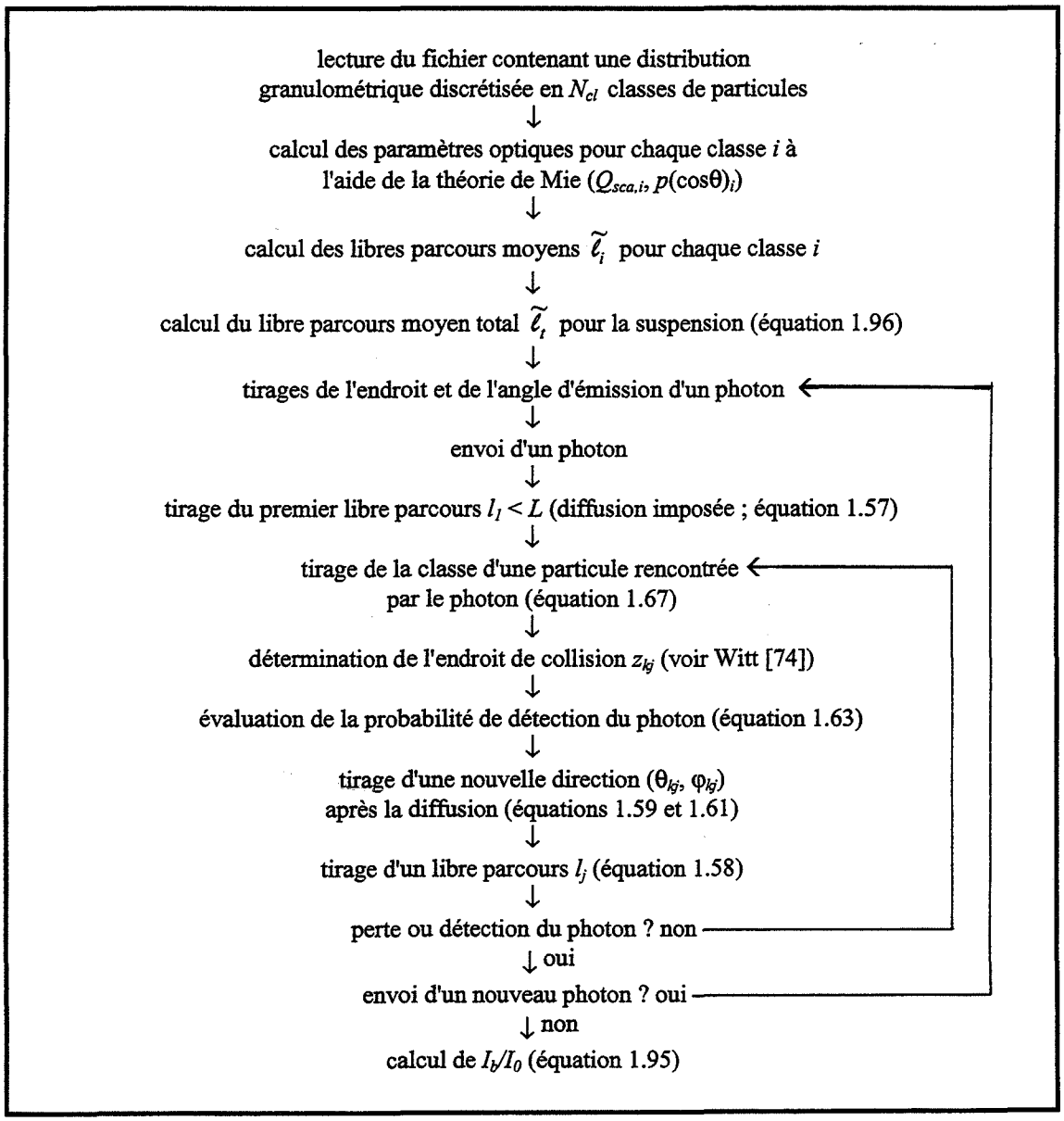
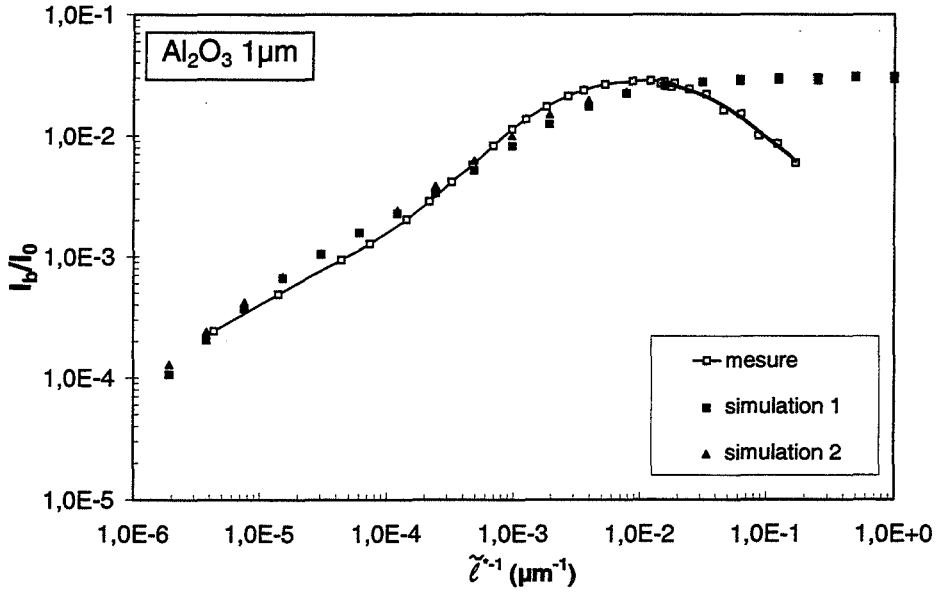


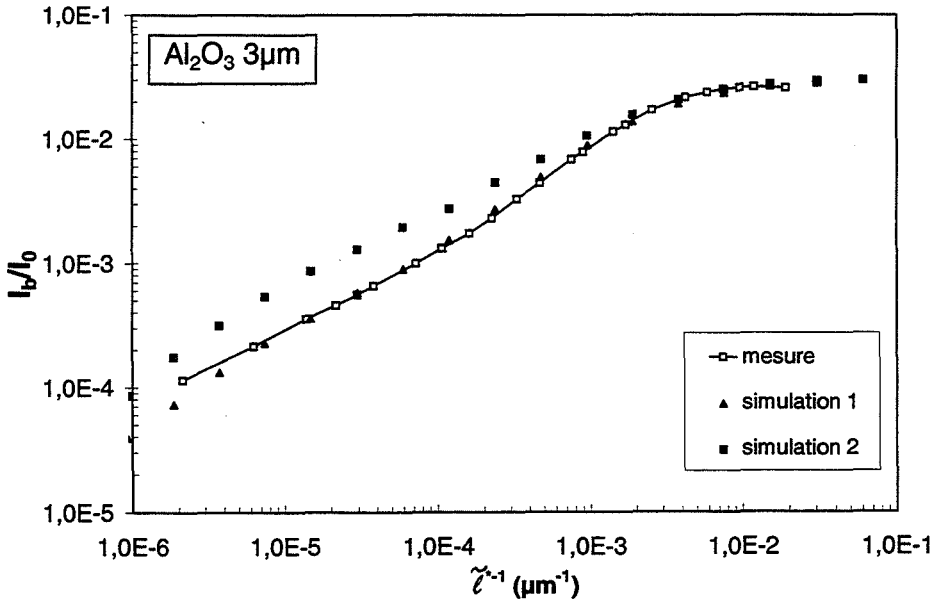
Figure 1.4.13 : schéma des simulations avec la notion de polydispersité introduite dans le modèle

1.4.3.3 Comparaison entre simulations et mesures

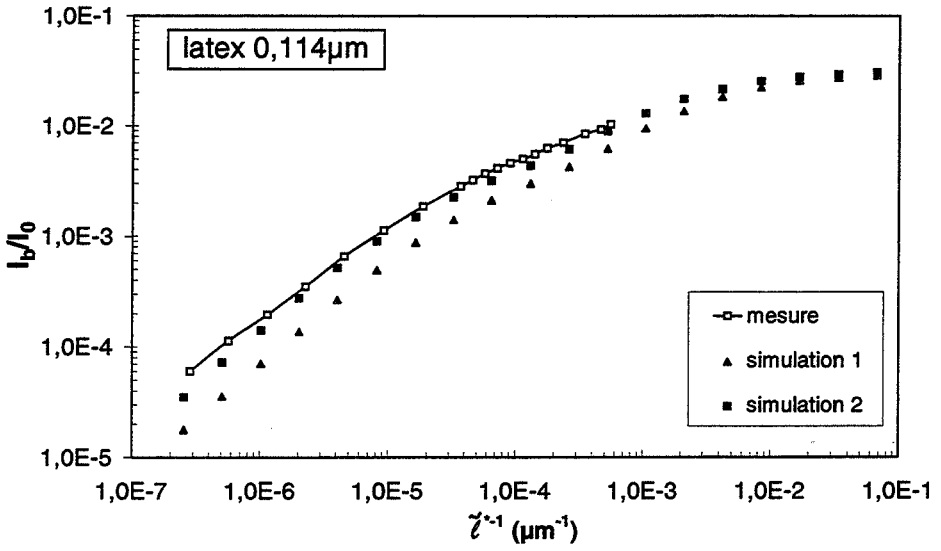
Dans la suite de ce texte, on dénommera une simulation utilisant un diamètre moyen "simulation 1" et celle utilisant une distribution granulométrique "simulation 2" Les logiciels utilisés programmés en TURBO PASCAL 7.1 s'appellent UNI_HG2.PAS et MCMIEDS1.PAS.

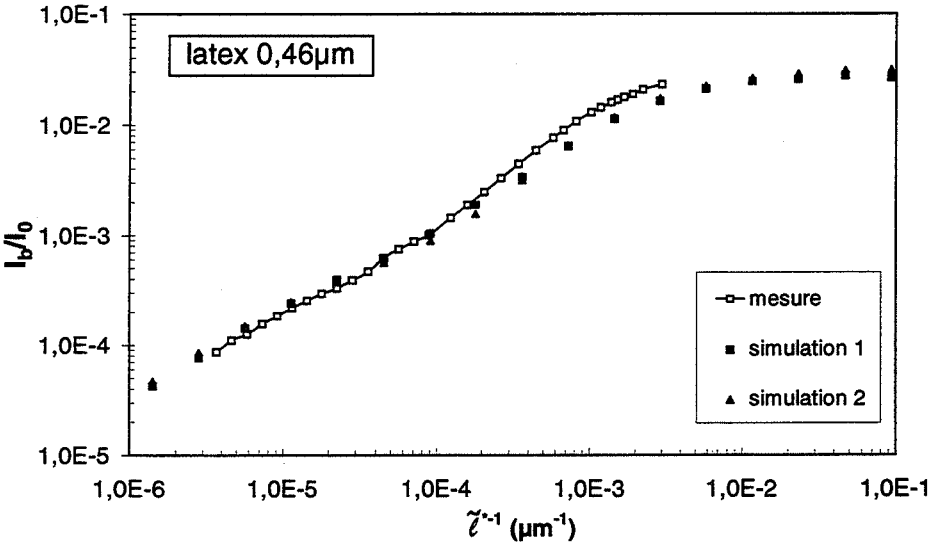
Les figures 1.4.14 a et b représentent les résultats des simulations et des mesures effectuées sur les alumines. Ceux relatifs aux latex de polystyrène sont présentés sur les figures 1.4.15 a, b, et c et ceux pour les silices 0,5 µm 1,0 µm et 1,5 µm sur les figures 1.4.16 a, b et c.

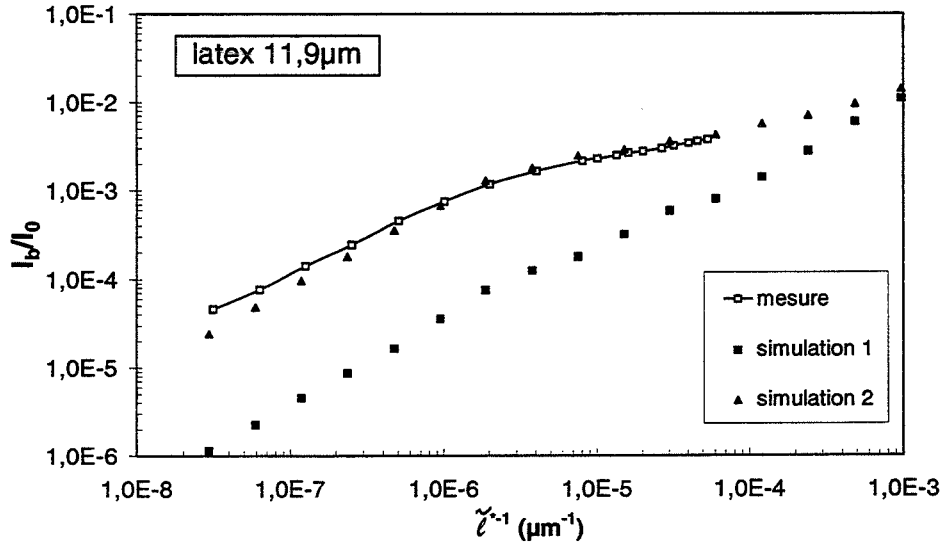




Figures 1.4.14 a, b : comparaison entre les mesures et les simulations de Monte Carlo pour les suspensions d'alumine α







Figures 1.4.15 a, b, c : comparaison entre les mesures et les simulations de Monte Carlo pour les suspensions de latex de polystyrène

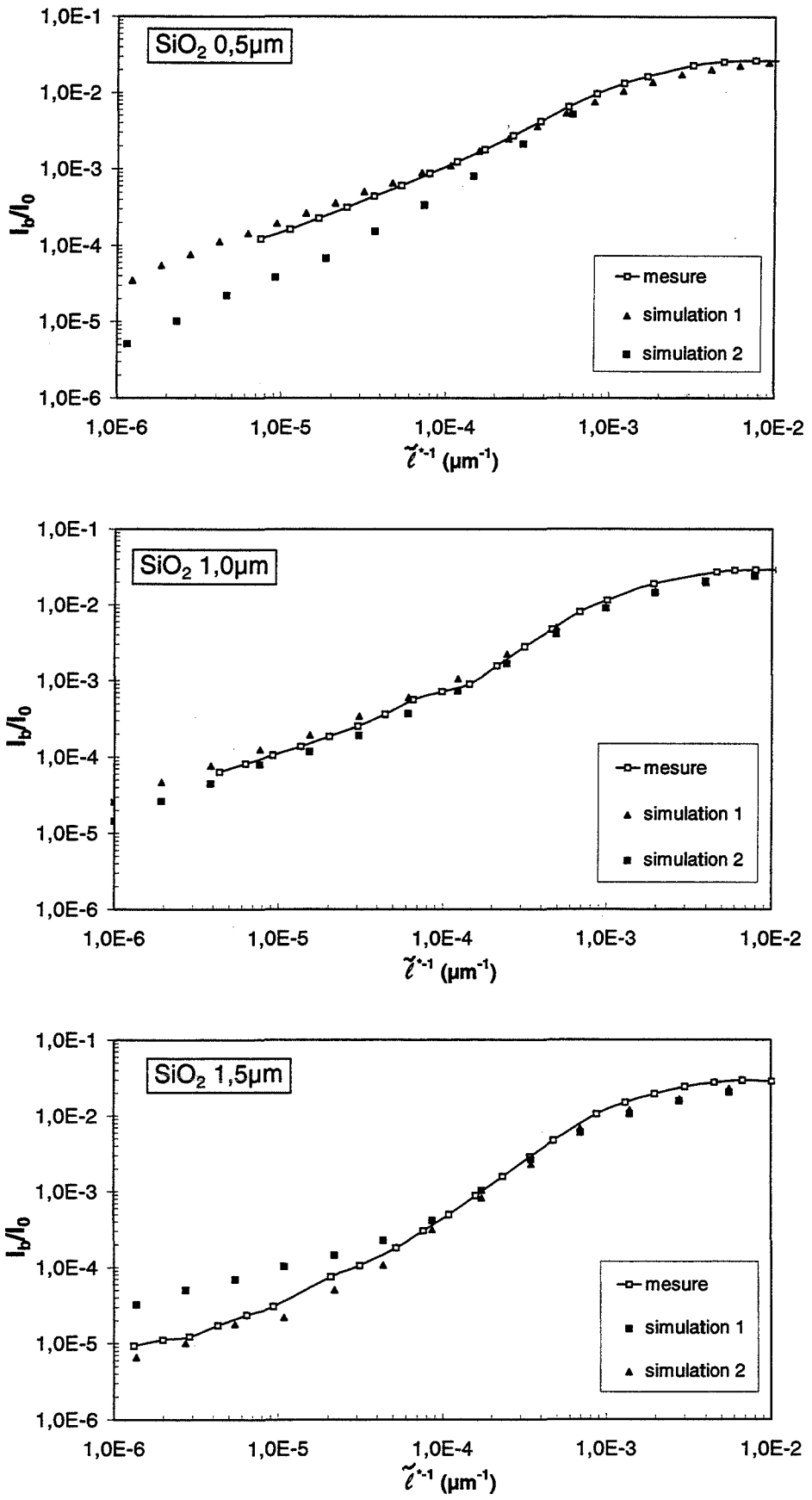


Figure 1.4.16 : comparaison entre les mesures et les simulations de Monte Carlo pour les suspensions de SiO_2 0,5 µm, 1,0 µm et 1,5 µm

L'examen des figures révèle quelques points communs : les deux simulations donnent quasiment le même résultat quand $\tilde{\ell}^{*-1} > 10^{-3}\,\mu m^{-1}$. Cependant, pour $\tilde{\ell}^{*-1} < 10^{-4}\,\mu m^{-1}$ le choix de la méthode semble être très important (les valeurs de I_b/I_0 à $\tilde{\ell}^{*-1}$ constant peuvent différer d'un facteur 10). On observe également, que la diminution de I_b/I_0 avec $\tilde{\ell}^{*-1}$ pour $\tilde{\ell}^{*-1} > 10^{-2}\,\mu m^{-1}$ n'est pas retrouvée par la simulation. Ceci n'est pas étonnant car nous n'avons pas tenu compte de la séparation spatiale entre les brins émetteurs et récepteurs de la fibre optique.

Examinons plus en détail l'accord entre les mesures et les simulations. Les résultats des comparaisons sont résumés dans le tableau 1.4.1 dans lequel nous avons présenté les produits examinés dans l'ordre croissant du facteur d'anisotropie $\bar{\mu}$:

produit	facteur d'anisotropie	diamètre moyen en nombre (µm)	l'accord entre les mesures et la simulation 1	l'accord entre les mesures et la simulation 2
latex 0,114 µm	0,104	0,114	mauvais	bon
Al_2O_3 1 µm	0,279	0,21	bon	bon
Al_2O_3 3 µm	0,784	1,78	bon	mauvais
latex 0,46 µm	0,791	0,46	bon	bon
SiO_2 0,5 µm	0,834	0,52	bon	mauvais
SiO_2 1,0 µm	0,922	0,85	bon	bon
latex 11,9 µm	0,941	11,9	mauvais	bon
SiO_2 1,5 µm	0,964	1,45	mauvais	bon

Tableau 1.4.1 : comparaison entre mesures et simulations

On constate que les simulations utilisant la fonction de phase de Henyey et Greenstein (simulation 1) donnent des résultats satisfaisants sur toute la gamme de fractions volumiques correspondant à $\tilde{\ell}^{*-1} < 10^{-2}\,\mu m^{-1}$ quand les particules possèdent un facteur d'anisotropie assez petit (à l'exception des latex de polystyrène 0,114 µm). Par contre, pour les produits ayant un $\bar{\mu}$ extrêmement élevé (latex 11,9 µm et SiO_2 1,5 µm) les résultats de la simulation diffèrent considérablement des mesures. Ceci est dû au fait que la distribution angulaire d'intensité diffusée est mal représentée par cette fonction de phase quand $\bar{\mu}$ est élevé. Quand l'inverse du libre parcours moyen est grand, la forte diffusion multiple rend la diffusion isotrope d'un point de vue macroscopique. Pour cette raison, la fonction de phase de Henyey et Greenstein peut être appliquée dans le cas de produits ayant un facteur d'anisotropie élevé quand $\tilde{\ell}^{*-1} > 10^{-3}\,\mu m^{-1}$.

Pour améliorer les simulations de type 1 dans le cas d'un produit ayant une valeur de $\bar{\mu}$ élevée, il peut être judicieux d'appliquer la fonction de phase "Delta-Eddington" (équation 1.18). Cette fonction de phase est applicable quand le degré d'anisotropie est élevé et ceci toute en étant moins sensible aux variations de la distribution angulaire de l'intensité diffusée avec le diamètre des particules. Il faut encore remarquer, que nous n'avons pas d'explication à l'heure actuelle pour le mauvais accord entre la simulation 1 et les mesures dans le cas des latex de polystyrène 0,114 µm.

Considérons maintenant les résultats des simulations obtenus avec la fonction de phase de Mie et utilisant une distribution granulométrique (simulation 2). On observe un bon accord pour tous les produits à l'exception des Al_2O_3 3 µm et des SiO_2 0,5 µm. La valeur de $\bar{\mu}$ ne

joue apparemment pas un rôle décisif pour la qualité de l'accord entre les mesures et les simulations. La cause du mauvais accord pour les Al_2O_3 3 µm et les SiO_2 0,5 µm peut être que les distributions granulométriques utilisées pour ces produits sont erronées (mauvais écart-type par exemple).

On peut cependant conclure que la méthode de Monte Carlo représente un outil très performant : dans la plupart des cas examinés, les résultats expérimentaux et les simulations donnent le même résultat sur une gamme de fraction volumique s'étalant sur 4 ordres de grandeur.

1.4.3.4 Simulation de l'influence de l'inhomogénéité de la fibre optique

Nous avons vu que la décroissance de I_b/I_0 pour $\tilde{\ell}^{*-1} > 10^{-2}\,\mu m^{-1}$ n'est pas retrouvée par les simulations car on ne tient pas compte de la séparation spatiale entre les brins émetteurs et récepteurs de la fibre optique. Afin de modéliser ce phénomène, nous avons adopté la démarche suivante : on suppose dans un premier temps que la lumière diffusée sur la section $\pi d_{ij}^2/4$ autour de l'endroit de départ du photon (figure 1.4.10 a) est perdue. La figure 1.4.17 représente les résultats des simulations réalisées à l'aide du logiciel IN1.PAS à pour les Al_2O_3 1 µm :

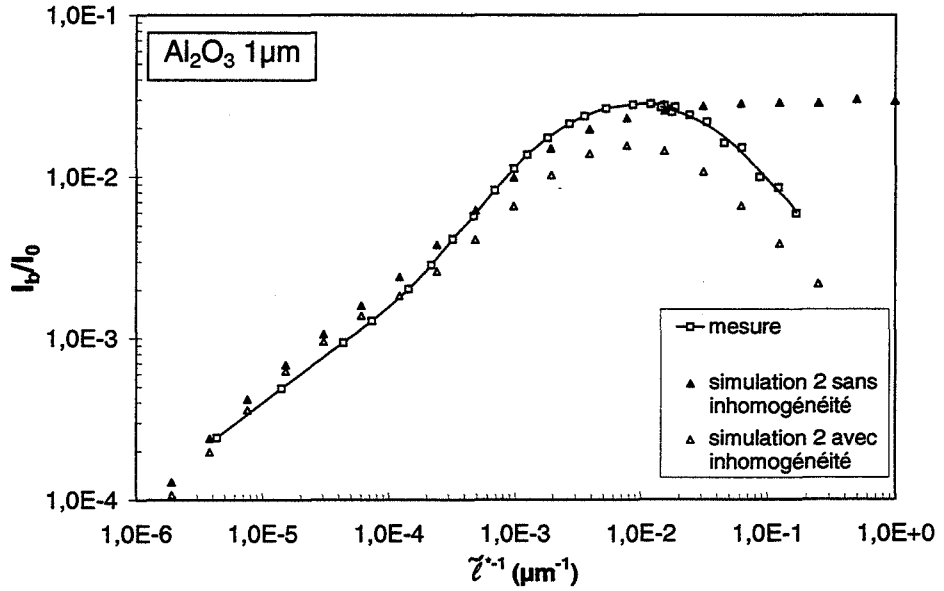


Figure 1.4.17 : comparaison entre mesures et simulations (avec et sans inhomogénéité)

En comparant les résultats expérimentaux et ceux des simulations, on constate que l'effet de la diffusion sur le brin émetteur est surestimé. Ceci est dû au fait qu'un photon arrivant sur la surface de la fibre optique est considéré perdu quand sa distance par rapport à l'endroit de départ est inférieure à d_{ij}. Ceci n'est vrai que si $d_{ij} >> d_f$. Quand d_f est de l'ordre de grandeur de d_{ij}, la contribution des photons arrivant à une distance comprise entre (d_{ij} - $d_f/2$) et d_{ij} n'est pas négligeable. Cependant, cette simulation démontre clairement que la décroissance de I_b/I_0 à partir de $\tilde{\ell}^{*-1} > 10^{-2}\,\mu m^{-1}$ est de nature purement géométrique : l'effet de la corrélation entre particules apparaît à des valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$ beaucoup plus élevées.

1.5 Application de la rétrodiffusion à l'analyse granulométrique

Dans le chapitre 1.5.1 on étudiera les potentialités de la méthode de rétrodiffusion pour l'analyse granulométrique. Les domaines de mesures (gammes de fractions volumiques et tailles de particules) seront spécifiés. On discutera également de la possibilité d'obtenir une distribution granulométrique et d'effectuer des mesures pour des particules absorbantes. Dans le chapitre 1.5.2, on comparera les performances de la méthode de rétrodiffusion à d'autres méthodes d'analyse granulométrique applicables en suspension chargée.

1.5.1 Potentialités de la méthode de rétrodiffusion

La façon la plus simple d'utiliser la sonde de rétrodiffusion pour l'analyse granulométrique consiste à exploiter directement la courbe "universelle" trouvée lors de l'étude expérimentale (figure 1.3.8) en tant que courbe d'étalonnage. La valeur de I_b/I_0 mesurée peut être reliée directement à la valeur de $\tilde{\ell}^{*-1}$, quand la fraction volumique est connue. Si Φ n'est pas connue (par exemple, dans des réactions de précipitation), une deuxième technique de mesure est nécessaire. Pour ce faire, on peut utiliser des mesures de conductivité en exploitant l'effet d'obstruction [92]. On détermine alors Φ avec une précision suffisante quand $\Phi > 10^{-2}$.
Quand l'indice de réfraction est connu, on déduit des valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurées le diamètre moyen des particules à partir de valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$ calculées à l'aide de la théorie de Mie. Nous avons appliqué cette méthode de détermination d'un diamètre moyen pour l'exploitation des mesures obtenues pendant l'agglomération (chapitre 2.3.1.4).
Une méthode plus rigoureuse pour déterminer un diamètre moyen est d'appliquer l'approximation de diffusion. Ceci est réalisable sans difficulté quand $\tilde{\ell}^{*-1} > 10^{-2}\mu m^{-1}$ en utilisant les équations 1.90-1.92. Pour $5\cdot10^{-4}\mu m^{-1} < \tilde{\ell}^{*-1} < 10^{-2}\mu m^{-1}$, une correction de l'approximation de diffusion (équation 1.89) est nécessaire afin de tenir compte de la diffusion simple.
Lors de mesures dans un procédé de fabrication, on peut souvent se contenter de déterminer un diamètre moyen quand la distribution granulométrique n'est pas très large. Cependant, pour d'autres applications, la connaissance de la distribution granulométrique est importante. Il a été montré que la distribution granulométrique peut être déterminée en effectuant de mesures de turbidité spectrale en suspension peu chargée [1] suivies d'une inversion des spectres. Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à la rétrodiffusion en mesurant I_b/I_0 en fonction de la longueur d'onde. Malheureusement, les spectres de $I_b/I_0(\lambda)$ ont montré une très faible variation avec λ. L'inversion de ces spectres est donc difficile, voire impossible. La faible influence de λ est due au fait que contrairement à σ_{sca} et $\bar{\mu}$ qui varient considérablement avec λ, la valeur de $\tilde{\ell}^{*-1} = N\sigma_{sca}(1-\bar{\mu})$ est peu sensible aux variations de λ (les variations de σ_{sca} et $(1-\bar{\mu})$ avec λ se compensent).
Il existe pourtant une autre méthode pour obtenir une distribution granulométrique : l'intensité rétrodiffusée mesurée dépend fortement de la distance d_{ij} entre les brins récepteurs et émetteurs ([21] ; la source est monochromatique). Pour illustrer ceci, nous avons calculé $I_b/I_0(d_{ij})$ à l'aide des équations 1.90-1.92. Les résultats sont montrés sur la figure 1.5.1.

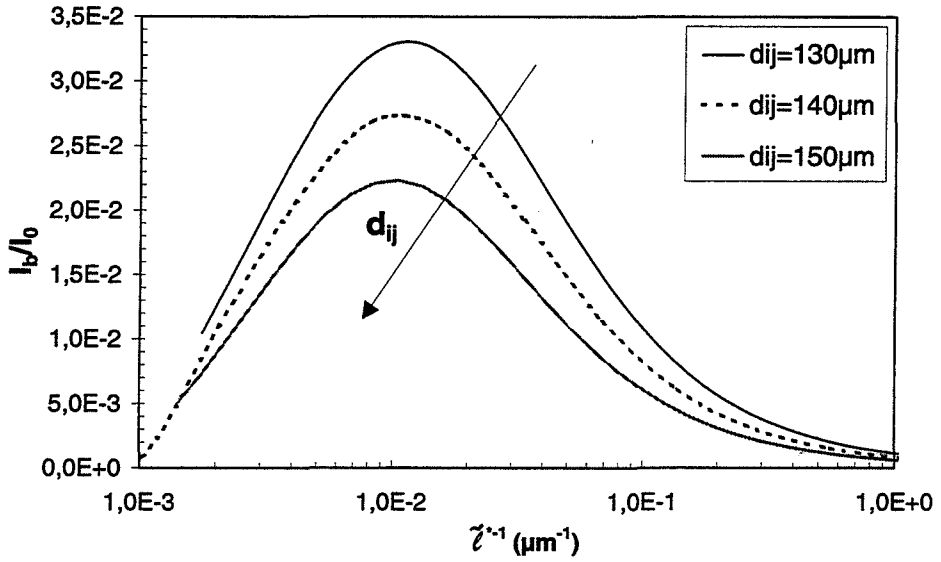


Figure 1.5.1 : calcul de I_b/I_0 à l'aide des équations 1.90 - 1.92

On constate que de I_b/I_0 montre une très forte variation avec d_{ij}. Il devrait donc être possible de trouver une distribution granulométrique en mesurant I_b/I_0 pour plusieurs distances d_{ij} et inversant ensuite la relation $I_b/I_0(d_{ij}, d_p)$.

Considérons maintenant l'étendue de la gamme de mesure de rétrodiffusion :

Nous avons vu dans le chapitre 1.4.1 que la relation entre l'intensité rétrodiffusée et les paramètres du système (N, σ_{sca}, σ_b et L) est compliquée quand la diffusion aux faibles ordres (diffusion simple, double etc.) est prédominante. L'application de la méthode de rétrodiffusion est donc limitée a des suspensions faisant intervenir une forte diffusion multiple. Ce cas correspond à $\tilde{\ell}^{*-1} > 5 \cdot 10^{-4}$ µm^{-1} (tous les résultats expérimentaux peuvent être représentés par le seul paramètre $\tilde{\ell}^{*-1}$). Sur la figure 1.5.2 nous montrons l'étendue du domaine de mesure correspondant à $\tilde{\ell}^{*-1} > 5 \cdot 10^{-4}$ µm^{-1} pour plusieurs produits (alumine, silice et rutile). Il se situe à la droite des courbes.

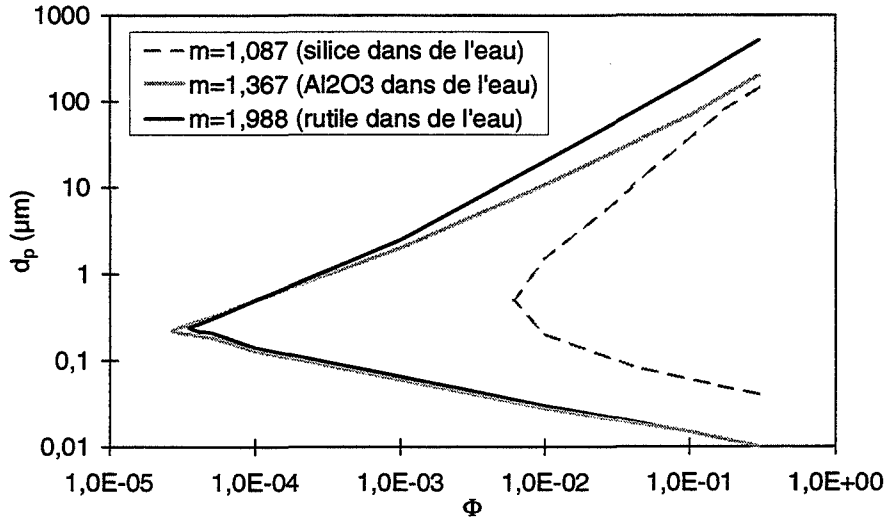


Figure 1.5.2 : étendue du domaine de mesures correspondant à $\tilde{\ell}^{*-1} > 5 \cdot 10^{-4}$ µm^{-1}

Cette figure montre clairement que l'application de la méthode de rétrodiffusion est intéressante quand on veut analyser des suspensions chargées contenant des petites particules. On constate également que l'étendue du domaine de mesures est significativement réduite quand l'indice de réfraction est proche de 1 (cas des silices). Pour des valeurs moyennes de l'indice de réfraction relatif, le domaine de mesure est légèrement réduit dans la gamme des grandes particules comparé au domaine caractérisé par une valeur de m élevée (rutile).

Pour des applications où le domaine de mesure de la rétrodiffusion est restreint, on peut l'utiliser conjointement à la méthode de turbidité spectrale développée au laboratoire par Crawley [1]. Cette sonde détecte des variations du libre parcours moyen (voir description détaillée dans le chapitre 2.3.1.1) et peut être appliquée pour $0{,}01 \leq N\sigma_s L \leq 2$ (c.à.d. $0{,}01 \leq N\sigma_s \leq 2$ cm^{-1} pour un chemin optique choisi habituellement égal à 1 cm). La limite inférieure est donnée par le rapport bruit/signal. La limite supérieure est due à l'apparition du phénomène de diffusion multiple. Nous avons tracé sur les figures 1.5.3 a et b les courbes pour $N\sigma_s \geq 0{,}01$ cm^{-1} et $N\sigma_s \leq 2$ cm^{-1}, c'est-à-dire dans le domaine de mesure de la turbidité spectrale, pour m = 1,087 (figure 1.5.3 a) et m = 1,988 (figure 1.5.3 b). Le domaine de mesure de la turbidité se situe entre les deux courbes continues et celui de la rétrodiffusion à la droite de la courbe en pointillés.

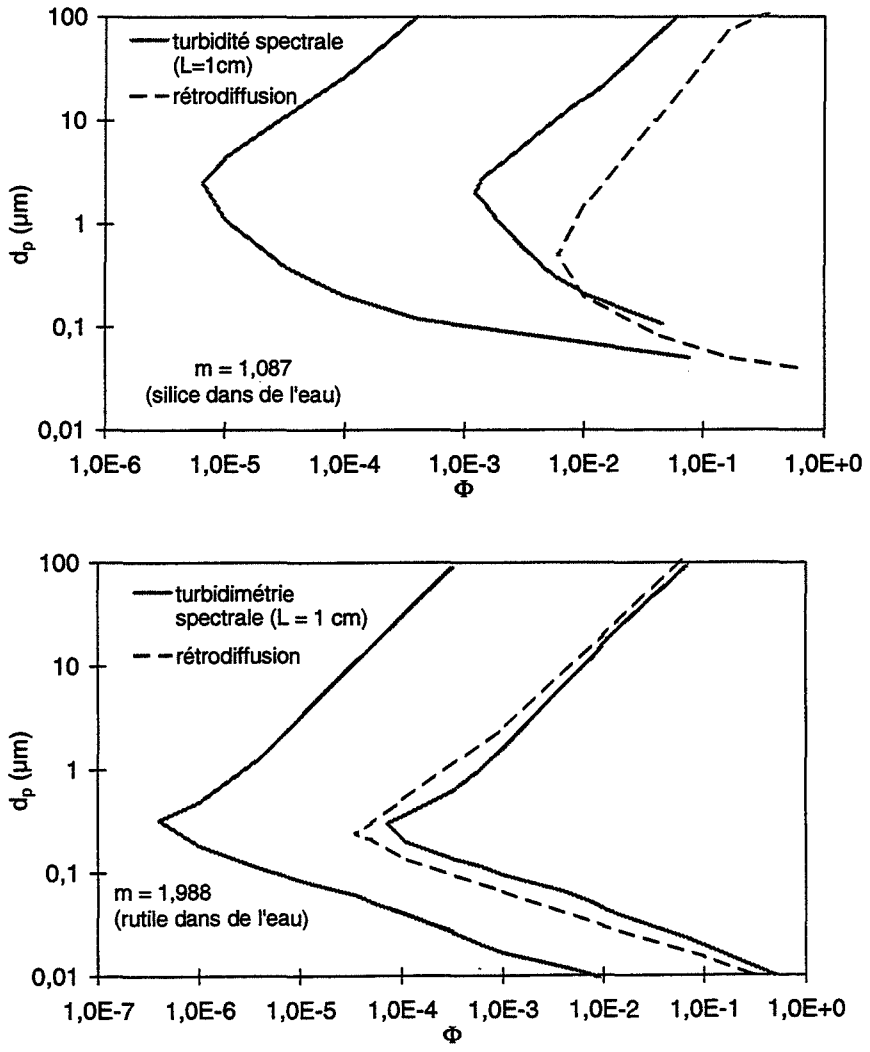


Figure 1.5.3 a et b : comparaison entre les domaines de mesure de la turbidité spectrale et de la rétrodiffusion pour deux indices de réfraction différents

On constate une grande complémentarité des deux méthodes de mesures à une exception près : pour l'indice de réfraction relatif m =1,087 et une fraction volumique d'environ 10^{-2}, on observe un domaine où ni la turbidité ni la rétrodiffusion ne sont applicables. Cependant, cette lacune peut être comblée facilement en diminuant le chemin optique lors des mesures de turbidité à L = 2,5 mm.

Dans la présente étude, nous nous sommes contentés d'examiner le cas de particules non-absorbantes. Il est pourtant possible d'utiliser la méthode de rétrodiffusion pour des suspensions de particules absorbantes. Dans ce cas, la valeur de I_b/I_0 mesurée dépend de $\tilde{\ell}^{*-1} = N\left(\sigma_s\left(1-\overline{\mu}\right)+\sigma_{abs}\right)$ (équation 1.36). La section efficace d'absorption σ_{abs} peut être calculée à l'aide de la théorie de Mie quand l'indice de réfraction complexe est connu.

Dans le chapitre suivant, nous comparerons la méthode de rétrodiffusion à d'autres méthodes d'analyse granulométrique applicable in-situ et pour des suspensions chargées.

1.5.2 Comparaison à d'autres méthodes d'analyse granulométrique

Dans le tableau 1.5.1 nous avons résumé les caractéristiques des méthodes d'analyse granulométrique applicables en-ligne et en suspension chargée présentées dans le chapitre 1.2.4. Nous allons comparer les performances de ces techniques à celles de la méthode de rétrodiffusion.

Parmi les méthodes présentées, la méthode de rétrodiffusion cohérente est sûrement celle qui est la moins adaptée à des mesures de procédé : la gamme de tailles de particules analysables est très limitée et il est difficile d'effectuer des mesures en fonction de l'angle de diffusion. Cette méthode devrait être réservée à des cas très spécifiques au laboratoire. Cependant, toutes les autres méthodes possèdent de considérables potentialités pour des mesures de procédé.

Regardons dans la suite de ce texte les performances des autres méthodes :

Dans la gamme de d_p < 100 nm seule la méthode de DLS est applicable. Elle offre aussi une gamme de fractions volumiques analysables très importante tout en étant basée sur une théorie rigoureuse. Le seul intérêt de la méthode de DWS par rapport à DLS est l'accès à des particules un peu plus grandes. Malheureusement, ces deux techniques sont limitées à des mesures de particules browniennes dans une suspension stagnante. Dans le cadre de mesures de procédé, la suspension est généralement en écoulement (cuve agitée, tuyau etc.) et donc un prélèvement est nécessaire. Néanmoins étant la seule à être applicable pour des très petites particules, la méthode de DLS est incontournable.

La spectroscopie par ultrasons et la spectroscopie électroacoustique sont deux techniques très prometteuses pour la gamme d_p > 100 nm. Cependant, quelques lacunes théoriques au niveau de la description de l'influence de la fraction volumique (en particulier l'incidence de la diffusion multiple dans le cas de la spectroscopie par ultrasons) doivent être comblées car l'utilisation de relations semi-empiriques ne garantit pas la bonne applicabilité pour toutes les suspensions examinées. L'avantage principal de ces méthodes est leur capacité à déterminer aussi le potentiel zêta, paramètre très important dans beaucoup de procédés faisant intervenir des petites particules.

Les méthodes optiques de fluctuations de turbidité et rétrodiffusion statique ont l'avantage de mettre en oeuvre un appareillage moins encombrant et plus simple (réalisable à faible coût) que les méthodes par ultrasons. De plus, l'utilisation de fibres optiques (possible pour les deux méthodes) permet d'effectuer des mesures très locales dans un procédé et dans divers milieux

(milieu toxique, contaminé, à haute température, système gaz-particules etc.). La méthode des fluctuations de turbidité souffre de sa restriction à des mesures sans diffusion multiple. Ceci la rend plus destinée à des tailles de particules supérieures à quelques microns. Comparée aux autres méthodes d'analyse granulométrique, la rétrodiffusion est particulièrement utilisable pour des mesures de procédés. La possibilité d'effectuer des mesures avec des fibres optiques et dans la direction de rétrodiffusion (comme pour DLS et DWS) permet des mesures sans alignement et sans volume de mesure confiné. Cependant, la gamme de tailles de particules et fractions volumiques analysables est assez limitée comparée par exemple aux méthodes par ultrasons (surtout quand m est petit). Comme nous l'avons vu, ce problème peut être résolu en couplant la rétrodiffusion avec la turbidité spectrale.

En résumé, à l'heure actuelle aucune technique d'analyse granulométrique commercialisée n'est applicable en ligne et dans des suspensions chargées sans qu'une dilution soit nécessaire. Il est d'autant plus intéressant de poursuivre le développement d'un capteur basé sur la rétrodiffusion statique (couplage avec la turbidimétrie spectrale, mesures en fonction de r pour obtenir une distribution granulométrique) que cette méthode est particulièrement simple dans son utilisation.

Nom de la méthode	gamme de tailles de particules analysable	gamme de fraction volumique	distribution granulom.	problème spécifique
Rétrodiffusion cohérente	de l'ordre de grandeur de λ	$> 10^{-2}$	?	- mesure de I_b en fonction de l'angle de diffusion est difficile à réaliser
DLS pour suspension chargée	5 nm - 3 µm	< 0,1 avec corrélation transversale < 0,4 avec fibres optiques monomodes	oui	- seulement en milieu stagnant - mesure de T et Φ nécessaire
DWS	0,2 - 6 µm	dépend de d_p (applicable dans le domaine de la validité de l'approximation de diffusion)	non	- seulement en milieu stagnant - mesure de T et Φ nécessaire
Fluctuations de turbidité	1-250 µm (dépend de Φ, applicable seulement pour diffusion simple)	dépend de d_p (applicable seulement pour diffusion simple	non	- variation du chemin optique nécessaire pour couvrir en gamme de Φ importante
Spectroscopie électroacoustique	0,1-10 µm	< 0,02 avec théorie rigoureuse < 0,1 avec correction > 0,1 avec relations empiriques	oui	- théorie complexe faisant intervenir de nombreux paramètres
Spectroscopie par ultrasons	0,01-1000 µm [1)]	$5 \cdot 10^{-4}$ - 0,5 [1)]	oui	- utilisation de relations semi-empiriques pour décrire l'effet de Φ
Rétrodiffusion (incohérente)	dépend de Φ et de m (voir figure 1.5.2)	dépend de d_p et de m (voir figure 1.5.2)	possible	- connaissance de Φ et de l'indice et réfraction relative nécessaire
Rétrodiffusion couplée avec turbidité spectrale	> 0,1 µm	$> \approx 5 \cdot 10^{-5}$ dépend de d_p et m	possible	- connaissance de Φ et de l'indice de réfraction relative nécessaire

[1)] indications des fabricants

Tableau 1.5.1 : performances des méthodes d'analyse granulométrique applicable in situ et pour des suspensions chargées

Glossaire de la première partie

symbole	unité	description
A	-	nombre aléatoire
A'	-	absorbance
$\mathrm{d}A$	m^2	aire
D	$m^2\ s^{-1}$	coefficient de diffusion
D_{ph}	$m^2\ s^{-1}$	coefficient de diffusion des photons
C, C_1, C_2	-	constante
C_d	-	coefficient de traînée "dissipatif"
C_i	-	coefficient de trainée "inertiel"
c	$m\ s^{-1}$	vitesse de la lumière
c_s	$m\ s^{-1}$	vitesse du son dans la suspension
d	m	distance par rapport au détecteur (approximation de diffusion)
d_f	m	diamètre d'un brin de la fibre optique
d_h	m	diamètre hydrodynamique d'une particule
d_p	m	diamètre d'une particle
$\mathrm{d}s$	m	longueur d'un cylindre
E	$V\ m^{-1}$	champ électrique alternatif
E_0	$V\ m^{-1}$	amplitude du champ électrique alternatif
ESA	-	amplitude électrosonique
f, f_0	s^{-1}	fréquence
$\vec{F}$	W	flux total de lumière
$\vec{F}_d$	W	flux total diffusé
F_{dn}	W	flux normal à la surface
F_m	W	flux moyen sur la surface du détecteur
G	-	fonction d'autocorrélation
$\vec{i}$	-	vecteur unitaire
i_i	$W\ m^{-2}\ rad^{-1}$	intensité angulaire
I	$W\ m^{-2}\ sr^{-1}$	intensité spécifique
I_b	$W\ m^{-2}$	intensité rétrodiffusée
I_d	$W\ m^{-2}\ sr^{-1}$	intensité diffusée

I_i	W m^{-2} sr^{-1}	intensité diffusée par une particule
I_{ri}	W m^{-2} sr^{-1}	intensité incidente réduite
I_0	W m^{-2}	intensité incidente
J_0	-	fonction de Bessel d'ordre 0
k_B	J K^{-1}	constante de Boltzmann
k_m	-	partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu
k_p	-	partie imaginaire de l'indice de réfraction d'une particule
K_s	-	module de compressibilité de la suspension
$\vec{k}$, $\vec{k}_0$	-	vecteur de l'onde
l_j	m	libre parcours d'un photon avant une collision avec une particule
L	m	distance entre source et détecteur (turbidité)
L_{exp}	m	distance expérimentale entre détecteur et fond du récipient
$\tilde{\ell}$	m	libre parcours moyen
$\tilde{\ell}^*$	m	libre parcours moyen de transport
$\tilde{\ell}^*_t$	m	libre parcours moyen de transport total
N	m	nombre de particules par unité de volume
N_{cl}	-	nombre de classes de particules
N_e	-	nombre de brins émetteurs
N_p	-	nombre de photons envoyés
$\vec{n}$	-	normale à la surface
n_d	-	nombre d'événements de diffusions
n_{de}	-	nombre moyen d'événements de diffusions
n_p	-	partie réelle de l'indice de réfraction d'une particule
n_{par}	-	nombre de particule
$\overline{n}_{par}$	-	nombre moyen de particules
n_m	-	partie réelle de l'indice de réfraction du milieu
m	-	indice de réfraction relatif
P, P_i, P_j	-	probabilité
p	-	fonction de phase
P_a	N m^{-2}	pression de l'onde acoustique
P_n	-	polynôme de Legendre
$P'(s)$	-	fractions de photons qui parcourent s

Q_b	-	facteur d'efficacité de rétrodiffusion
Q_{ext}	-	facteur d'efficacité d'extinction
Q_{sca}	-	facteur d'efficacité de diffusion
q_0	m^{-1}	densité de distribution en nombre
q_3	m^{-1}	densité de distribution en volume
r	m	coordinate
$\vec{r}$	-	point dans l'espace
$\vec{r}_s$	-	point à la surface
s	m	chemin parcouru par un photon dans une suspension
$\vec{s}$, $\vec{s}'$	-	direction
S	-	facteur de structure
S_i	-	fonction d'amplitude complexe
T	K	température absolue
$\overline{T}$	-	transmission moyenne
t_s	s	temps de séjour d'un photon
U	$W\ m^{-2}$	intensité moyenne
U'	$m\ s^{-1}$	vitesse des particules
U_0	$m\ s^{-1}$	amplitude de la vitesse des particules
U_d	$W\ m^{-2}$	intensité diffusée moyenne
U_{ri}	$W\ m^{-2}$	intensité réduite moyenne
V_m	m^3	volume de liquide
V_M	m^3	volume de mesure
W	m	rayon du faisceau
W_f	m	rayon d'un brin de la fibre optique
W_n	-	coefficient dans un polynôme de Legendre
W_p	-	"poids" d'un photon dans les simulations de Monte Carlo
X_{05}	-	rapport entre l'inverse du libre parcours moyen de transport pour les SiO_2 0,5 µm et l'inverse du libre parcours moyen de transport total
z	m	distance / coordonnée
z_{kj}	m	distance entre le détecteur et la position du photon k après le j-eme événement de diffusion
α	m^{-1}	constante d'atténuation

α_{vis}	m^{-1}	constante d'atténuation de l'onde ultrasonore due aux pertes visco-inertieles
α_p	-	diamètre adimensionné d'une particule
δ	-	fonction de Dirac
ε_d	$C\ V^{-1}\ m^{-1}$	permittivité du liquide
ε	$W\ m^{-2}\ sr^{-1}$	puissance radiative par unité d'angle et de volume
ε_{ri}	$W\ m^{-2}\ sr^{-1}$	terme de source (puissance radiative réduite)
ζ	V	potentiel zêta
θ	rad	angle de diffusion
$\overline{\theta}$	rad	angle moyen de diffusion
λ	m	longueur d'onde
λ_0	m	longueur d'onde dans le vide
μ	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$	viscosité dynamique
μ_d	$m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$	mobilité dynamique
$\overline{\mu}$	-	facteur d'anisotropie
ν	$m^2\ s^{-1}$	viscosité cinématique
ρ_f	$kg\ m^{-3}$	masse volumique du liquide
ρ_s	$kg\ m^{-3}$	masse volumique de la suspension
σ_{abs}	m^2	section efficace d'absorption
σ_b	m^2	section efficace de rétrodiffusion
σ_{ext}	m^2	section efficace d'extinction
σ_{geom}	m^2	section transversale d'une particule
σ_{sca}	m^2	section efficace de diffusion
$\overline{\sigma}_T$	-	écart-type de fluctuation de transmission
σ_{tr}	m^2	section efficace de transport
τ	m^{-1}	turbidité
τ'	s	décalage temporel
Φ	-	fraction volumique
$d\omega$, $d\omega'$	sr	angle solide
Ω	rad	demi-angle d'acceptance d'un détecteur
Ω'	sr	angle solide d'acceptance d'un détecteur

Deuxième partie : Etude de l'agglomération d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane en cuve agitée

Dans la littérature scientifique, on ne trouve que peu d'études considérant le phénomène d'agglomération-fragmentation dans un écoulement turbulent d'un point de vue théorique et expérimental. De plus, ces études ont été effectuées dans des suspensions peu chargées ($\Phi \approx 10^{-5}$) sur une gamme de fractions volumiques très réduite.

Afin d'obtenir une meilleure connaissance de l'agglomération-fragmentation, nous avons effectué une étude expérimentale sur une vaste gamme de Φ incluant des fractions volumiques élevées. Pour ce faire, nous avons fait appel à deux méthodes granulométriques applicables in situ : la turbidimétrie pour les faibles fractions volumiques et la rétrodiffusion pour des valeurs élevées de Φ. Les résultats expérimentaux seront comparés à la modélisation pour pouvoir quantifier l'influence des paramètres fraction volumique et vitesse d'agitation.

Après quelques rappels bibliographiques (chapitre 2.1), on présentera la caractérisation du solide utilisé (chapitre 2.2), le dispositif expérimental et les modes opératoires (chapitre 2.3). Le chapitre 2.4 est consacré aux résultats expérimentaux de l'étude d'agglomération dans une cuve agitée mécaniquement. Dans le chapitre 2.5 nous proposons un modèle dl'agglomération-fragmentation, que nous comparerons dans le chapitre 2.6, par l'intermédiaire de simulations, aux résultats issus de la littérature et de notre étude expérimentale.

2.1 Etude bibliographique

Il convient de classer les interactions entre particules intervenant lors du phénomène d'agglomération en deux groupes : les interactions physico-chimiques (chapitre 2.1.1) et les interactions hydrodynamiques (chapitre 2.1.2). Le chapitre 2.1.3 est consacré à la présentation des différents aspects de la modélisation de l'agglomération.

2.1.1 Interactions physico-chimiques

Les forces d'interaction entre les particules jouent un rôle fondamental lors de l'agglomération. Elles sont présentées brièvement dans la suite :

2.1.1.1 Interaction attractive de London-Van der Waals

Pour un système constitué de molécules sans dipôle permanent, les interactions de London-Van der Waals sont dues à des fluctuations dans la distribution de la charge électronique des molécules. Ces fluctuations conduisent à la formation de dipôles instantanés, qui peuvent induire d'autres dipôles dans les molécules voisines. Les dipôles induits sont attirés par les dipôles inducteurs, et il en résulte une force attractive.
Si on considère deux atomes (ou molécules) à une distance centre-centre de r, le potentiel d'interaction attractive V_A entre des moments dipolaires instantanés est donné par la relation :

$$V_A = -\frac{\alpha^2}{r^6}\frac{8\pi}{3}\frac{\hbar c}{\lambda_i} \qquad (2.1)$$

où α est la polarisabilité de l'atome et λ_i la longueur d'onde d'ionisation.

Le potentiel d'interaction entre deux objets macroscopiques constitués de molécules, atomes ou ions est obtenu en faisant la somme des énergies d'interaction relatives à tous les couples de molécules. Hamaker [93] a effectué un tel calcul pour deux sphères identiques de rayon R. Il obtient pour V_A :

$$V_A = -\frac{A}{6}\left[\frac{2a^2}{r^2-4a^2}+\frac{2a^2}{r^2}+\ln\frac{r^2-4a^2}{r^2}\right] \qquad (2.2)$$

où A est la constante de Hamaker. Lorsque $r-2a << a$ l'équation 2.2 se simplifie :

$$V_A = -\frac{Aa}{12(r-2a)} \qquad (2.3)$$

Quand $r > \lambda_i$ ($\lambda_i \approx 0{,}1$ µm) les équations 2.2 et 2.3 ne sont plus valables, car il doit être tenu compte du temps fini de propagation de l'onde électromagnétique à travers un matériau diélectrique [94]. On parle dans ce cas de potentiels retardés. Le potentiel d'interaction corrigé a été donné par Schenkel et Kitchener [95] :

$$V_A = -\frac{Aa}{12(r-2a)}\left[\frac{1}{1+1{,}77\beta}\right] \quad \text{pour } 0<\beta<2 \qquad (2.4)$$

$$V_A = -\frac{Aa}{r-2a}\left[-\frac{2{,}45}{60\beta}+\frac{2{,}17}{180\beta^2}-\frac{0{,}59}{420\beta^3}\right] \quad \text{pour } \beta>0{,}5 \qquad (2.5)$$

avec $\beta = 2\pi\dfrac{r-2a}{\lambda_i}$

Remarque : r-$2a$, distance de séparation des surfaces des particules, sera désignée dans la suite du texte par la variable h.

2.1.1.2 Interaction répulsive de la double couche électrique

Des particules suspendues dans un milieu liquide possèdent souvent une charge surfacique. Comme le système milieu-particule est globalement neutre, une deuxième couche d'ions de charge opposée (dits contre-ions) se forme autour de la particule. Ceci mène alors à une interaction répulsive entre deux particules quand leurs doubles couches électriques se superposent.

Notons d'abord quelques phénomènes qui sont à la base de la charge surfacique [34] :

- l'affinité différente d'ions pour la phase liquide ou solide (par exemple dans le cas de solides ioniques où un des deux ions se dissout plus facilement)
- l'adsorption sur la surface non-chargée d'ions présents dans la phase liquide
- la dissociation de groupements ionisables présents à la surface de la particule

Ce troisième phénomène est rencontré quand des oxydes métalliques sont en contact avec de l'eau. Le mécanisme identifié par Parks et Bruyn [96] et Yopps et Furstenau [97] est montré sur la figure suivante :

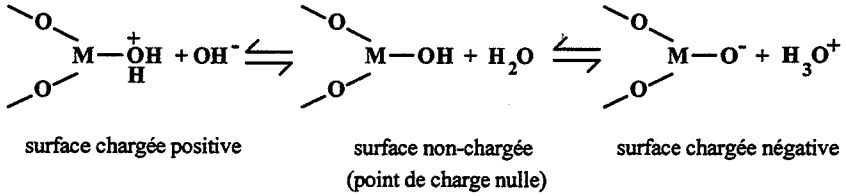


Figure 2.1.1 : mécanisme de formation d'une charge de surface (oxydes métalliques dans l'eau)

Cette équation décrit une déprotonation (de la gauche vers la droite) selon deux équilibres. Il s'ensuit que la charge de surface est déterminée par la concentration des ions H_3O^+ et OH^- et donc du pH de la suspension. En particulier, le pH qui correspond à une surface non-chargée est appelé **point de charge nulle** (P.C.N.).

Considérons plus en détail la double couche électrique. Le modèle le plus simple de double couche électrique a été présenté dès 1879 par Helmholtz. Il a modélisé cette couche comme un condensateur plan puisque les contre-ions en solution essaient de s'approcher le plus possible de la surface en formant une couche immobile.

Gouy [98] et Chapman [99] ont amélioré ce modèle en tenant compte du caractère diffus de la couche formée par les contre-ions (voir figure 2.1.2).

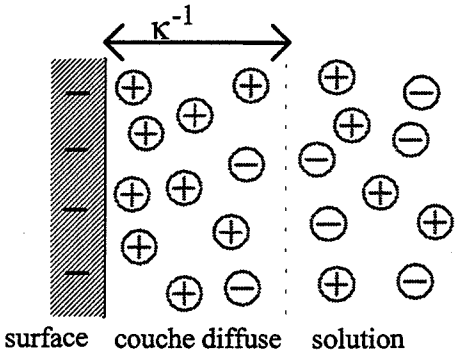


Figure 2.1.2 : modèle de Gouy-Chapman

Gouy et Chapman ont considéré les ions dans la solution comme des charges ponctuelles de sorte qu'elles puissent s'approcher infiniment de la surface. Comme cette hypothèse n'est pas réaliste, Stern [100] et Grahame [101] ont amélioré le modèle de Gouy-Chapman en considérant les ions qui se situent très près de la surface dans la phase liquide comme des ions de dimension finie. Leur modèle (dite modèle de Stern-Grahame) est basé sur la superposition d'une couche immobile (de Helmholtz) à une couche diffuse (de Gouy-Chapman). Le modèle suppose que la couche de Helmholtz se compose en une couche interne et une couche externe :

- **la couche interne de Helmholtz** consiste en des ions non hydratés adsorbés à la surface
- **la couche externe de Helmholtz** est composée d'ions hydratés liés à la surface des particules par des forces électrostatiques et de Van der Waals.

La figure 2.1.3 représente ce modèle.

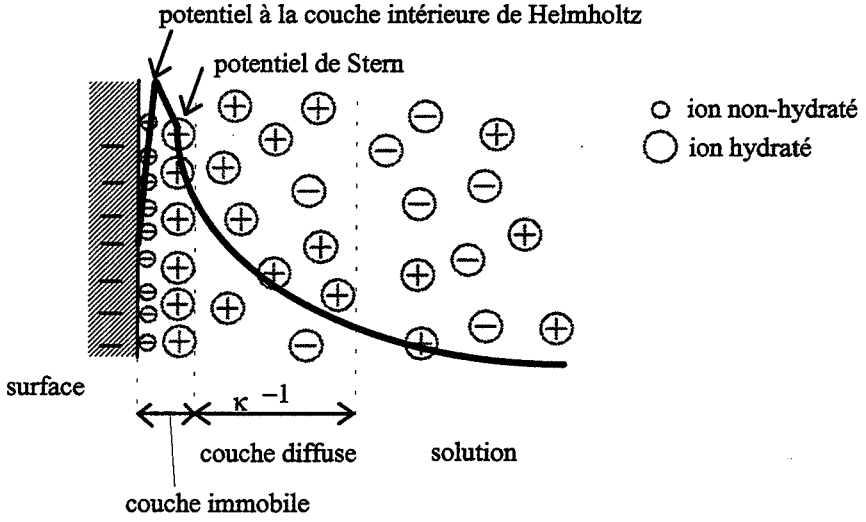


Figure 2.1.3 : modèle de Stern-Grahame

La figure 2.1.3 appelle un commentaire : l'adsorption d'ions de charge négative sur une surface chargée négativement est étonnante quant à l'électrostatique. Cependant, les ions négatifs sont généralement moins hydratés que les ions positifs. Les forces attractives de Van der Waals entre la surface et les ions peuvent donc agir de façon plus efficace, car à des très petites distances de séparation les forces de van der Waals l'emportent sur la répulsion électrostatique. Pour cette raison, on observe dans la plupart des cas une adsorption préférentielle des ions négatifs par rapport aux ions positifs [102].

Le plan qui limite la couche immobile est appelé plan de Stern ou plan extérieur de Helmholtz.

Dans la double couche, le potentiel électrostatique ψ est décrit par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_c}{\varepsilon_d} \tag{2.6}$$

où ε_d est la permittivité du milieu

La densité volumique de charge ρ_c obéit à :

$$\rho_c = \sum_i e_0 z_i n_{ci} \exp\left(\frac{e_0 z_i \psi}{k_B T}\right) \tag{2.7}$$

avec e_0 : charge élémentaire de l'électron
n_{ci} : nombre de charges de valence z_i par unité de volume de solution
k_B : constante de Boltzmann

Verwey et Overbeck [103] donnent des solutions de (2.6) pour plusieurs géométries de l'interface. Ils obtiennent pour une sphère l'équation suivante (valable sous certaines conditions) :

$$\psi(x) = \psi_\delta \frac{a}{a+x} \exp(-\kappa x) \tag{2.8}$$

avec ψ_δ : potentiel dans le plan de Stern
x : distance à partir de la couche immobile

Le paramètre clef dans l'équation 2.8 est la longueur de Debeye-Hückel κ^{-1} qui est souvent assimilée à l'épaisseur de la couche diffuse (voir aussi les figures 2.1.2 et 2.1.3). κ^{-1} vérifie :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_d k_B T}{2 e_0^2 N_A I} \right)^{1/2} \qquad (2.9)$$

avec I : force ionique de la solution
N_A : nombre d'Avogadro

La force ionique est donnée par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \qquad (2.10)$$

où c_i : concentration en mol L^{-1} d'ions d'espèce i

A l'aide de (2.8) et (2.9) l'influence de la force ionique I peut être illustrée : une augmentation de la force ionique conduit à la formation d'une couche diffuse de faible épaisseur (κ^{-1} est petit) : le potentiel décroît plus fortement avec x qu'à faible force ionique.

Seule une grandeur caractérisant la double couche électrique est accessible expérimentalement : le **potentiel zêta** ζ. Les mesures du potentiel zêta (**électrophorèse**) consistent à soumettre des particules à un champ électrique dans un milieu liquide. Des particules entourées de la double couche électrique se déplacent et entraînent avec elles la couche d'ions immobile et une partie de la couche diffuse. Cette partie est limitée par le **plan de cisaillement hydrodynamique** (P.C.H.). Le potentiel zêta est défini comme le potentiel électrique sur le P.C.H.. On peut lier la vitesse des particules dans le champ électrique au potentiel zêta par la relation de Smoluchowski quand $\kappa a > 100$:

$$\zeta = \mu \frac{u_e}{\varepsilon_d} \qquad (2.11)$$

où u_e : mobilité électrophorétique
μ : viscosité dynamique

Pour $\kappa a < 1$ on peut faire appel à l'équation de Hückel :

$$\zeta = \mu \frac{3 u_e}{2 \varepsilon_d} \qquad (2.12)$$

Pour des valeurs intermédiaires, il faut introduire un facteur de correction (variant de 1 à 1,5) qui dépend d'une manière complexe entre autres de la taille des particules et de la force ionique [104].

Une question importante concerne l'interprétation des mesures du potentiel zêta. Quelques points importants seront ainsi considérés :

- D'une manière générale, on peut dire que plus la valeur absolue de ζ est élevée, plus fortes sont les forces répulsives. En particulier, un potentiel zêta de 0 mV (dénommé **point isoélectrique**) indique l'absence d'une double couche et donc de forces répulsives.

- En absence d'ions spécifiquement adsorbés à la surface des particules, le P.C.N. et le point isoélectrique coïncident. On peut vérifier l'absence de tels ions en mesurant le potentiel zêta

pour plusieurs forces ioniques : si le point isoélectrique trouvé dépend de la concentration des ions, on a une adsorption spécifique [105].

- A faible force ionique, la capacitance de la couche de Stern est plus faible que celle de la couche diffuse : la chute principale du potentiel apparaît donc dans la couche diffuse et on peut supposer que $\psi_0 \approx \psi_\delta$ [102].

- A faible force ionique, la couche diffuse est épaisse et le potentiel diminue donc lentement avec la distance de la surface. Comme le P.C.H. se situe très près de la couche de Stern, on peut supposer que $\psi_\delta \approx \zeta$ [102].

A faible force ionique, on peut donc considérer que $\psi_0 \approx \zeta$. L'influence de la force ionique sur ζ est illustrée à l'aide de la figure 2.1.4 (on a supposé qu'il n'y a pas d'ions spécifiquement adsorbés).

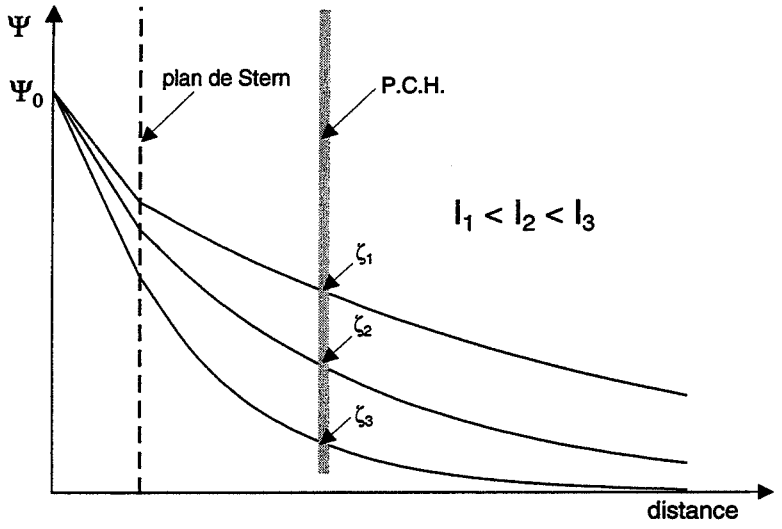


Figure 2.1.4 : variation du potentiel zêta ζ avec la force ionique (sans adsorption spécifique)

On constate que plus la force ionique est élevée, plus le potentiel zêta mesuré sera faible.
Deux méthodes alternatives à l'électrophorèse ont été développées : la spectrométrie par ultrasons et la spectrométrie électroacoustique (voir chapitres 1.2.4.6 et 1.2.4.7). Ces méthodes permettent la mesure de grandeurs proportionnelles au potentiel zêta dans des suspensions chargées.

Après avoir regardé l'origine et les modèles de double couche électrique relative à une particule, examinons brièvement l'interaction répulsive entre deux particules quand leurs doubles couches électriques se superposent.

Elimelech et coll. [34] donnent une présentation très complète des méthodes de calcul et des exemples de potentiels d'interaction couramment utilisés pour des géométries diverses (plan-plan, plan-sphère et sphère-sphère). Pour des informations plus détaillées, le lecteur est renvoyé à ces auteurs. Une relation très utilisée pour décrire le potentiel d'interaction répulsive entre deux sphères de rayon a_i et a_j a été présentée par Overbeek [106]

$$V_R = 4\pi\varepsilon_d \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} \psi_0^2 \ln\left[1 + \exp(-\kappa h)\right] \qquad (2.13)$$

Cette expression est valable pour $\kappa a > 10$ et des potentiels de surface modérés.

2.1.1.3 Forces à très court rayon d'action

Dans des études plus récentes certains auteurs reportent la présence de forces différentes de celles connues depuis longtemps et détaillées précédemment. Un résumé des différents types de force est donné par Horn [107]. On ne considérera, ici, que des forces à très court rayon d'action.

Un premier exemple est la force de Born laquelle est due à une forte répulsion entre atomes quand leurs nuages électroniques se recouvrent. Ruckenstein et Prieve [108] proposent une relation pour le calcul de la force de Born en fonction de la distance de séparation h entre les surfaces d'une sphère et d'un plan :

$$V_B = \frac{A D_c^{\,6}}{7560}\left[\frac{8a+h}{(2a+h)^7}+\frac{6a-h}{h^7}\right] \qquad (2.14)$$

où $D_c \approx 0{,}5$ µm

Ce potentiel conduit à une forte répulsion quand h est inférieur à 0,2-0,3 nm. Suivant Horn [107] on peut qualifier la force de Born de force de contact : le rayon d'action étant très faible, elle n'a pas d'influence lors de l'approche de deux particules, mais uniquement lors de leur contact. Elle impose donc la distance de séparation et le degré de cohésion entre les particules.

Elimelech et coll. [34] indiquent que la force de Born est souvent négligeable dans des suspensions aqueuses, car on trouve des ions hydratés à la surface des particules. Leur présence provoque une forte répulsion : pour approcher les surfaces des particules à des distances de l'ordre du nanomètre, il faut expulser l'eau et donc déshydrater les ions. Il s'agit d'un processus endothermique augmentant l'énergie du système et conduisant donc à une force de répulsion. Horn [107] indique que celle-ci appelée force d'hydratation est observable quand h est inférieure à 3 nm. La présence d'ions hydratés peut être due à l'hydratation de groupements de surface ionisés ou à l'adsorption d'ions hydratés.

Dans une suspension, la force d'hydratation maintient les particules à une distance de 1-3 nm et conduit à des agglomérats fragiles. Ceci est exploité dans le domaine des céramiques où les conditions expérimentales sont choisies de manière à avoir un système attractif à des distances de séparation élevée, mais répulsive à petite distance du au fait de la force d'hydratation [109-111]. On obtient ainsi une suspension plus dense - la présence de forces répulsives facilite le réarrangement des particules car la couche d'eau agit comme un lubrifiant - tout en gardant une suspension plastique requise pour la mise en forme.

Considérons encore le cas particulier d'une suspension alumine-eau, laquelle a été examinée par Ducker et coll. [112]. Ces auteurs ont effectué des études expérimentales sur les forces d'interaction entre des surfaces planes d'alumine. Ils constatent la présence de trois forces additionnelles à très court rayon d'action h_0 quand la force ionique est forte ($I > 10^{-3}$ mole L^{-1}) et le pH inférieur à 7 :

- force oscillatoire (appelée aussi "force de structure" [107]), due à l'expulsion de couches de molécules d'eau ($h_0 < 1$ nm)
- force attractive faible ($h_0 \approx 10$ nm)
- force répulsive forte (force d'hydratation ; $h_0 \approx 0{,}5$ nm)

Elimelech et coll. [34] soulignent que les forces de structure ne sont observables que pour une surface plane et lisse. Une rugosité de surface conduit à une annulation de la force oscillatoire sur des petites distances latérales.

2.1.1.4 Potentiel total d'interaction

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey, Overbeek) [113], relative à la stabilité des systèmes colloïdaux, lie la stabilité d'une suspension au potentiel total d'interaction V_T obtenue en faisant la somme des divers potentiels d'interaction attractifs et répulsifs entre particules. V_T était alors donné simplement par la somme du potentiel attractif de Van der Waals V_A et du potentiel répulsif de la double couche électrique V_R. :

$$V_T = V_A + V_R \qquad (2.15)$$

Le profil énergétique $V_T(h)$ peut aboutir à des minima et maxima selon la valeur des différents paramètres : potentiel de surface, force ionique etc.. Ceci met en évidence différents degrés de stabilité de la suspension.
La figure 2.1.5 montre des profils représentant différents degrés de stabilité.

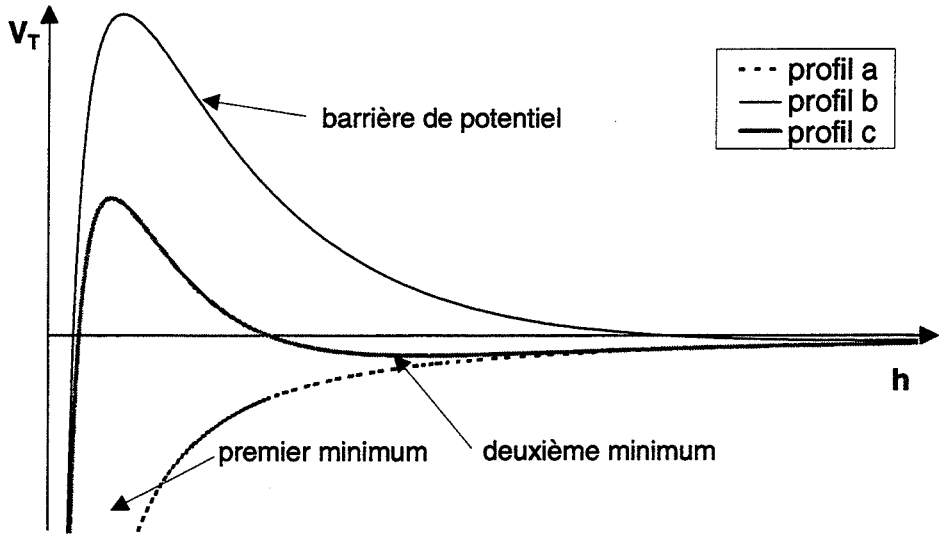


Figure 2.1.5 : différents profils du potentiel total d'interaction entre deux particules en fonction de la distance de séparation de leurs surfaces h.

Tous les profils énergétiques $V_T(h)$ font apparaître un premier minimum pour de très faibles valeurs de h qui est dû à l'impossibilité d'interpénétration des deux particules (potentiel de Born).

- le profil **a** (forte force ionique et/ou faible potentiel de surface) montre le cas où les forces répulsives sont faibles devant les forces attractives. Les particules s'agglomèrent dans un premier minimum, la suspension est complètement déstabilisée.

- le profil **b** (faible force ionique et potentiel de surface important) représente le cas de fortes forces répulsives. La présence d'une barrière d'énergie importante exclue l'agglomération dans le premier minimum (on considère qu'une barrière d'énergie de 15 à 25 kT ne peut être franchie [34,95,114]) ; la suspension est donc stable.

- le profil **c** représente un cas intermédiaire : les particules ayant une énergie cinétique assez importante peuvent vaincre la barrière de potentiel afin de s'agglomérer dans le premier minimum. Les autres peuvent s'agglomérer dans un deuxième minimum. Comme la profondeur du deuxième minimum est beaucoup plus faible que celle du premier minimum, l'agglomérat est alors plus fragile.

La théorie DLVO présente cependant quelques limitations :

Il y est supposé que les surfaces de deux corps peuvent s'approcher jusqu'à être en contact. En réalité ceci est empêché par les forces de répulsions agissant à très court rayon d'action citées dans le chapitre précédent. Comme ces forces dépendent d'une multitude de paramètres (nature des particules et du liquide, pH, force ionique etc.), on ne trouve pas de relation généralement applicable pour les décrire quantitativement. Pour cette raison, on trouve dans la littérature uniquement des relations empiriques (voir par exemple [110,112,115]). La relation proposée par Lange [110] vérifie :

$$V_{cra} = C\exp\left[-\left(h/h_0\right)\right] \qquad (2.16)$$

V_{cra} est le potentiel dû à la force répulsive à court rayon d'action. On se sert de h_0 et C comme paramètres ajustables.

Une autre limitation de la théorie DLVO concerne son application aux suspensions ayant de très fortes fractions volumiques en solide [107]. Albers et Overbeek [114] ont déjà témoigné en 1959 d'une instabilité étonnante d'une émulsion d'eau dans de l'huile à forte concentration d'eau : l'émulsion n'était pas stable, même si des forces répulsives importantes existaient entre les gouttelettes (barrière d'énergie de $15kT$). Les auteurs (Bensley et Hunter [116]) expliquent ceci par le fait que les interactions ne commencent pas à une distance "infinie" de séparation : les gouttelettes (ou particules dans une suspension) sont assez proches pour que la barrière efficace d'énergie à franchir pour entrer en contact soit réduite. Pour décrire ce phénomène, Bensley et Hunter introduisent la notion de **suspension ordonnée** : la suspension étant très chargée en particules subissant des forces répulsives, leur mobilité limitée les maintient proches de leurs voisins.

La première tentative de modélisation de ce phénomène a été faite par Albers et Overbeek [114] . Ils remplacent dans leur modèle la représentation classique (interaction entre deux particules) par une autre : l'interaction entre la particule et le voisin le plus proche en tenant compte de l'influence des douze plus proches voisins supposés être situés sur une couche sphérique. Leurs calculs montrent que la barrière d'énergie peut être significativement plus basse quand la fraction volumique augmente (l'effet est sensible quand $\Phi > 0{,}01$).

Bensley et Hunter [116] proposent un autre modèle dans lequel ils considèrent une particule placée entre deux autres particules. Ces auteurs soulignent que le désaccord avec la théorie DLVO n'est observée que pour une fraction volumique très élevée et surtout pour une valeur de κa faible (DLVO est valable pour $\kappa a > 5$) : pour avoir une influence sur l'agglomération de deux particules, la double couche électrique d'une troisième particule doit être très épaisse pour qu'elle puisse atteindre la zone de superposition maximale des doubles couches électriques des deux particules.

2.1.2 Interactions hydrodynamiques

La collision entre deux particules est fortement influencée par la présence d'un fluide environnant. Ce dernier intervient à deux niveaux : d'une part il impose la fréquence de collision, laquelle sera très différente suivant que le milieu est brownien, turbulent ou en écoulement laminaire. Ce point est examiné plus en détail dans le chapitre 2.1.3.2.

D'autre part, la présence d'un liquide affecte l'approche des deux particules : ceci se traduit par l'apparition d'une force répulsive, dite hydrodynamique, entre particules. Elle devient importante aux petites distances de séparation, car le "drainage" du film liquide interparticulaire est alors plus difficile. Au contraire, cette force devient attractive quand une particule veut s'éloigner d'autres particules, les laissant plus longtemps en contact [107].

Une conséquence très importante de ces interactions hydrodynamiques lors de l'agglomération sous cisaillement est qu'une particule dans un écoulement a tendance à contourner d'autres particules (théorie de la trajectoire curviligne [117]) au lieu de les percuter. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la différence de taille des particules est grande.

Cependant, l'effet des interactions hydrodynamiques est réduit dans le cas des collisions entre agglomérats [34,118] : les agglomérats sont poreux et perméables vis-à-vis d'un liquide ; le drainage du liquide peut donc se faire en partie par infiltration de l'agglomérat.

Le sujet des interactions hydrodynamiques étant traité par de nombreux auteurs, le lecteur est renvoyé pour des informations plus détaillées à d'autres ouvrages [2,34]. On considérera quelques résultats de ces études lors de la présentation de la modélisation de l'agglomération dans le chapitre 2.1.3.2.

2.1.3 Modélisation de l'agglomération

2.1.3.1 Cinétique de l'agglomération

Il convient de décrire le phénomène d'agglomération de la façon suivante : à partir d'une suspension de particules identiques, dispersées (**"particules primaires"**), des agglomérats de différentes tailles et concentrations se forment au cours du temps. Un agglomérat k contiendra k particules primaires et sa concentration exprimée en nombre par unité de volume de suspension sera n_k. L'agglomération peut être représentée par une réaction quasi-chimique :

$$(i) + (j) \rightarrow (k) \qquad \forall k \neq 1 \,. \tag{2.17}$$

Il est supposé que l'agglomération de deux agglomérats (ou particules primaires) peut être représentée par une réaction d'ordre deux par rapport aux concentrations des deux agglomérats. Ceci permet d'écrire le nombre de collisions J_{ij} entre agglomérats i et j par unité de temps et de volume suivant la relation :

$$J_{ij} = K_{ij} n_i n_j \tag{2.18}$$

K_{ij} est la constante cinétique appelée aussi **noyau d'agglomération**. On exclut ainsi notamment la collision simultanée de trois ou plus agglomérats, qui n'apparaît que pour des fractions volumiques très élevées [34,118].

La cinétique globale d'agglomération peut être décrite suivant Smoluchowski [119] à l'aide de bilans de population. Ces bilans consistent à faire une sommation de tous les phénomènes

contribuant à la formation ou à la disparition d'agglomérats en rendant compte des interactions décrites dans les chapitres précédents.

L'application d'un bilan de population sous sa forme discrète à la description du phénomène d'agglomération conduit à un système d'équations différentielles ordinaires :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1 \\ i+j=k}}^{k-1} K_{i,j}\, n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik}\, n_i \qquad \forall k \tag{2.19}$$

L'attention du lecteur est attirée sur le fait que cette équation décrit une agglomération irréversible, car la fragmentation des agglomérats est pour l'instant exclue. Ce dernier aspect est examiné plus en détail dans le chapitre 2.1.3.5. Dans le chapitre suivant nous présenterons d'abord les différents mécanismes de collision.

2.1.3.2 Mécanismes de collision

Pour qu'une agglomération puisse se produire, il doit y avoir un mécanisme de transport permettant la collision entre les particules. Nous considérons, dans un premier temps, que ce qui est valable pour les particules primaires l'est aussi pour les agglomérats. Ceci est dû au fait que les auteurs cités dans ce chapitre ont traité la formation d'un nouveau agglomérat comme une "coalescence" (par analogie à la coalescence de gouttes) : l'agglomérat formé est aussi sphérique avec un volume qui est la somme des volumes des deux agglomérats initiaux.

Habituellement, on distingue trois mécanismes de collision :

- **l'agglomération brownienne** : pour le cas de particules submicroniques, le mouvement brownien est la cause des collisions conduisant à l'agglomération dans un milieu stagnant. On distingue en particulier entre une agglomération limitée par la diffusion (diffusion limited aggregation, **DLA)** en l'absence d'interactions répulsives entre les particules et une agglomération limitée par la réaction (reaction limited aggregation, **RLA**) en présence de telles interactions.

- **l'agglomération sous cisaillement :** dans un écoulement (laminaire ou turbulent), il existe des gradients de vitesse locaux. Des particules voisines, portées par le fluide, suivent des lignes de courant représentant des vitesses différentes rendant ainsi possible les collisions.

- **l'agglomération par sédimentation différentielle** : quand des particules sédimentent dans une suspension, les grandes particules sédimentent plus rapidement que les petites ce qui peut donc conduire à une collision avec ces dernières.

Dans la suite de ce texte, on ne considérera que les deux premiers mécanismes. Examinons d'abord l'agglomération brownienne, pour laquelle Smoluchowski [119] a calculé le nombre de collisions par unité de temps :

$$J_{ij} = 4\pi\left(a_i + a_j\right) D_{ij} n_i n_j \tag{2.20}$$

avec D_{ij} : coefficient de diffusion mutuelle

D_{ij} est la somme des coefficients de diffusion des particules i et j lesquels sont obtenus à partir de l'équation de Stokes-Einstein (équation 1.42). On obtient ainsi pour le noyau d'agglomération brownienne :

$$K_{ij} = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{\left(a_i + a_j\right)^2}{a_i a_j} \tag{2.21}$$

soit, pour des particules de même taille :

$$K_{ij} = \frac{8k_B T}{3\mu} \tag{2.22}$$

Smoluchowski a aussi modélisé l'agglomération de particules portées par un écoulement laminaire uniforme (la vitesse de l'écoulement varie de façon linéaire et uniquement dans une direction). Il déduit pour J_{ij} :

$$J_{ij} = \frac{4}{3}\dot{\gamma}\left(a_i + a_j\right)^3 n_i n_j \tag{2.23}$$

où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement. Il s'ensuit pour le noyau d'agglomération :

$$K_{ij} = \frac{4}{3}\dot{\gamma}\left(a_i + a_j\right)^3 \tag{2.24}$$

Cependant, l'agglomération est réalisée habituellement dans un écoulement turbulent. Pour cette raison, Camp et Stein [120] ont introduit le concept d'un mécanisme d'agglomération sous l'effet d'un écoulement turbulent toujours dans le cadre du modèle de Smoluchowski. Ils ont réalisé ceci en remplaçant $\dot{\gamma}$ par une vitesse moyenne de cisaillement $\bar{\dot{\gamma}}$ donnée par :

$$\bar{\dot{\gamma}} = \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.25}$$

où ε_m est le taux de dissipation d'énergie global par unité de masse qui vérifie pour le cas d'une cuve agitée mécaniquement d'un volume V (voir par exemple Baldi et coll. [121]) :

$$\varepsilon_m = \left(\frac{N_p\ \omega^3 {d_{ag}}^5}{V}\right) \tag{2.26}$$

où N_p : nombre de puissance
d_{ag} : diamètre de l'agitateur

Le noyau d'agglomération de Camp et Stein vérifie alors :

$$K_{ij} = \frac{4}{3}\bar{\dot{\gamma}}\left(a_i + a_j\right)^3 \tag{2.27}$$

L'approche de Camp et Stein [120] peut être justifiée de la façon suivante : l'écoulement turbulent est caractérisé par la présence de tourbillons de tailles différentes. L'énergie est transférée successivement des plus grands tourbillons aux plus petits. Dans ces derniers, l'énergie est finalement dissipée sous forme de chaleur. La taille des plus petits tourbillons est donnée par l'échelle de Kolmogorov λ_{Ko} :

$$\lambda_{Ko} = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon_m}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{2.28}$$

A l'intérieur des plus petits tourbillons, l'écoulement est laminaire. Les agglomérats avec une taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov λ_{Ko} évoluent donc dans les tourbillons les plus petits et sont soumis uniquement à un écoulement laminaire.

Des relations proches de (2.27) ont été trouvées par Saffman, Turner [122] et Levich [123] (voir tableau 2.1.1). Les différences par rapport à l'expression de Camp et Stein [120] sont dues à une autre définition de la vitesse moyenne de cisaillement $\bar{\dot{\gamma}}$. Ces relations sont également valables pour des agglomérats plus petits que l'échelle de Kolmogorov.

Les auteurs cités ci-dessus ne tiennent pas compte des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques. Pour introduire ces effets, des auteurs comme Fuchs [124] et Higashitani et coll. [125] proposent de corriger le noyau d'agglomération :

$$K_{ij} = \alpha_{ij} K_{ij}^{o} \qquad (2.29)$$

K_{ij}^{o} est le noyau d'agglomération sans interaction physico-chimique ou hydrodynamique. On rend compte de ces interactions par l'intermédiaire du facteur de correction α_{ij} dénommé **coefficient d'efficacité** d'agglomération. A la place de α_{ij}, on utilise souvent le **facteur de stabilité** W_{ij} (par exemple Fuchs [124]) qui est l'inverse de α_{ij}.

Pour chaque mécanisme d'agglomération (brownien, laminaire et turbulent), il existe des expressions différentes de α_{ij}. Par exemple Spielmann [126] a calculé l'efficacité de collision en incluant l'influence des interactions hydrodynamiques pour le cas de l'agglomération brownienne. Dans ce travail, on ne considérera que le cas de l'agglomération sous cisaillement (laminaire ou turbulent).

Pour l'agglomération sous cisaillement, il n'existe d'expression analytique pour α_{ij} que pour des cas particuliers. En l'absence de forces répulsives, Van de Ven et Mason [127] proposent la relation empirique suivante issue de leurs calculs numériques de trajectoires de particules de tailles identiques :

$$\alpha_{ii} = f'\left(\frac{\lambda_i}{a}\right) C_A^{\,0,18} \qquad (2.30)$$

$$\text{avec } C_A = \left(\frac{A}{36\pi\mu\dot{\gamma}a^3}\right) \qquad (2.31)$$

C_A est un nombre sans dimension qui compare les interactions attractives de Van der Waals aux interactions hydrodynamiques. La fonction f' dépend de la longueur d'onde d'ionisation λ_i et de la taille des particules. Van de Ven et Mason [127] donnent quelques valeurs pour f' :

$f' = 0{,}79$ pour $a = 2$ µm
$f' = 0{,}87$ pour $a = 1$ µm
$f' = 0{,}95$ pour $a = 0{,}5$ µm

La relation (2.30) montre que l'efficacité de collision diminue quand la taille des particules et la vitesse de cisaillement augmentent. Quand on introduit (2.30) dans (2.27) et (2.29), on trouve que le nombre de collisions par unité de temps est proportionnel à $\dot{\gamma}^{0,82}$.

Récemment Brunk et coll. [128] ont effectué des simulations de la collision entre deux particules primaires microniques dans un champ de cisaillement fluctuant (cas de

l'agglomération turbulente). Les auteurs trouvent une relation très voisine de (2.30) : $\alpha_{ii} \sim C_A^{0,16}$.

Les calculs de Higashitani et coll. [125] donnent les mêmes résultats que Van de Ven et Mason [127] pour la relation entre C_A et α_{ii}. Ces auteurs ont montré que l'efficacité de collision entre des particules de tailles différentes est très faible comparée à celle pour des particules de tailles identiques.

Kusters et coll. [118,129] ont déterminé l'efficacité de collision pour des agglomérats poreux. Etant primordiale pour notre travail, leur modélisation est décrite de façon détaillée dans le chapitre 2.1.3.4, après avoir examiné l'influence de la morphologie des agglomérats lors du processus d'agglomération.

Les différents noyaux d'agglomération cités ci-dessus sont résumés dans le tableau 2.1.1.

Auteurs	***Kij***	**Conditions d'écoulement**
Smoluchowski 1917 [119]	$\frac{2k_BT}{3\mu}\frac{(a_i+a_j)^2}{a_ia_j}$	brownien
Fuchs 1934 [124]	$\frac{2k_BT}{3\mu}\frac{(a_i+a_j)^2}{a_ia_j}\frac{1}{W_{ij}}$	brownien
Smoluchowski 1917 [119]	$\frac{4}{3}\dot{\gamma}(a_i+a_j)^3$	laminaire
Camp et Stein 1943 [120]	$\frac{4}{3}\left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{1/2}(a_i+a_j)^3$	turbulent
Saffman et Turner 1956 [122]	$\left(\frac{8\pi}{15}\right)^{1/2}\left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{1/2}(a_i+a_j)^3$	turbulent
Levich 1962 [123]	$13{,}8\left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{1/2}(a_i+a_j)^3$	turbulent
Higashitani 1983 [125]	$\left(\frac{8\pi}{15}\right)^{1/2}\left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{1/2}(a_i+a_j)^3\alpha_{ij}$	turbulent

Tableau 2.1.1 : noyaux d'agglomération présentés dans la littérature

2.1.3.3 Influence et modèles de la morphologie des agglomérats

Il a été supposé jusqu'ici que les agglomérats entrant en collision étaient sphériques et sans porosité. De plus, la formation d'un nouvel agglomérat a été traitée comme une coalescence de gouttes. Cependant, la situation réelle est plus complexe : il est maintenant généralement reconnu que les agglomérats sont des objets non-compacts. En particulier, ceux composés d'un nombre important de particules primaires sont des **objets fractals** [130]. La notion de fractalité est présentée dans la suite du texte :

D'après Jullien et coll. [131], on peut décrire le caractère plus ou moins poreux de l'agglomérat en quantifiant la répartition de la masse de l'objet. Cet auteur indique que la masse m_s contenue dans une sphère de rayon r centrée sur un point de l'objet varie comme :

$$m_s(r) \sim r^{d_F} \tag{2.32}$$

avec d_F : dimension fractale ($1 \leq d_F \leq 3$)

Une dimension fractale de 1 signifie que l'objet est curviligne ("chaîne" de particules). En revanche, $d_F = 3$ traduit le cas d'une sphère compacte.

On déduit de l'équation 2.32 une propriété très importante des agglomérats fractals : la fraction volumique de solide Φ_{agg} dans l'agglomérat diminue avec sa taille. Lors de la détermination de la masse volumique effective ρ_{eff} des agglomérats ($\rho_{eff} = \Phi_{agg}(\rho_s - \rho_l)$) par sédimentation, la relation suivante a été trouvée [34] :

$$\rho_{eff} = Ca^{-y} \tag{2.33}$$

où C et y sont des constantes. En comparant (2.32) à (2.33), on constate que y et d_F sont liés par :

$$d_F = 3 - y \tag{2.34}$$

De nombreuses études expérimentales ainsi que des simulations ont été effectuées pour déterminer l'influence des conditions opératoires sur la dimension fractale des agglomérats formés. A titre d'exemple, nous avons présenté quelques résultats dans le tableau 2.1.2 qui indique pour différentes situations (nature de la collision, expérience (E) ou simulation (S), mécanisme imposé théoriquement ou supposé expérimentalement) la dimension fractale trouvée par les auteurs cités. A partir des résultats présentés, on peut énoncer les généralités suivantes :

- une agglomération brownienne sans force répulsive (mécanisme DLA) avec collision entre agglomérats conduit à des agglomérats fractals avec $d_F \approx 1{,}75$.
- en présence de forces répulsives (mécanisme RLA), l'agglomération brownienne conduit à des agglomérats plus denses avec $d_F \approx 2{,}1$.
- soumis à un cisaillement, les agglomérats sont encore plus denses avec $d_F \approx 2{,}4$.

Les agglomérats formés ne sont donc pas compacts, un fait qui doit être pris en compte lors de la modélisation de l'agglomération (voir le chapitre suivant).

Un phénomène très important apparaît lors de l'agglomération : la **restructuration**. Il s'agit d'une diminution de la porosité au cours du temps en présence de forces de cisaillement [132]. Soumis au cisaillement, les parties les plus fragiles de l'agglomérat sont préférentiellement fragmentées. Ces dernières sont celles dont les particules primaires présentent peu de contacts entre elles et donc possèdent une plus grande porosité. Leur fragmentation préférentielle conduit donc à une augmentation de la dimension fractale au cours du temps. Oles [132] propose cette interprétation à partir de son étude de l'agglomération-fragmentation de particules de polystyrène dans un écoulement de Couette : au début de l'agglomération, la dimension fractale est égale à 2,1. En fin d'agglomération, elle atteint la valeur 2,5.

Examinons d'autres études concernant le phénomène de restructuration :

Spicer et coll. [133] ont étudié la floculation de particules de polystyrène dans une cuve agitée. Ils ont observé que la taille des agglomérats passait par un maximum, puis atteignait un palier final (état stationnaire). Spicer et coll. [133] trouvent que la dimension fractale

augmente au cours du temps et atteint un maximum ; à vitesse d'agitation élevée ($\bar{\dot{\gamma}}$ = 50 s^{-1}), ils observent ensuite une diminution et une stabilisation de cette grandeur.

Burns et coll. [134] ont montré que la restructuration peut aussi se produire lors d'une agglomération brownienne en présence de forces répulsives. Ils postulent que la fréquence de collision étant alors faible, des particules placées en périphérie de l'agglomérat ont le temps de s'y intégrer (plus de points de contact) avant que ne se produise une autre collision. L'agglomérat devient donc plus dense et d_F est égale à 2,2 (au lieu de 1,78 observé pour le mécanisme DLA). Conformément à cette hypothèse, les auteurs trouvent que plus la fraction volumique est élevée, plus d_F est petite : la fréquence de collision augmentant avec Φ, la restructuration n'a pas le temps de se faire. Pour le mécanisme DLA, ils ne trouvent pas d'influence de Φ.

Aubert et Cannell [135] ont observé une restructuration lors de leurs expériences avec des silices colloïdales sphériques (conditions correspondant au mécanisme DLA) : les agglomérats formés ont initialement d_F = 1,75 pour atteindre 2,08 (la valeur trouvée pour le mécanisme RLA) après une période de restructuration pouvant atteindre plusieurs heures.

Adachi et coll. [136] ont démontré que la notion de fractalité n'est pas applicable aux petits agglomérats. Lors de leur étude de l'agglomération brownienne (particules de polystyrène de 1,96 µm ; mécanisme DLA), ils trouvent que les petits agglomérats ont tendance à être linéaires, la dimension fractale augmentant avec leur taille. Pour des agglomérats composés de plus de 50 particules primaires, ils retrouvent le résultat habituel (d_F = 1,75).

type de collision	S ou E	mécanisme	d_F	Réf.
brownienne	S	DLA particule-agglomérat	2,5	Jullien [131]
	S	DLA agglomérat-agglomérat	1,78	Jullien [131]
	E	DLA agglomérat-agglomérat	1,82	Sorensen [137]
	E	DLA agglomérat-agglomérat (avec restructuration)	2,1	Jullien [131]
	E	DLA agglomérat-agglomérat	1,75	Burns [134]
	E	DLA agglomérat-agglomérat	1,75 (2,08 après restructuration)	Aubert [135]
	E	DLA agglomérat-agglomérat	1,7	Kyriakidis [138]
	E	DLA agglomérat-agglomérat	1,78	Axford [139]
	E	RLA	2,04	Jullien [131]
	E	RLA	2,1	Axford [139]
	E	RLA	2,2	Burns [134]
	E	RLA	2,08	Aubert [135]
laminaire	E	agglomération sous cisaillement (écoulement de Couette)	2,1 (2,5 après restructuration)	Oles [132]
	E	agglomération sous cisaillement (écoulement de Couette)	2,24 ± 0,22	Serra [140]
turbulente	E	agglomération sous cisaillement avec restructuration	2,5	Kusters [118]
	E	agglomération sous cisaillement avec restructuration	2,3 (dans l'eau) 2,2 (dans l'heptane)	Saint-Raymond [141]
	E	agglomération sous cisaillement	2,3-2,65	Spicer [133]

Tableau 2.1.2 : dimension fractale des agglomérats pour différents mécanismes d'agglomération

2.1.3.4 Efficacité de collision pour des agglomérats fractals

Une conséquence importante de la fractalité des agglomérats est que la fréquence de collision est plus élevée que celle prévue par les modèles de type "coalescence". Ceci est dû au fait que la taille d'un agglomérat augmente plus rapidement que pour des agglomérats avec une porosité constante.

La surface de collision associée à un agglomérat est une donnée importante lors de l'étude de l'agglomération. La surface de collision d'un objet à symétrie sphérique est sa projection sur un plan quelconque. Le résultat est souvent exprimé sous la forme d'un rayon de collision normalisé par celui de la particule primaire :

$$\beta_i = \frac{a_i}{a_1} \tag{2.35}$$

où β_i : rayon de collision adimensionné pour un agglomérat contenant i particules primaires

Le rayon de collision a_i d'un agglomérat fractal contenant i particules primaires de rayon a_1 est donné par [142] :

$$a_i = a_1\left(\frac{i}{S}\right)^{1/d_F} \tag{2.36}$$

S est le facteur de structure, lequel a été déterminé par Gmachowski [142] par des simulations numériques :

$$S = 0{,}42\, d_F - 0{,}22 \tag{2.37}$$

Axford et coll. [139] proposent une autre relation :

$$S = 1{,}5(1/3)^{d_F} \tag{2.38}$$

Contrairement à Gmachowski [142], Axford et coll. [139], Soerensen et Roberts [137] ont effectué des simulations et expériences qui montrent que S diminue avec d_F.

Oh et coll. [143] donnent une explication pour le fait que les relations liant S et d_F soient différentes suivant les auteurs : il peut y avoir un frittage partiel ou un recouvrement de deux particules primaires dans l'agglomérat.

On en déduit la fraction volumique de solide en fonction de la distance du centre de l'agglomérat est donnée par [141] :

$$\Phi_{agg}(r) = \frac{S}{3} d_F \left(\frac{r}{a_1}\right)^{1/d_F} \tag{2.39}$$

En intégrant sur le rayon de collision on obtient la fraction volumique de solide moyenne dans l'agglomérat $\overline{\Phi}_{agg}$ [142] :

$$\overline{\Phi}_{agg} = S\left(\frac{a_i}{a_1}\right)^{d_F-3} \tag{2.40}$$

Kusters [118,129] a présenté une procédure pour calculer l'efficacité de collision entre deux objets fractals qui est basée sur un modèle dénommé "cœur-coquille" (core-shell). Il est supposé qu'un agglomérat est composé d'un cœur impénétrable et d'une coquille

complètement perméable au liquide. La résistance hydrodynamique dans un écoulement est donc uniquement due au coeur de l'agglomérat et peut être traitée comme celle d'une sphère rigide. Le diamètre extérieur détermine en revanche le point de contact entre deux agglomérats.

Kusters considère le cas d'une collision entre deux agglomérats composés de i et j particules primaires (avec $i > j$ et $j > 1$). La perméabilité κ_i du plus grand agglomérat est donnée par Happel [144] :

$$\kappa_i = \frac{3 - \frac{9}{2}\overline{\Phi}_{agg}^{1/3} + \frac{9}{2}\overline{\Phi}_{agg}^{5/3} - 3\overline{\Phi}_{agg}^{2}}{9\overline{\Phi}_{agg}\left(3 + 2\overline{\Phi}_{agg}^{5/3}\right)\overline{\xi}} 2a_1^2 \qquad (2.41)$$

$\overline{\xi}$ est un facteur d'écran moyen qui, suivant Sonntag et Russel [145,146], est égal à environ 0,5 pour tous les agglomérats sauf les doublets pour lesquels $\overline{\xi}$ = 0,724. On définit alors un rayon adimensionné de Debye :

$$\xi = \frac{a_i}{\kappa_i^{1/2}} \qquad (2.42)$$

L'efficacité de collision peut être exprimée en fonction du rayon adimensionné de Debye [141] à partir des résultats présentés par Kusters [118] :

$$\alpha_{ij}(\xi) = 1 - \tanh\left(0{,}1\xi^{1{,}35}\right) \qquad \text{pour } \frac{a_j}{a_i} > 0{,}1 \qquad (2.43)$$

$$\alpha_{ij}(\xi) = 1 - \tanh\left(0{,}18\xi^{0{,}4}\right) \qquad \text{pour } \frac{a_j}{a_i} < 0{,}1 \qquad (2.44)$$

Kusters [118] utilise un noyau d'agglomération de Saffman et Turner [122] (voir tableau 2.1.2) modifié pour calculer le nombre de collisions par unité de volume :

$$K_{ij} = \left(\frac{3\pi}{10}\right)^{1/2}\left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{1/2}\left(a_i + a_j\right)^3 \delta\alpha_{ij} \qquad (2.45)$$

Il introduit un facteur correctif δ (δ = 0,7) pour rendre compte de l'inhomogénéité de la turbulence dans une cuve agitée. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs. Par exemple, Wu et Patterson [147] ont examiné le champ de cisaillement dans une cuve agitée par une turbine Rushton. Ils trouvent que la dissipation d'énergie est 15 fois plus élevée dans la zone de l'agitateur (représentant 9 % du volume total) que dans le reste de la cuve.

Le modèle de Kusters [118] a été appliqué par Saint-Raymond et coll. [141] pour modéliser l'agglomération turbulente de particules d'alumine dans l'eau et dans l'heptane. Ces auteurs soulignent que le modèle de Kusters, qui rend compte de la morphologie fractale des agglomérats et des interactions hydrodynamiques, néglige les interactions physico-chimiques. Pour cette raison Saint-Raymond et coll. [141] adaptent l'approche conseillée dans [129] qui consiste à comparer l'efficacité de collision trouvée avec le modèle de Kusters [118] pour l'agglomérat fractal à celle obtenue en considérant les agglomérats compacts (application des équations 2.29 à 2.31). Dans ce dernier cas, on ne rend pas compte de la nature fractale des agglomérats, mais on inclue l'influence des interactions interparticulaires. Saint-Raymond et coll. [141] suggèrent que l'efficacité de collision qui représente le mieux la réalité est la plus grande des deux.

2.1.3.5 Fragmentation des agglomérats

Dans le chapitre 2.1.3, l'agglomération a été traitée comme un processus irréversible : elle se poursuit jusqu'à ce que toutes les particules primaires forment un seul agglomérat. Cependant, il est désormais reconnu que des agglomérats formés sous cisaillement (agitation mécanique, écoulement de Couette etc.) atteignent une taille limite qui dépend de la vitesse de cisaillement et des forces de cohésion dans l'agglomérat [34]. De nombreux auteurs ont trouvé une relation expérimentale entre la taille limite des agglomérats (rayon limite a_{lim}) et la vitesse de cisaillement, qui se met sous la forme d'une loi de puissance :

$$\frac{a_{lim}}{a_1} = C\,\bar{\dot{\gamma}}^{-n} \qquad (2.46)$$

où C et n sont des constantes. n est dans la plupart des cas compris entre 0,5 et 0,8 [115]. Plus les agglomérats sont petits, plus n est petit [148].

Deux approches ont été développées pour expliquer l'existence d'une taille limite :

- dans l'une, il est postulé que la taille limite est due à une efficacité de collision égale à zéro quand deux agglomérats entrent en collision et forment un agglomérat de taille supérieure à cette taille limite.
- l'autre approche considère que la taille limite correspond à un équilibre dynamique entre agglomération et fragmentation.

Examinons d'abord la première approche. Brakalov [115] développe l'argumentation suivante : lors de l'agglomération sous cisaillement de deux particules sphériques, l'efficacité de collision diminue quand la taille des particules augmente. Ceci est dû au fait que les forces hydrodynamiques, qui peuvent fragmenter les doublets formés, augmentent plus rapidement avec la taille des particules que les forces attractives. L'auteur postule que ce phénomène est encore plus marqué pour des agglomérats, car la cohésion entre deux agglomérats est donnée par les forces attractives entre deux particules primaires. Les agglomérats sont donc plus fragiles que le doublet de particules solides compactes de même tailles, et l'efficacité de collision peut atteindre zéro.

Brakalov [115] détermine une taille limite par une analyse de trajectoires. Pour expliquer ses résultats expérimentaux, il suppose la présence d'une force répulsive à court rayon d'action qu'il modélise par une loi empirique (voir équation 2.16).

Elimelech et coll. [34] remarquent qu'il existe des cas (par exemple la fragmentation d'agglomérats sous vitesse de cisaillement importante, mais formés sous une vitesse de cisaillement faible) pour lesquels l'approche de Brakalov n'est certainement pas applicable.

Considérons l'autre approche qui suppose une compétition entre agglomération et fragmentation. La vitesse de fragmentation, négligeable au début de l'expérience, devient égale à la vitesse d'agglomération à un stade avancé de cette dernière. Dans ce cas, l'agglomération accompagnée de fragmentation peut être représentée par une réaction quasi-chimique (comme pour l'agglomération irréversible dans le chapitre 2.1.3.1). Le bilan de population s'écrit alors :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\ i+j=k}}^{k-1} K_{ij}\, n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik}\, n_i - \frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\ i+j=k}}^{k-1} K_{ij}^{f}\, n_k + \sum_{i=k+1}^{\infty} K_{k,i-k}^{f} n_i \qquad (2.47)$$

Les constantes cinétiques K_{ij}^{f} sont dénommées **noyaux de fragmentation.**

Trois types de mécanisme de fragmentation apparaissent dans la littérature :

- érosion de particules primaires de la surface des agglomérats [148-150]
- fragmentation de l'agglomérat en plusieurs petits morceaux [118,141,151]
- fragmentation par collision entre agglomérats [140,153,154]

Mühle et Domasch [148], Ayazi Shamlou et coll. [149] et Lu et coll. [150] indiquent, que le mécanisme de fragmentation prédominant pour des agglomérats ayant une taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov (domaine visqueux de la turbulence) est l'érosion de surface.

Ayazi Shamlou et coll.[149] ont présenté une modélisation du noyau de fragmentation. Ils proposent la relation intuitive suivante pour décrire l'influence de la vitesse de cisaillement sur le noyau de fragmentation :

$$K_{ij}^{f} = \frac{1}{\sqrt{15}}\dot{\gamma}\exp\left(-\sigma_{agg}/\tau_{agg}\right) \qquad (2.48)$$

où τ_{agg} : contrainte de cisaillement ($\tau_{agg} = \mu\dot{\gamma}$)

σ_{agg} : pression de cohésion

$15^{-1/2}\dot{\gamma}$ est la fréquence de l'événement pouvant conduire à la fragmentation. $\exp\left(-\sigma_{agg}/\tau_{agg}\right)$ est l'efficacité de fragmentation. σ_{agg} est proportionnelle à la force de cohésion entre deux particules primaires due aux forces de Van der Waals pondérée par le nombre de coordination d'une particule primaire dans l'agglomérat. σ_{agg} vérifie selon les auteurs :

$$\sigma_{agg} = 0{,}44\Phi_{agg}^{2,2}\frac{A}{h^2\,2a_1} \qquad (2.49)$$

h est la distance séparant deux particules primaires dans l'agglomérat. Pour un agglomérat fractal, la fraction volumique de solide dans l'agglomérat et donc σ_{agg} est une fonction décroissante de la distance à son centre. Un gros agglomérat est donc plus fragile qu'un petit et peut être fragmenté plus facilement dans un écoulement sous cisaillement.

Ce type de noyau a été étendu à la fragmentation d'un agglomérat en plusieurs fragments [141].

Cependant, les études expérimentales ne permettent pas de déterminer directement le noyau de fragmentation. Seule, l'expression $a_{\lim}/a_1 = f(\bar{\dot{\gamma}})$ est accessible.

Spicer et coll. [133] ont examiné la floculation de particules de latex de polystyrène dans une cuve agitée. Ces auteurs trouvent que la taille maximale obéit à une loi similaire à (2.46) :

$$\frac{a_{\lim}}{a_1} \sim \bar{\dot{\gamma}}^{-0{,}56} \qquad (2.50)$$

Serra et Casamitjana [152] ont étudié l'agglomération et la rupture d'agglomérats de particules de latex de polystyrène (2 µm) dans un écoulement de Couette à forte force ionique (1,3 M) en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique. Un granulomètre de diffraction laser en ligne leur permet de calculer le diamètre moyen des agglomérats. Ils trouvent un état stationnaire tel que :

$$\frac{a_{\lim}}{a_1} = 310\,\bar{\dot{\gamma}}^{-0{,}7} \qquad (2.51)$$

Cette loi n'est valable que pour les faibles fractions volumiques ($\Phi < 6{\cdot}10^{-5}$). Au delà, elle dépend de la fraction volumique : la fragmentation serait due dans ce cas à la collision entre agglomérats, et non plus seulement entre l'agglomérat isolé et les tourbillons. Pour cette raison, ils modifient le bilan de population pour tenir compte de ce nouveau mécanisme de fragmentation en introduisant un noyau de fragmentation dépendant de Φ :

$$K_{ij}^{f} = k'(\Phi)\bar{\dot{\gamma}}^{b(\Phi)}V_i^{1/3} \qquad (2.52)$$

avec : $b = 1{,}89$ $k' = 0{,}01$ pour $\Phi < 6\ 10^{-5}$
$b = 2{,}78$ $k' = 0{,}001$ pour $\Phi = 7{,}5{\cdot}10^{-5}$
$b = 5{,}62$ $k' = 2{\cdot}10^{-8}$ pour $\Phi = 10{\cdot}10^{-5}$
V_i : volume de l'agglomérat

Chimmili et coll. [154] considèrent l'agglomération-fragmentation de billes de verre d'un diamètre de 4 µm dans un viscosimètre de Couette. Les agglomérats prélevés sont observés au microscope. Les auteurs supposent que l'état stationnaire correspond à un équilibre entre agglomération et fragmentation. Ils trouvent un bon accord entre leurs mesures et le modèle en ce qui concerne la taille finale des agglomérats en appliquant une loi de puissance et en utilisant l'exposant 0,56 trouver par Spicer et coll. [133]. :

$$\frac{a_{\lim}}{a_1} = 9\,\bar{\dot{\gamma}}^{-0{,}56} \qquad (2.53)$$

Contrairement à Serra et Casamitjana [152], ces auteurs n'observent pas d'influence de la fraction volumique sur la taille finale des agglomérats ($5{\cdot}10^{-5} < \Phi < 4{\cdot}10^{-4}$).

On peut conclure de l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 2.1 que l'agglomération de poudres en suspension ne peut être traitée sans prendre en compte l'ensemble de ses multiples aspects : physico-chimiques, hydrodynamiques et morphologiques.

2.2 Caractérisation du solide utilisé

Le choix du solide pour l'étude de l'agglomération s'est porté sur le dioxyde de titane RL60 fourni par Millennium Inorganic Chemicals (MIC) qui a déjà été utilisé lors de l'étude de rétrodiffusion (voir chapitre 1.3.1). Les raisons du choix de ces particules, utilisées comme pigment blanc, sont les suivantes :

- la volonté d'effectuer une étude avec un produit fréquemment rencontré dans l'industrie,
- la disponibilité en grande quantité à prix abordable,
- la pureté du produit.

Avant de commencer l'étude de l'agglomération, il est indispensable de bien caractériser le système expérimental : d'une part pour déterminer si le solide se prête à une telle étude et d'autre part pour finalement exploiter les résultats expérimentaux. La plupart des méthodes de caractérisation utilisées sont des méthodes classiques et ne sont pas décrites dans la suite de ce texte. Par contre, des préparations particulières d'échantillons seront indiquées.

2.2.1 Composition chimique

Habituellement, les particules de dioxyde de titane utilisées comme pigment ont subi un traitement de surface pour des raisons de dispersibilité, de stabilité de suspension, d'opacité et de durabilité [155,156]. La durabilité des peintures contenant du TiO_2 non-traité est faible à cause de la photo-activité du rutile : les liants et les polymères (qui augmente la brillance) ajoutés à la peinture se dégradent en présence d'un rayonnement UV [155]. Le traitement de surface consiste en une déposition subséquente d'oxydes (par exemple SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, P_2O_5) par co-précipitation à la surface des particules. Le pourcentage de la masse du dépôt par rapport à la masse totale varie en général entre 1 et 15 % [155]. Selon ce pourcentage, les propriétés optiques et physico-chimiques sont plus ou moins différentes de celles du TiO_2 pur. Il est donc important pour mieux comprendre le comportement physico-chimique et optique de déterminer la nature et la quantité d'oxydes déposés à la surface des particules. Pour ce faire, il a été fait appel à la méthode de fluorescence X (appareil Philipps PW 1404). Le résultat de l'analyse est montré dans le tableau 2.2.1.

oxyde	% en masse
SiO_2	0,24 ± 0,002
Al_2O_3	3,22 ± 0,032
P_2O_5	0,26 ± 0,003

Tableau 2.2.1 : résultat de l'analyse de la composition chimique du TiO_2 RL60 à l'aide de la fluorescence X

On constate alors que le dépôt consiste en un mélange de trois oxydes dont l'alumine est le composant principal.

2.2.2 Propriétés morphologiques

Nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Zeiss Gemini et d'un microscope électronique à transmission (MET) Philips CM200 pour caractériser la forme et la granulométrie des particules. L'étude avec le MEB s'est déroulée dans l'équipe du Professeur Ripperger à l'Université Technique de Dresde. Sur les figures 2.2.1 a et 2.2.1 b est montrée une prise de vue des particules effectuée à l'aide du MEB. Les figures 2.2.2 a et 2.2.2 b représentent les photos effectuées avec le MET.

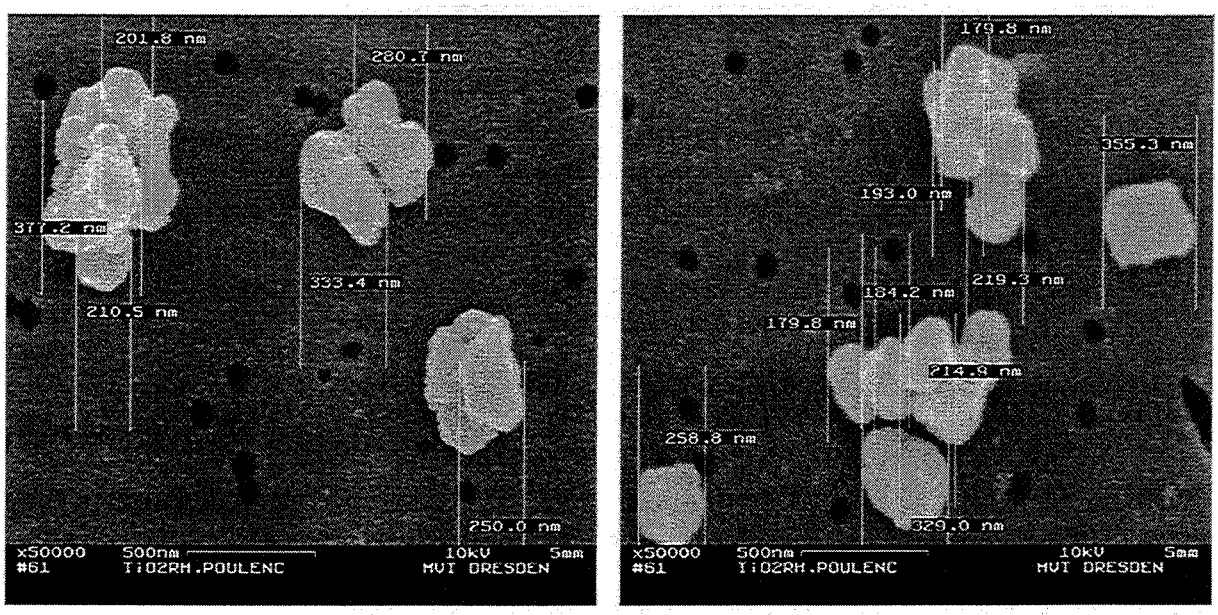


Figure 2.2.1 a et b : particules de dioxyde de titane (RL60, MIC) examinées par MEB

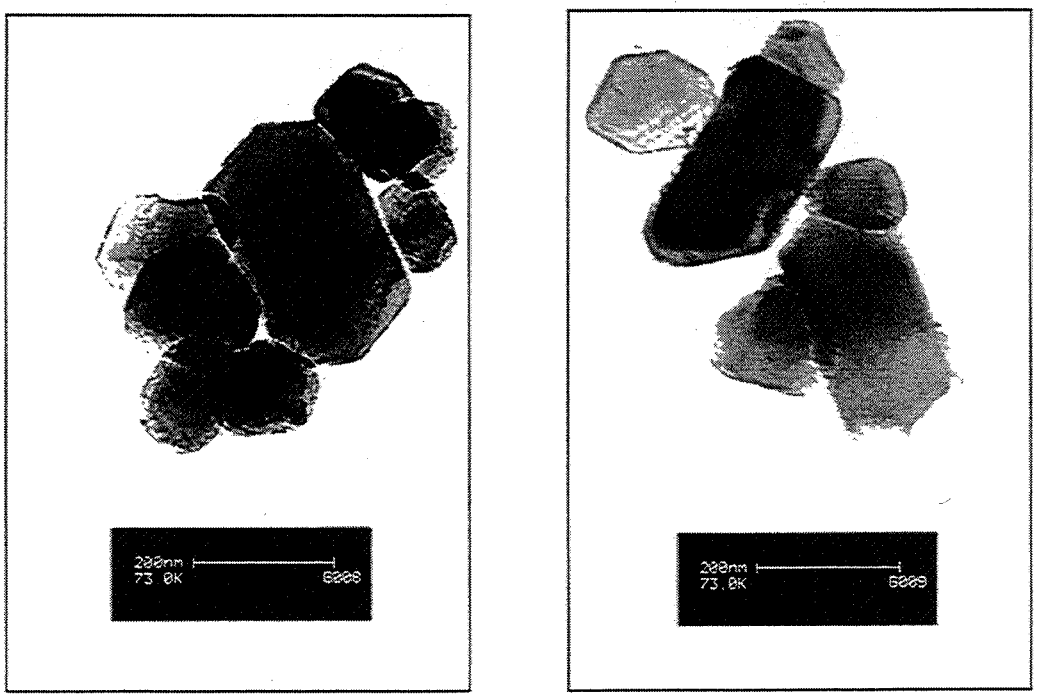


Figure 2.2.2 a et b : particules de dioxyde de titane (RL60, MIC) examinées par MET

On remarque sur les photos MEB des grandes structures qui consistent en particules agglomérées. Les prises de vue du MEB et du MET montrent que la forme des particules

primaires est anguleuse. De plus, l'analyse d'une vingtaine de photos MEB et MET nous permet de dire, que la taille des particules primaires est comprise entre 0,15 et 1 µm environ. Pour déterminer une distribution granulométrique quantitative du solide, nous avons utilisé un granulomètre de diffraction (Coulter LS130) dont la gamme de mesure est comprise entre 0,1 et 900 µm. Comme l'a montré la microscopie électronique, la taille des particules est proche de la limite inférieure de mesure de l'appareil. Nous avons donc procédé à une analyse du solide à l'aide d'un autre granulomètre de diffraction (Mastersizer S, Malvern) permettant des mesures jusqu'à 0,05 µm. Sur les figures 2.2.3 et 2.2.4 sont présentées les distributions en nombre ($q_0(d)$) et en volume ($q_3(d)$) trouvées avec le LS130 et le Mastersizer S respectivement :

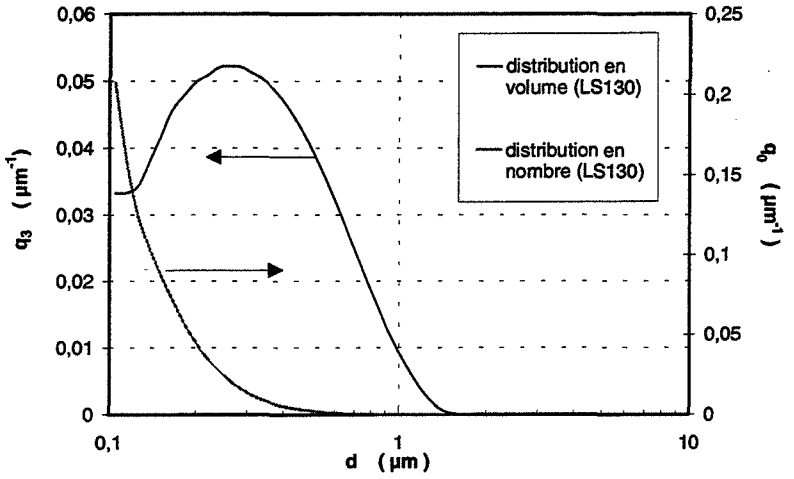


Figure 2.2.3 : distributions granulométriques en nombre et en volume mesurées avec le LS130

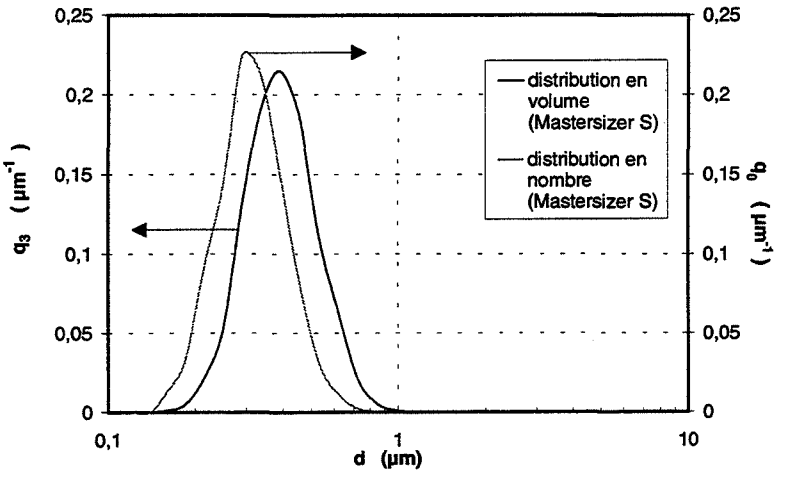


Figure 2.2.4 : distributions granulométriques en nombre et en volume mesurées avec le Mastersizer S

Comparant les mesures des deux appareils, on constate que, contrairement au Mastersizer S, le LS130 donne une distribution en volume où la densité de population n'est pas nulle pour un diamètre d égal à 0,1 µm. En convertissant la distribution granulométrique en volume en une distribution en nombre, on obtient donc un grand nombre de particules dont la taille est proche de 0,1 µm. Nous n'avons pourtant pas pu observer par microscopie des particules ayant une taille inférieure ou égale à 0,1 µm. Nous en concluons que la mesure du LS130 est probablement erronée du fait d'une trop faible résolution près de la limite inférieure de mesure. Nous avons donc décidé de travailler avec la distribution donnée par le Mastersizer S,

celle-ci étant plus en accord avec les résultats de la microscopie. Dans le tableau 2.2.2 sont présentées les caractéristiques granulométriques données par le Mastersizer S :

produit	diamètre moyen en volume (µm)	diamètre moyen en nombre (µm)	écart type en nombre (µm)
TiO_2 RL60	0,44	0,35	0,27

Tableau 2.2.2 : caractéristiques granulométriques du TiO_2 RL60 mesurées avec le Mastersizer S

2.2.3 Propriétés physiques

La masse volumique du TiO_2 a été déterminée par pycnométrie hélium (AccuPyc 1330) La moyenne sur 10 mesures est égale à 4100 kg m^{-3} ; l'écart-type s'élève à 7 kg m^{-3}. La valeur de ρ_{TiO2} déterminée est légèrement inférieure à celle indiquée dans la littérature pour le rutile pur (4260 kg m^{-3} [157]). Ceci est dû au dépôt d'oxydes, lequel a une masse volumique plus faible.

Des mesures d'adsorption à l'aide de la méthode BET ont montré que les particules ne sont pas poreuses.

2.2.4 Propriétés physico-chimiques

Nous avons déjà fait remarquer dans le chapitre 2.1.1.2 qu'un oxyde métallique introduit dans un milieu aqueux acquiert une charge électrique à sa surface. La présence de cette charge est due à un mécanisme identifié par Parks et de Bruyn [96] et Yopps et Fuerstenau [97] (figure 2.1.1). Ce mécanisme montre que les ions H_3O^+ et OH^- sont déterminants pour le potentiel de surface des particules : suivant la concentration en ions H_3O^+ et OH^- dans la suspension, la surface peut alors être chargée positive, négative ou ne pas être chargée (PCN), ce qui conduit à une stabilité de la suspension plus ou moins élevée.

Pour mettre en évidence l'influence du pH et de la force ionique sur la stabilité de la suspension, nous avons effectué des mesures du potentiel zêta. L'appareil utilisé lors de cette mesure est un acoustophorémètre (DT1200, Dispersion Technology) exploitant le potentiel de vibration (chapitre 1.2.4.7). L'avantage de cette technique est la possibilité de mesurer le potentiel zêta à forte fraction volumique (autour d'une fraction volumique de 0,01). Le DT1200 est muni d'un titrage automatique permettant la mesure du potentiel zêta des particules en suspension en fonction du pH. Le logiciel d'exploitation permet de choisir le temps pour équilibrer le système et la dérive temporelle maximale admise du pH. Un agitateur magnétique incorporé dans la cellule de mesure assure un mélange homogène de l'acide ou de la base dans la suspension à titrer et évite la sédimentation du solide.

Nous avons préparé des suspensions en ajoutant 4,2 g de TiO_2 correspondant à une fraction volumique d'environ 0,01 dans 0,1 L de solution de nitrate de potassium de force ionique constante (10^{-3}, 10^{-2} ou 10^{-1} mol L^{-1}). Pour des forces ioniques de 10^{-3} et 10^{-2} mol L^{-1}, nous avons ensuite fixé le pH à 4 et dispersé la poudre à l'aide d'une sonde à ultrasons. A une force ionique de 10^{-1} mol L^{-1} la suspension n'est plus stable à pH = 4. Pour cette raison, le pH initial a été fixé à 2 pour éviter une réagglomération des particules.

La gamme de pH examinée a été limitée à des pH compris entre 4 et 10 (2 et 10 pour $I = 10^{-1}$ mol L^{-1}) afin d'éviter une augmentation considérable de la force ionique pendant le titrage.

Cette dernière a été effectuée à l'aide de potasse 1 M. Le temps de mise en équilibre a été fixé à 5 minutes.

Le DT1200 ne possède pas de régulation de température. Comme l'agitateur magnétique provoque un échauffement de la suspension conduisant à une mauvaise répétabilité des mesures, nous avons ajouté un circuit de refroidissement extérieur fonctionnant en continu ; une pompe péristaltique prélève une partie de la suspension, la fait circuler dans un échangeur de chaleur posé dans un bain thermorégulé et la réinjecte finalement dans la cellule de mesure. Ceci nous a permis de travailler à la température constante de 25°C.

Nous avons effectué deux titrages par force ionique et trois mesures pour chaque pH. Le potentiel zêta mesuré en fonction du pH est présenté sur la figure 2.2.5.

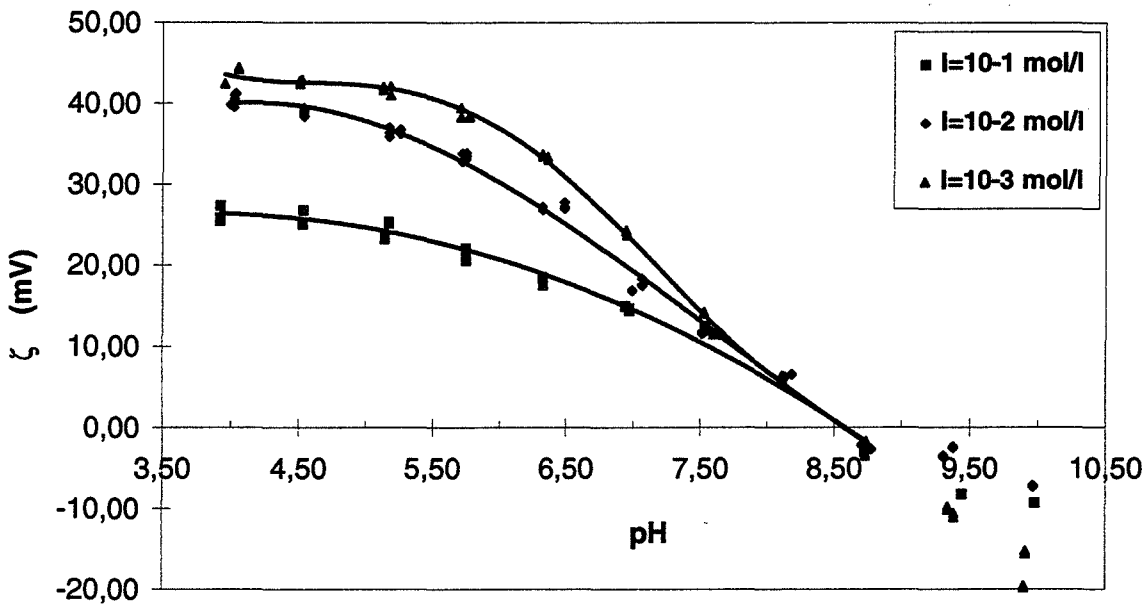


Figure 2.2.5 : potentiel zêta mesuré à l'aide du DT1200 en fonction du pH et de la force ionique (T = 25°C)

On constate que pour des pH inférieurs à 8 le potentiel zêta mesuré est une fonction décroissante de la force ionique comme prévu par la théorie. Ceci n'est plus vrai dans la gamme de pH où ζ est négatif. De plus, on remarque dans cette gamme une plus grande dispersion entre les mesures pour la même force ionique. La raison en est probablement que les agglomérats formés lors de le titrage à pH croissant ne sont plus maintenus en suspension par l'agitation. Ceci est en accord avec l'observation faite à la fin de l'expérience d'un dépôt de particules sur le fond de la cellule de mesure. Comme la fraction volumique est un paramètre important quand on détermine le potentiel zêta par acoustophorèse, un changement de celle-ci au cours de l'expérience entraîne des erreurs de mesure. Par conséquent, pour tracer des courbes d'interpolation seuls les pH entre 4 et 8,7 ont été exploités. On constate que toutes les courbes pour des forces ioniques différentes se croisent pour un pH de 8,6 et $\zeta = 0$ mV. Cela nous montre que le nitrate de potassium n'est pas spécifiquement adsorbé à la surface des particules. Il s'agit donc d'un électrolyte indifférent ; le pH de 8,6 représente le point de charge nulle de l'oxyde.

Pour vérifier ce résultat, nous avons fait appel à une deuxième méthode de mesure : la microélectrophorèse (Zetaphorometer, Séphy) effectuée à faible fraction volumique. Sur la figure 2.2.6 est présenté ζ en fonction du pH.

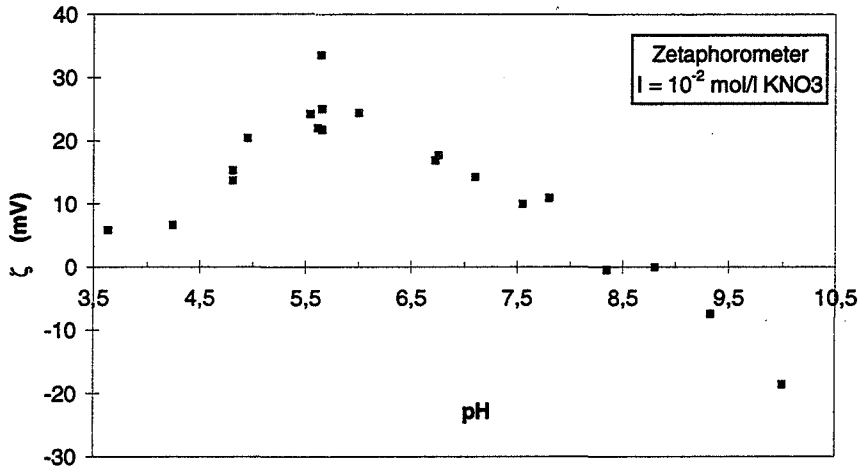


Figure 2.2.6 : potentiel zêta mesuré par microélectrophorèse en fonction du pH et de la force ionique (T = 25°C)

On constate que pour pH < 5,5 le potentiel zêta décroît. Ceci n'est pas conforme aux mesures effectuées avec le DT1200 et aux résultats expérimentaux présentés dans la littérature. Nous supposons qu'il s'agit d'une erreur de mesure provoquée par l'agglomération des particules sur la surface de la cellule de mesure réalisée en quartz. L'agglomération de particules TiO_2 sur des surfaces en silice devient de plus en plus importante quand on s'approche du PCN de la silice (pH ≈ 2) [158]. Cependant, le résultat le plus important de cette étude est que le PCN à pH = 8,6 trouvé par l'acoustophorèse est confirmé par l'électrophorèse.

Dans la littérature, on trouve pour le dioxyde de titane (rutile) un PCN à pH ≈ 6 [158-160] avec des variations dues à la chimie de surface [161]. Le dioxyde de titane RL60 dont la surface a été traitée, se comporte donc due au traitement de surface comme une alumine-α pour laquelle, suivant différents auteurs, le PCN se situe entre 8 et 9,5 [96,158,162].

Nous avons également effectué des mesures du potentiel zêta à l'aide du DT1200 en fonction de la force ionique pour un pH constant de 4. Les résultats obtenus pour T = 25°C sont présentés sur la figure 2.2.7.

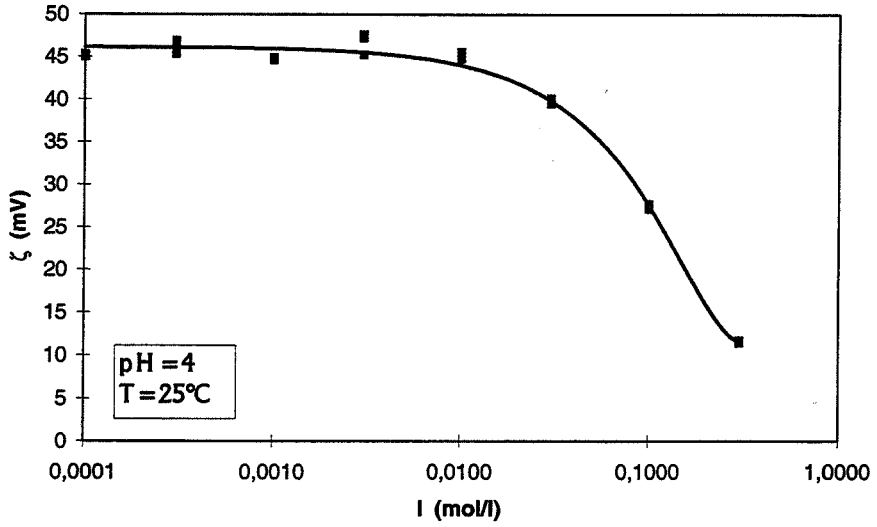


Figure 2.2.7 : potentiel zêta en fonction de la force ionique (pH = 4 et T = 25°C)

On constate qu'à faible force ionique, ζ est constante et égale à 46 mV. Il chute brutalement pour une valeur de la force ionique égale à 10^{-2} mol L^{-1}.

Toutes les mesures d'acoustophorèse et de microélectrophorèse ont été effectuées avec l'aide de Monsieur F. Hinze dans le laboratoire du Professeur Ripperger à l'Université de Dresde.

2.2.5 Propriétés optiques

Comme décrit dans le chapitre 2.2.1, les particules de TiO_2 utilisées sont couvertes d'un dépôt d'oxydes métalliques.

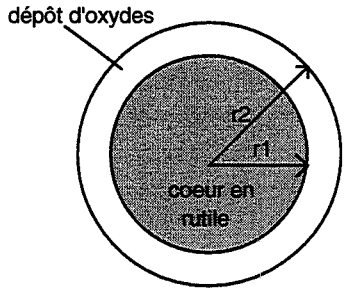


Figure 2.2.8 : schéma des particules de TiO_2

Suivant l'épaisseur du dépôt, les particules traitées et non traitées diffusent la lumière différemment [3,4]. Aden et Kerker [163] traitent rigoureusement le problème de la diffusion de la lumière par deux sphères concentriques à l'aide de la théorie de Mie. Cependant, pour une première estimation de l'influence de l'épaisseur du dépôt, on peut appliquer les formules empiriques présentées par Kerker [3] pour calculer le coefficient d'efficacité de diffusion. Dans notre cas, l'erreur sur Q_{sca} évaluée par des expressions empiriques est inférieure à 4 % comparée au calcul rigoureux [3].

Kerker [3] indique que Q_{sca} pour les deux sphères concentriques peut être approché par le facteur d'efficacité de diffusion calculé pour une sphère homogène ayant le même rayon et un indice de réfraction relatif pondéré par les volumes :

$$m' = m_1 q^3 + m_2 (1 - q^3) \qquad (2.54)$$

avec (voir aussi le schéma ci-dessus) :

$q = r_1 / r_2$

m' : indice de réfraction relatif pondéré par les volumes

m_1 : indice de réfraction relatif du coeur

m_2 : indice de réfraction relatif du dépôt

Il est supposé que, dans notre cas, le dépôt sur les particules de TiO_2 est composé uniquement d'alumine et représente 5 % de la masse totale de la particule. On en déduit une épaisseur du dépôt d'environ 3 nm (pour d = 0,35 µm). Appliquant l'expression (1.6) et intégrant sur la distribution granulométrique, on trouve pour λ_0 = 632,8 nm : $Q_{sca}(m')$ = 3,995 et $Q_{sca}(m_1)$ = 3,985. On peut donc négliger la présence du dépôt et supposer que la diffusion de la lumière par ces particules est identique à la diffusion par une particule de TiO_2 pur.

Des expressions de l'indice de réfraction du rutile en fonction de la longueur d'onde sont données pour les deux directions de polarisation [87] :

$$n_{\perp}^2 = 5{,}913 + 2{,}441 \cdot 10^7 / \left(\lambda_0{}^2 - 0{,}803 \cdot 10^7\right) \qquad (2.55)$$

$$n_{||}^2 = 7{,}197 + 3{,}322 \cdot 10^7 / \left(\lambda_0{}^2 - 0{,}843 \cdot 10^7\right) \qquad (2.56)$$

où λ_0 est exprimé en nm (450 nm < λ_0 < 1500 nm). Nos expériences étant réalisées avec de la lumière non-polarisée, nous considérons que l'indice approprié est obtenu en faisant la moyenne sur $n_{||}$ et $n_{\perp}$.

2.3 Dispositif expérimental et modes opératoires

2.3.1 Capteurs granulométriques in situ

Afin d'examiner l'agglomération du dioxyde de titane sur une gamme de fractions volumiques étendue, nous avons utilisé deux méthodes granulométriques différentes : la turbidimétrie pour les suspensions peu chargées (paragraphe 2.3.1.1) et la rétrodiffusion pour les suspensions chargées (paragraphe 2.3.1.2). L'avantage des deux capteurs est leur application à des mesures "in-line", c'est à dire in situ et en temps réel. La plupart des autres techniques granulométriques nécessitent un prélèvement et une dilution d'échantillons avant la mesure. Ceci provoque un certain nombre de problèmes :

⇒ un prélèvement peut perturber le système expérimental

⇒ un prélèvement représentatif est souvent difficile dans des suspensions

⇒ une dilution peut altérer l'état granulaire

⇒ il est impossible de suivre l'évolution de la distribution granulométrique dans un processus rapide comme par exemple l'agglomération à forte fraction volumique.

Dans les paragraphes 2.3.1.3 et 2.3.1.4 est présentée l'exploitation des mesures de turbidimétrie et de rétrodiffusion.

2.3.1.1 L'ensemble de mesure turbidimétrique

Ce capteur a été développé au laboratoire par Crawley, lequel en donne une description très détaillée [1]. Le principe de ce capteur est simple : une lampe Xe-Hg de 75W (Hamamatsu) émettant une lumière polychromatique ($190 < \lambda_0 < 800$ nm) est utilisée comme source lumineuse. La lumière est guidée vers la sonde par une fibre optique silice/silice de 600 µm de diamètre (Radiall). En traversant la suspension (chemin optique L = 10 mm) une partie de la lumière est diffusée par des particules. La lumière transmise est guidée par une autre fibre jusqu'au spectrophotomètre à réseau holographique (Jobin-Yvon) qui disperse la lumière sur une barette de 256 photodiodes. La barrette est reliée à une carte d'acquisition (Analog Devices RTI-800) installée dans un micro-ordinateur Amstrad 20386/20MHz. L'acquisition est pilotée par le logiciel MANIPAQ.PAS programmé en Turbo Pascal 7.0.

La sonde turbidimétrique (Figure 2.3.1) est constituée principalement de deux tubes en acier inoxydable qui servent à tenir les fibres optiques à la distance focale (10 mm) des lentilles plan-convexe en silice (diamètre 5 mm). Ce système assure un faisceau lumineux parallèle dans la zone de mesure et un très petit angle de réception.

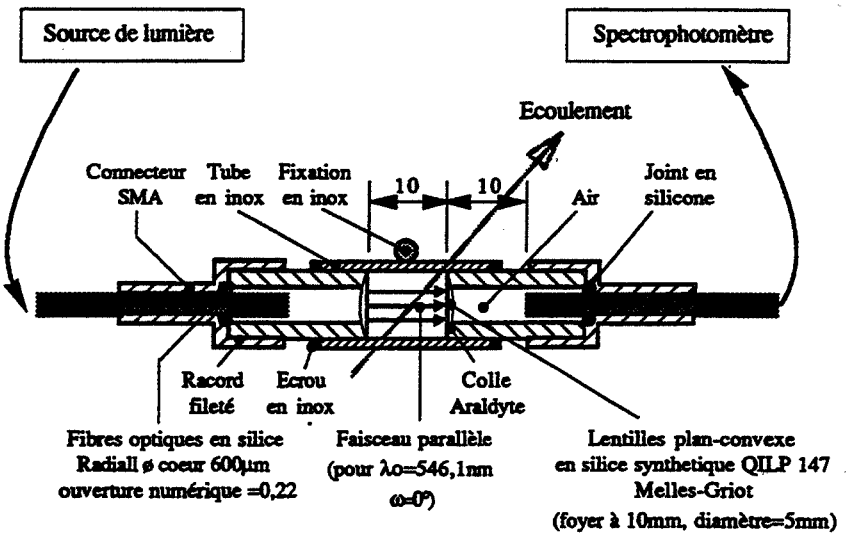


Figure 2.3.1 : schéma de la sonde turbidimétrique réalisée par Crawley [1]

La figure 2.3.2 montre des spectres expérimentaux de turbidité d'une suspension de TiO_2 pour différentes fractions volumiques.

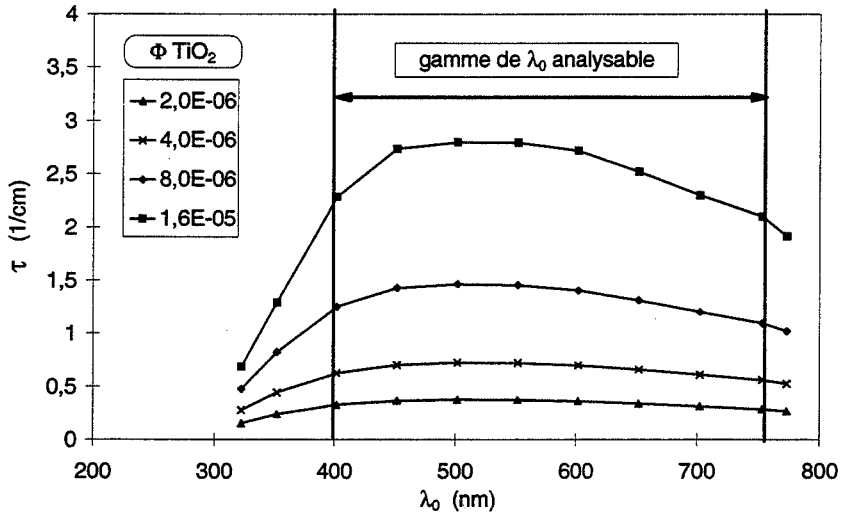


Figure 2.3.2 : spectres de turbidité d'une suspension de TiO_2 mesurés avec le capteur turbidimétrique

On constate une chute brusque de la turbidité pour $\lambda_0 < 400$ nm et $\lambda_0 > 760$ nm qui est due au fait que le réseau holographique ne disperse pas la lumière d'une manière parfaite : il y a toujours une partie de la lumière qui est réfléchie par le réseau sur tous les pixels de la barrette. L'effet de cette lumière parasite est d'autant plus marqué que l'intensité de la source est faible pour une longueur d'onde donnée. Ceci est vrai pour $\lambda_0 < 400$ nm (du fait de l'absorption par les lentilles) et $\lambda_0 > 760$ nm. Dans les deux cas, l'intensité de la source est inférieure à 10 % de l'intensité maximale qui est donnée pour 460 nm. Ceci peut avoir comme conséquence que l'intensité correspondant à la lumière parasite est du même ordre de grandeur que l'intensité incidente I_0 : la turbidité tend donc vers zéro.

Ceci nous permet alors de conclure que l'ensemble de mesure de turbidimétrie est applicable à la mesure de l'évolution d'un spectre d'extinction de lumière pour des longueurs d'onde comprises entre environ 400 et 760 nm.

2.3.1.2 L'ensemble de mesure de rétrodiffusion

Pour des fractions volumiques > $3 \cdot 10^{-5}$, nous avons utilisé le capteur de rétrodiffusion décrit dans le chapitre 1 sous une version légèrement modifiée : un contrôle continu de l'intensité du laser et une acquisition des données ont été mis en place.

⇒ Un contrôle continu de l'intensité du laser permet d'éliminer les effets de la variation temporelle de l'intensité du laser sur le signal de rétrodiffusion. Ce contrôle a été réalisé en plaçant une lame en verre très mince entre la source lumineuse et la lentille de dispersion (Figure 2.3.3). Une partie de la lumière est ainsi réfléchie et l'autre partie entre dans la fibre optique. L'intensité de la lumière réfléchie est mesurée par une photodiode (UDT-020D, UDT-Sensors).

⇒ L'acquisition des valeurs mesurées par la photodiode de référence est réalisée à l'aide d'une carte d'acquisition électronique (ADA2100, Real Time Devices) installée dans un ordinateur Kenitec 486/33MHz. La photodiode détectant la lumière rétrodiffusée est reliée à un multimètre Keithley 197 permettant des mesures d'une très grande précision. Le multimètre est connecté par un bus IEEE-488 à une carte GPIB placée également dans l'ordinateur. Le logiciel d'acquisition AC_MULT5.PAS qui pilote les deux cartes est programmé en TURBO PASCAL 7.1 et utilise des routines de Quinn-Curtis pour le graphisme en temps réel.

L'installation modifiée est présentée sur la figure 2.3.3.

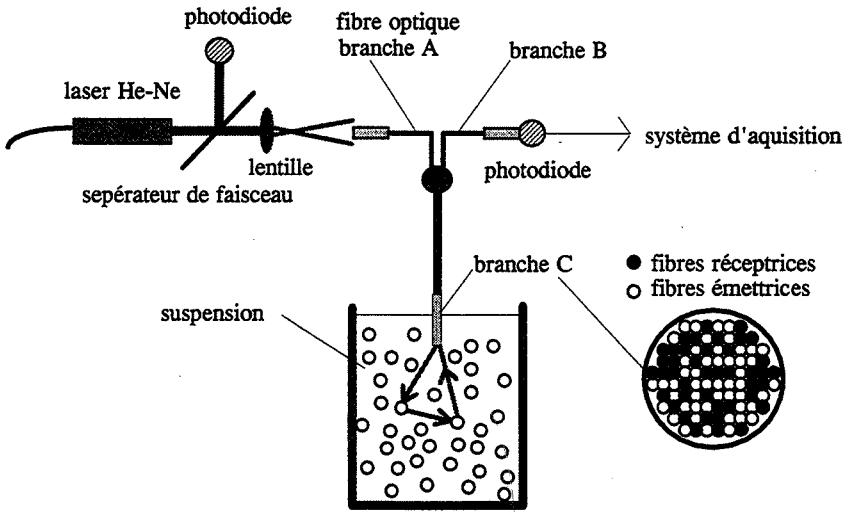


Figure 2.3.3 : l'ensemble de mesure de rétrodiffusion modifié

2.3.1.3 L'exploitation des mesures turbidimétriques

Pour une suspension monodisperse de N particules non-absorbantes par unité du volume, l'atténuation de la lumière à la longueur d'onde λ_0 est donnée par :

$$-\frac{dI(\lambda_0)}{dx} = N\sigma_{sca}(d,m,\lambda_0)I(\lambda_0) \qquad (2.57)$$

où $I(\lambda_0)$ est l'intensité de la lumière à l'abscisse x. Dans le cas de particules sphériques on obtient après intégration sur le chemin optique L et introduction du coefficient d'efficacité de diffusion :

$$\frac{1}{L}\ln\left[\frac{I_0(\lambda_0)}{I_L(\lambda_0)}\right]=\frac{\pi d^2}{4}NQ_{sca}(d,m,\lambda_0) \tag{2.58}$$

Le membre de gauche de l'équation (2.58) représente la définition de la turbidité $\tau(\lambda_0)$ d'une suspension à la longueur d'onde λ_0. Pour une suspension polydisperse $\tau(\lambda_0)$ est donnée par :

$$\tau(\lambda_0)=\frac{\pi}{4}\int_0^\infty Q_{sca}(d,m,\lambda_0)q_0(d)d^2\mathrm{d}d \tag{2.59}$$

En mesurant la turbidité pour plusieurs longueurs d'onde, on peut donc retrouver la distribution granulométrique des particules par une méthode mathématique d'inversion. Pour obtenir des informations plus détaillées concernant l'inversion des spectres, le lecteur peut consulter l'ouvrage de Crawley [1] qui traite ce sujet de manière très détaillée.

La déduction des équations ci-dessus repose sur l'hypothèse de la diffusion simple. Cela signifie qu'après la rencontre entre le faisceau incident et la particule, la lumière diffusée traverse le milieu sans rencontrer d'autres particules. On suppose aussi que l'angle d'acceptance Ω de la sonde est égal à zéro et que la lumière une fois diffusée ne peut donc pas être recueillie par la sonde. Cependant, un angle $\Omega = 0°$ n'est pas réalisable en pratique. Pour cette raison, on introduit une correction pour le coefficient de diffusion

$$Q_{sca}{}' = Q_{sca} - C_Q \tag{2.60}$$

Si Ω est inférieur à 10°, C_Q peut être trouvé à l'aide de l'expression suivante [164,165] :

$$C_Q=\frac{1}{\alpha_p{}^2}\int_0^{\Omega/2}\left(i_1(\theta)+i_2(\theta)\right)\sin\theta d\theta \tag{2.61}$$

Comme, dans notre cas, les lentilles utilisées ne sont pas des achromats, la distance focale et donc l'angle d'ouverture de la sonde dépendent de la longueur d'onde. Pour déterminer l'angle d'ouverture en fonction de λ, des mesures de spectres de particules monodisperses de différentes tailles (latex de polystyrène ; Sigma) ont été comparées aux spectres calculés avec un angle d'ouverture variable. Pour les calculs, nous nous sommes servis du logiciel QCP17.PAS développé par Saint-Raymond [2] utilisant la théorie rigoureuse de Mie pour le calcul de Q_{sca}. Sur la figure 2.3.4 est présenté l'angle d'ouverture $\Omega(\lambda)$, pour lequel le meilleur accord entre mesures et calculs a été trouvé.

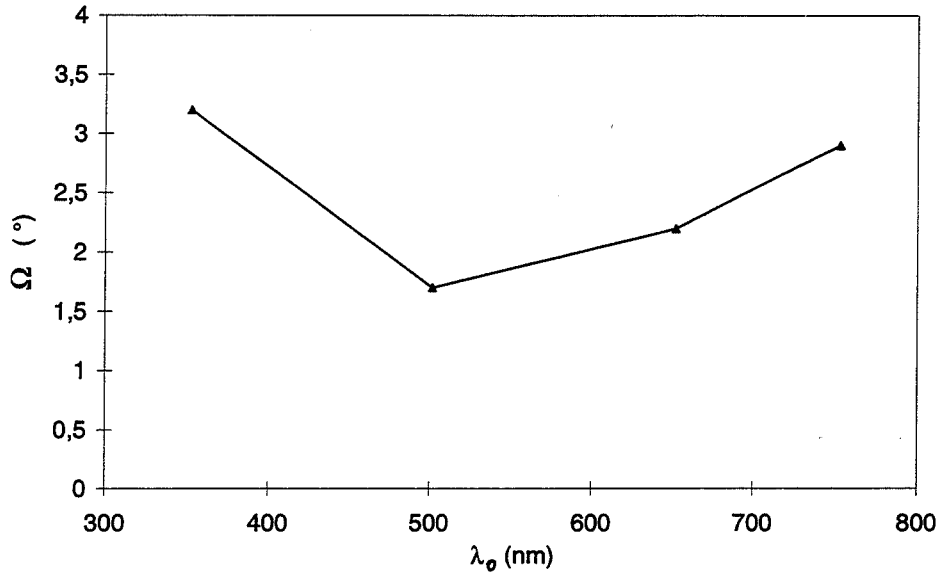


Figure 2.3.4 : angle d'ouverture du capteur turbidimétrique en fonction de la longueur d'onde

On constate que Ω varie entre 1,5 et 3° environ avec un minimum autour de 500 nm. Ceci est conforme au fait que la géométrie de la sonde a été choisie de façon à obtenir l'angle d'ouverture le plus faible pour $\lambda_0 = 546{,}6$ nm [2].

Après avoir choisi Ω = 2,1° pour $\lambda_0 = 633$ nm, nous avons calculé l'efficacité de diffusion à l'aide du logiciel QCP17H.PAS. Connaissant la taille des particules, on peut donc calculer l'inverse du libre parcours moyen en fonction de la fraction volumique (équation 1.35). Sur la figure 2.3.5 est présentée la turbidité mesurée pour différentes fractions volumiques en fonction de la valeur de $\tilde{\ell}^{-1}$ calculée. La droite théorique correspondant à $\tau = \tilde{\ell}^{-1}$ est indiquée sur la figure sous la forme d'une ligne pointillée.

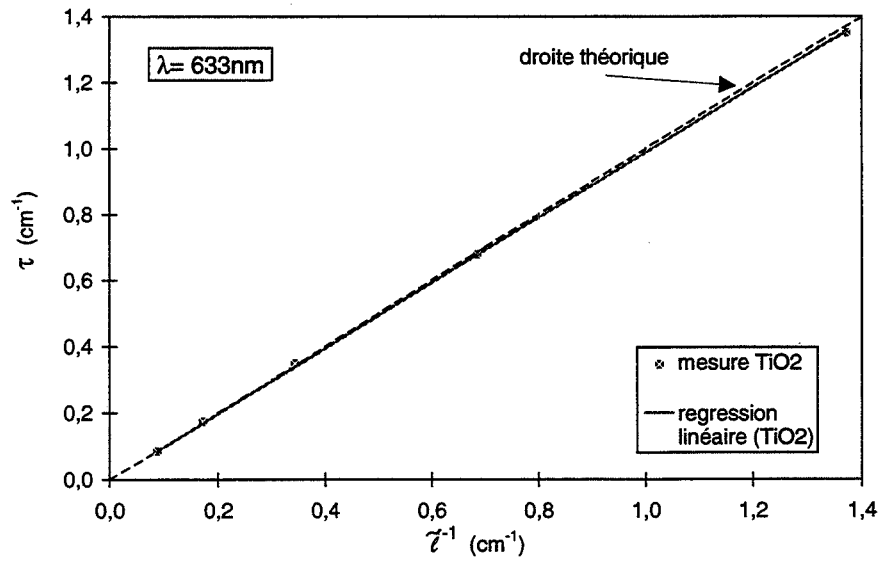


Figure 2.3.5 : turbidité en fonction de l'inverse du libre parcours moyen

On constate que l'écart entre la droite théorique $\tau = \tilde{\ell}^{-1}$ et la régression linéaire des mesures est très faible. Ceci nous permet de conclure que la turbidité mesurée est identique à l'inverse du libre parcours moyen. Ceci sera utilisé dans le chapitre 2.5 pour exprimer les mesures de turbidité effectuées lors de l'agglomération comme $\tilde{\ell}^{-1} = N\sigma_{sca}$.

2.3.1.4 L'exploitation des mesures de rétrodiffusion

Les mesures d'intensité lumineuse rétrodiffusée en fonction de la taille des particules et de la fraction volumique en solide ont montré que toutes les courbes se superposent en formant une courbe unique si I_b/I_0 est représenté en fonction de $\tilde{\ell}^{*-1} = N\sigma_{sca}\left(1-\overline{\mu}\right)$ pour $\tilde{\ell}^{*-1} > 5$ cm^{-1} (figure 1.3.8). Ce résultat s'explique théoriquement pour $\tilde{\ell}^{*-1} > 100$ cm^{-1} dans le cadre de la théorie du transfert radiatif et de l'approximation de diffusion (équation 1.89). Par contre, pour 5 cm^{-1} < $\tilde{\ell}^{*-1}$ < 100 cm^{-1}, nous avons constaté un écart entre les mesures et la théorie (équation 1.90). Pour cette raison nous utiliserons par la suite la courbe unique comme une courbe d'étalonnage de la sonde de rétrodiffusion sans faire appel aux calculs issus de la théorie du transfert radiatif. Cette courbe unique peut être approchée par une relation de type distribution log-normale en adaptant les constantes C_1 et C_2 :

$$\frac{I_b}{I_0} = C_1 \exp\left(\frac{\left(\ln\left(\tilde{\ell}^{*-1}\right) - \ln\left(\tilde{\ell}^{*-1}_{I,\max}\right)\right)^2}{C_2}\right) \qquad (2.62)$$

où $\tilde{\ell}^{*-1}_{I,\max}$ est l'inverse du libre parcours moyen de transport correspondant au maximum de I_b/I_0 mesuré.

Cette représentation est purement empirique et n'a qu'un intérêt utilitaire, indépendamment d'une signification physique immédiate. L'équation 2.62 est applicable pour 5 cm^{-1} < $\tilde{\ell}^{*-1}$ < 1000 cm^{-1}. La courbe correspondante est comparée sur la figure 2.3.6 aux mesures relatives aux suspensions de TiO_2.

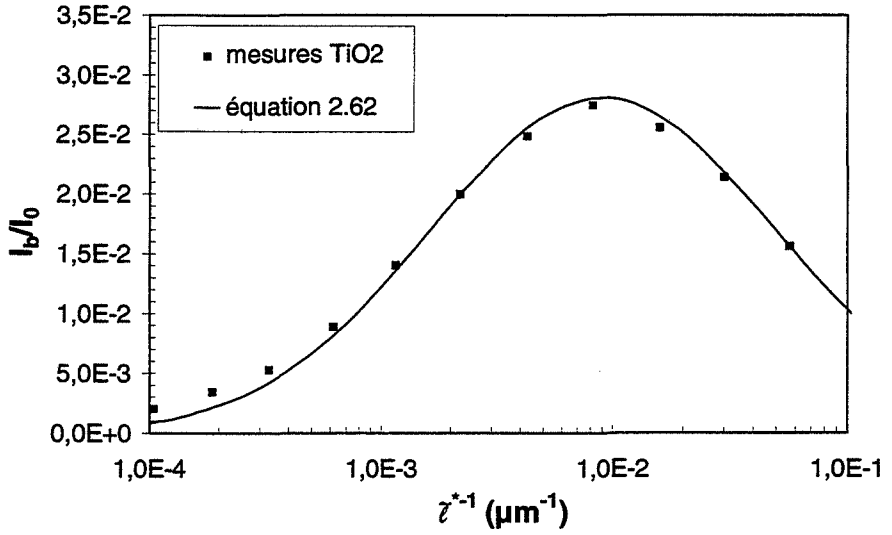


Figure 2.3.6 : approximation des mesures de rétrodiffusion de TiO_2 à l'aide de l'équation 2.62 (avec $\tilde{\ell}^{*-1}_{I,\max} = 10^{-2}$ µm^{-1}, $C_1 = 6{,}9\cdot10^{-4}$, $C_2 = 5{,}78$)

Ceci nous permet alors d'exprimer le suivi de l'agglomération comme la variation de $\tilde{\ell}^{*-1} = N\sigma_{sca}\left(1-\overline{\mu}\right)$ en fonction du temps à la place de $I_b/I_0(t)$.

2.3.2 Cuve agitée

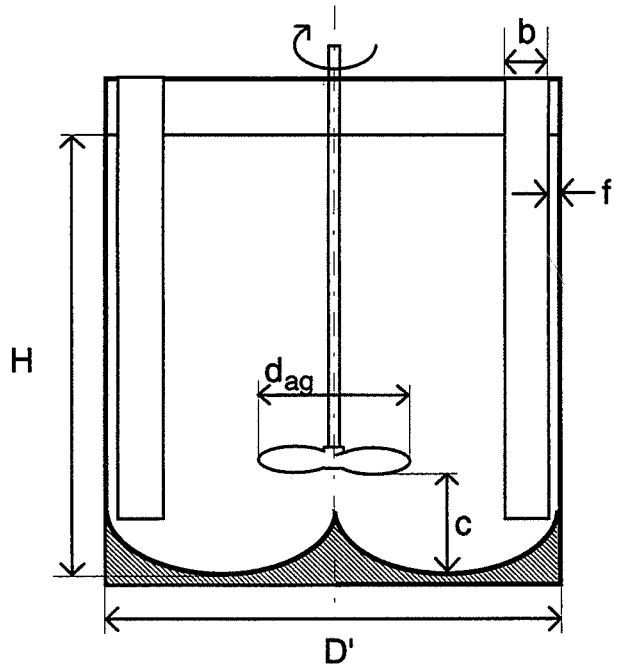
Toutes les expériences d'agglomération ont été effectuées dans une cuve munie d'une agitation qui a pour fonction de mélanger et maintenir les particules en suspension. Les caractéristiques de la cuve agitée sont données dans la suite du texte :

- La cuve cylindrique en verre d'un diamètre de 150 mm possède un fond profilé pour réduire les zones mortes lieu de la sédimentation à faible puissance dissipée [166]. Une double paroi permet la thermorégulation qui se fait à l'aide d'un bain thermorégulé (Lauda RC6). Le volume de liquide introduit dans la cuve a été toujours égal à 2,5 L.

- Une hélice marine de 50 mm de diamètre (EKATO AG) est utilisée comme mobile d'agitation. L'agitateur est situé 50 mm au-dessus de la position la plus basse du réacteur. Il crée un écoulement vertical vers le fond de la cuve. Le moteur d'agitation (Bioblock 94358 électronique) est réglable à des vitesses comprises entre 0 et 2000 tr min^{-1}.

- Pour éviter la formation d'un vortex à des nombres de Reynolds élevés le réacteur est muni de quatre contrepales de 15 mm de large. L'espace entre les contrepales et la paroi du réacteur est environ 3 mm de façon à réduire les zones mortes et empêcher le dépôt de particules.

La raison principale du choix de cette cuve agitée a été d'avoir une géométrie standard afin de bénéficier des résultats de nombreuses études sur l'hydrodynamique des cuves agitées (nombres de puissance etc.). Ceci rend aussi plus facile la comparaison de nos expériences d'agglomération à celles présentées dans la littérature. Un schéma indiquant les caractéristiques géométriques de la cuve agitée est présenté sur la figure 2.3.7.



dimensions caractéristiques :

$$H = D'$$
$$d_{ag} = 0{,}33D'$$
$$b = 0{,}1D'$$
$$c = 0{,}33D'$$
$$f = 0{,}02D'$$

Figure 2.3.7 : schéma de la configuration géométrique du réacteur

2.3.3 Dispositif de contrôle du pH

Comme le pH de la suspension a une forte influence sur les forces d'interaction entre les particules, une mesure fiable du pH est primordiale pour une bonne répétabilité des expériences d'agglomération. Pour ce faire, le choix du type d'électrode applicable dans nos conditions expérimentales - c'est-à-dire une suspension chargée de petites particules à conductivité moyenne - est très important. Il s'est avéré que des électrodes à jonction ouverte avec l'électrolyte de référence incorporé dans un polymère sont les mieux adaptées à ces conditions. Contrairement à des électrodes avec un diaphragme en céramique où des petites particules colmatent rapidement le fritté, il n'a pas été observé de dérive du signal mesuré au cours du temps. La présence du polymère assure une très faible pénétration de l'électrolyte dans la suspension ce qui est important quand on souhaite travailler à force ionique constante. L'inconvénient de ce type d'électrode est la lente stabilisation du signal dans des milieux ayant une conductivité inférieure à environ 500 µS/cm [167].

L'électrode choisie est fabriquée par Mettler (InLab 415) et est munie d'un capteur de température intégré (Pt1000). Le calibrage de l'électrode a été effectué avec des solutions tampons standard suivant la norme NF T 01-12 [168]. Le calibrage de l'électrode a été contrôlé avant chaque expérience. Si le pH indiqué différait de plus que 0,01 unité de pH de la valeur nominative des solutions tampons, l'électrode était de nouveau calibrée.

L'électrode est connectée à un multimètre pour les mesures de pH et de conductivité (MultiLab 540, WTW) qui permet grâce à une interface RS232 l'acquisition en continu des données par le port série d'un micro-ordinateur (logiciel de pilotage : MULTI_ACHAT.PAS).

2.3.4 Modes opératoires

Avant de commencer les expériences d'agglomération, il a été nécessaire d'établir des modes opératoires qui permettent d'obtenir une bonne répétabilité des mesures et qui assurent des conditions expérimentales bien définies. Dans la suite du texte sont présentées les études préliminaires effectuées pour mettre en place un mode opératoire. Il s'agissait surtout de choisir :

⇒ la force ionique de la suspension
⇒ le pH
⇒ la méthode de déstabilisation de la suspension (déclenchement de l'agglomération)
⇒ la gamme de fractions volumiques à étudier.

Dans le chapitre 2.3.4.1 ceci est présenté pour l'étude en suspension peu chargée et dans le chapitre 2.3.4.2 pour l'étude en suspension chargée. Le chapitre 2.3.4.3 est relatif au mode opératoire pour la mesure de la taille limite des agglomérats à l'aide de la granulométrie à diffraction. On conclura chaque chapitre par un protocole opératoire.

2.3.4.1 Mode opératoire pour l'étude en suspension peu chargée

⇒ Choix de la force ionique, du pH et de la méthode de déstabilisation

Nous avons étudié l'agglomération dans des suspensions peu chargées sous le régime d'une agglomération rapide, c'est-à-dire sans force répulsive (potentiel zêta très faible). La raison en est une modélisation du processus plus facile.

La méthode la plus simple pour réaliser une déstabilisation complète est d'ajouter une très grande quantité d'électrolyte à une suspension auparavant stabilisée électrostatiquement. Le volume de liquide étant 2,5 L, ceci aurait nécessité une très grande consommation de nitrate de potassium (environ 250 g par expérience pour I = 1 mol L^{-1}). Nous avons donc adopté une autre méthode qui consiste à d'abord fixer le pH de la suspension à faible force ionique (I = 10^{-2} mol L^{-1}) à un pH aussi proche que possible du PCN sans que l'agglomération ne commence (pH = 6). En multipliant ensuite la force ionique d'un facteur 15, on a supposé être suffisamment près du PCN pour que le potentiel zêta soit très faible.

Avant d'appliquer cette méthode, il restait à vérifier que la suspension est complètement déstabilisée pour pH = 6 et I = 0,15 mol L^{-1}. Dans ce but, nous avons effectué un titrage suivi par une mesure de turbidité. L'idée de cette démarche est simple : l'agglomération d'une suspension soumise à un cisaillement conduit à un état stationnaire caractérisé par une taille limite des agglomérats. Plus on s'approche du PCN, plus les forces répulsives diminuent et plus la taille limite des agglomérats augmente. Quand il n'y a plus de forces répulsives dans le domaine autour du PCN, on atteint une taille limite. L'évolution de la taille avec le pH est détectée par la turbidimétrie.

Cette étude a été effectuée dans la cuve agitée décrite dans le chapitre 2.3.2. Nous avons d'abord préparé une suspension stable et dispersée avec de l'eau milli-Q à pH = 2. Pendant l'introduction du KNO_3 la suspension a commencé à s'agglomérer jusqu'à atteindre une valeur constante de turbidité. Ensuite le pH a été successivement augmenté tout en attendant après chaque changement de pH l'établissement de l'état stationnaire. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 2.3.1 et le résultat de l'étude est montré pour λ_0 = 642 nm sur la figure 2.3.8.

Vitesse d'agitation ω (tr min^{-1})	610
fraction volumique Φ	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
pH initial	2
force ionique initiale (mol L^{-1})	10^{-2}
force ionique finale (mol L^{-1})	0,15

Tableau 2.3.1 : résumé des conditions expérimentales lors de l'étude de titrage suivi par turbidimétrie.

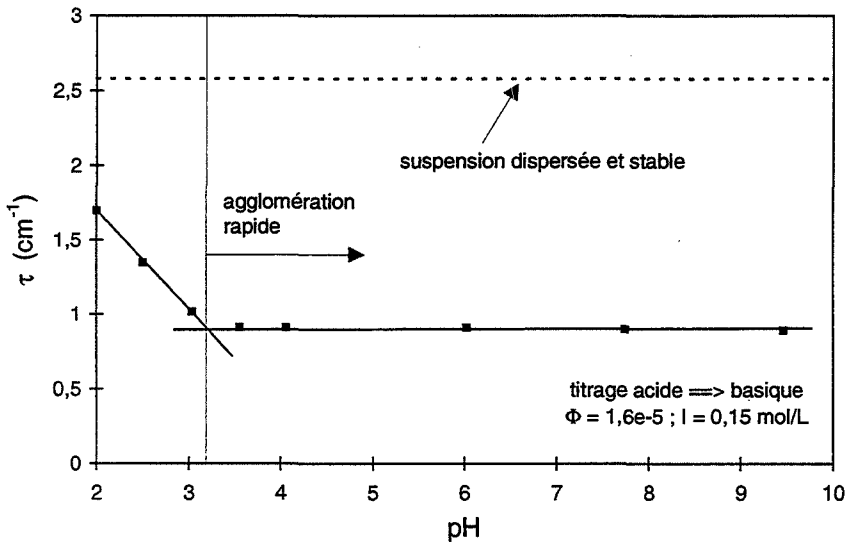


Figure 2.3.8 : titrage d'une suspension de TiO_2 suivi par turbidimétrie

On constate que déjà pour pH = 2 la suspension n'est plus stable et pour des pH > 3,5 la turbidité ne diminue plus, c'est-à-dire que la taille limite des agglomérats donnée par le gradient de vitesse sous cisaillement est atteinte. Nous avons trouvé un résultat identique pour les autres longueurs d'onde. On peut donc conclure que les forces répulsives sont négligeables pour **pH = 6 et I = 0,15 mol L^{-1}**.

⇒ Choix de la gamme de fractions volumiques à étudier

Il convient ensuite de déterminer pour quelle fraction volumique maximale les mesures de turbidimétrie sont encore exploitables. Cette limite supérieure est déterminée par deux phénomènes apparaissant à Φ élevée :

D'une part, l'intensité de la lumière transmise est très faible ; on s'approche alors du seuil de détection de la barrette de photodiodes : quand l'intensité est diminuée, l'appareil n'indique pas une turbidité de plus en plus grande mais une turbidité constante d'environ 4.

D'autre part, la diffusion multiple devient importante : la turbidité augmente moins rapidement avec la fraction volumique, car la lumière provenant de la diffusion par deux particules peut être détectée. Dans les deux cas, on ne peut donc plus analyser les mesures à l'aide de l'équation (2.58).

Pour déterminer la gamme exploitable de Φ, nous avons effectué des mesures de turbidité en fonction de la fraction volumique pour des suspensions de TiO_2 dispersées et stables à pH = 11,5. Sur la figure 2.3.9 sont présentés les résultats pour plusieurs longueurs d'onde.

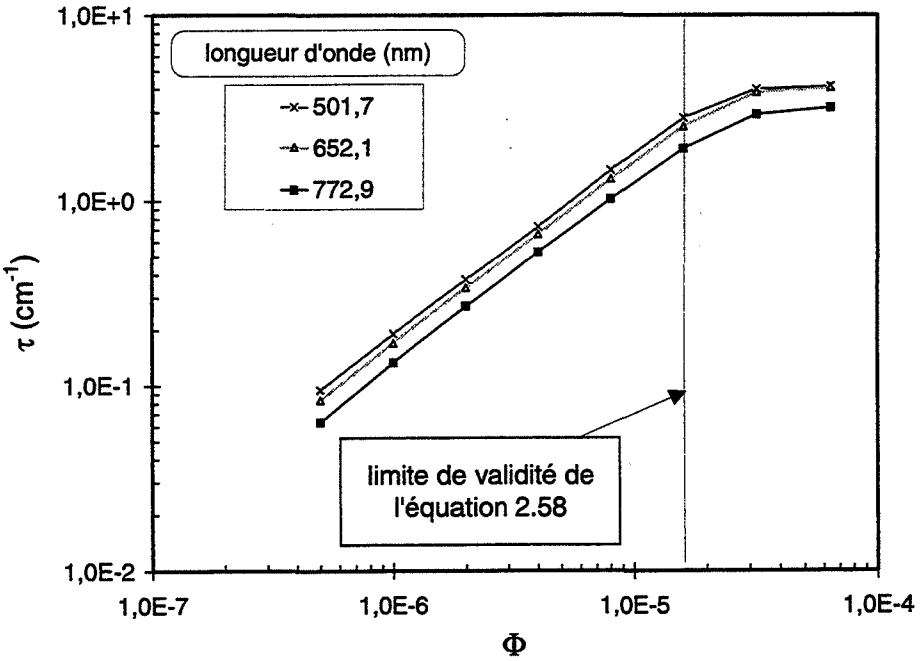


Figure 2.3.9 : influence de la fraction volumique Φ sur la turbidité à des longueurs d'onde représentatives

On constate que pour $\Phi < 2 \cdot 10^{-5}$ la turbidité augmente de façon linéaire avec la fraction volumique sur échelle double-logarithmique. Ceci indique le domaine d'applicabilité de l'équation 2.58 où apparaît uniquement la diffusion simple. Pour $\Phi > 2 \cdot 10^{-5}$ la turbidité croît plus doucement la diffusion multiple apparaissant ou/et le seuil de détection approchant.
La limite inférieure de la gamme de fraction volumique étudiée lors de l'agglomération est fixée par la durée d'une expérience qui devient très longue pour $\Phi < 10^{-6}$ (plusieurs heures).

Suite à ces observations, nous avons décidé de travailler avec des masses de particules comprises entre 21 et 168 mg pour le dioxyde de titane, ce qui correspond à des fractions volumiques comprises entre $2 \cdot 10^{-6}$ et $1{,}6 \cdot 10^{-5}$. Nous avons aussi effectué quelques mesures avec 336 mg de TiO_2 ($\Phi = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$) tout en sachant que le début de l'agglomération qui correspond à la turbidité la plus élevée, n'est pas exploitable.

⇒ Protocole opératoire

Suite à ces études préliminaires, toutes les expériences en suspension peu chargée ont été réalisées selon le même protocole opératoire lequel comprend les étapes successives suivantes :

1. Allumage de la lampe / Mise en route de l'alimentation en courant du spectrophotomètre

La lampe Xe-Hg demande une période de chauffe de deux heures environ, afin que son intensité soit stabilisée.

2. Remplissage de la cuve / Mise en route du bain thermorégulé (25°C)

2,15 L d'eau milli-Q avec une conductibilité de ≤ 0,056 µS cm^{-1} à 25°C

3. Mise en route de l'agitation

4. Démarrage de l'acquisition des données (logiciel MANIPAQ.PAS)

5. Mesure du blanc I_0

L'acquisition du signal est réalisée pendant 5 minutes et la valeur du "blanc" est calculée pour 20 longueurs d'onde comme la moyenne de ces mesures.

6. Mesure du courant d'obscurité

Un carton est placé devant la lampe pour empêcher la lumière de pénétrer dans la première fibre optique. L'acquisition du signal est réalisée pendant 5 minutes et la valeur du courant d'obscurité est calculée pour 20 longueurs d'onde comme la moyenne de ces mesures.

7. Début de l'acquisition de l'expérience d'agglomération

On enlève le carton et on démarre l'expérience en lançant l'acquisition.

8. Introduction de la poudre

La poudre auparavant dispersée dans un milieu basique de pH ≅ 10 (0,18 L d'eau milli-Q + 0,2 L KOH (10^{-2} M)) pendant 5 minutes à l'aide d'ultrasons est introduite dans la cuve.

9. Déstabilisation de la suspension

Quelques gouttes de HNO_3 (10^{-1} M) sont ajoutées afin de régler le pH à 6. Puis, une solution aqueuse de 0,15 L eau milli-Q et 37,9 g KNO_3 (pH = 6) est ajoutée très rapidement.

10. Nettoyage des lentilles pendant l'expérience

Au cours de l'expérience, les particules se collent sur les lentilles de la sonde turbidimétrique provoquant une augmentation de la turbidité. Pour cette raison, les lentilles ont été nettoyées avec des bâtonnets de coton toutes les minutes pendant les 10 premières minutes de l'expérience, puis toutes les cinq minutes environ.

2.3.4.2 Mode opératoire pour l'étude en suspension chargée

Nous avons été confrontés au problème suivant : l'agglomération dans des suspensions peu chargées sans forces répulsives entre les particules devient quasiment instantanée pour des fractions volumiques élevées. Ayant l'intention d'étudier le phénomène sur une large gamme de fractions volumiques, nous avons adopté la démarche suivante :

⇒ Choix de la force ionique, du pH et de la méthode de déstabilisation

Pour ralentir l'agglomération le pH a été fixé à une valeur plus basse que celle qui correspond au point isoélectrique. Le but de ceci a été d'avoir un certain degré de stabilité de la suspension conduisant à une agglomération lente. Pour déterminer les pH correspondant à une agglomération lente et une agglomération rapide respectivement, il a été fait appel à la méthode de titrage décrite dans le chapitre précédent. Deux forces ioniques ont été testées : 10^{-2} et 10^{-1} mol L^{-1}. Les résultats de l'étude effectuée toujours dans la cuve agitée à 610 tr min^{-1} sont montrés dans la figure 2.3.10. Chaque point de mesure représente la valeur de l'intensité rétrodiffusée mesurée après l'établissement de l'état stationnaire.

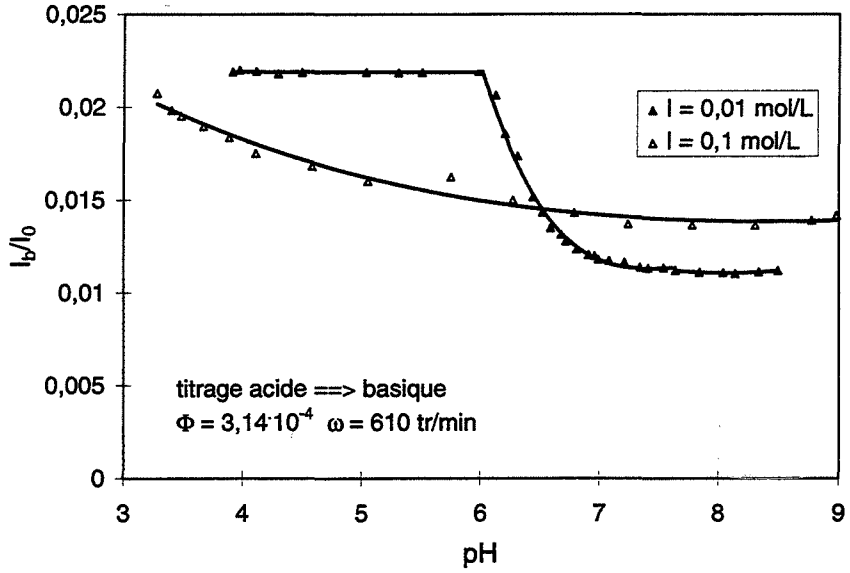


Figure 2.3.10 : titrages suivis par rétrodiffusion pour $I = 10^{-2}$ et 10^{-1} mol L^{-1}

On constate d'abord que pour $I = 10^{-2}$ mol L^{-1} la chute de I_b/I_0 est très brutale : une unité de pH suffit pour passer d'une suspension stable et dispersée à une autre dont les agglomérats ont atteint leur taille limite. Par conséquent, pour se placer dans le domaine de l'agglomération rapide il faut fixer le pH à une valeur entre 6 et 7. Comme la valeur de I_b/I_0 final est très sensible au pH, une grande précision tant au niveau du contrôle que de la mesure du pH est nécessaire afin d'obtenir une bonne répétabilité des mesures. Des expériences préliminaires d'agglomération effectuées à $I = 10^{-2}$ mol L^{-1} ont montré qu'une telle précision n'est pas réalisable : la répétabilité des expériences n'a pas été satisfaisante. Il convient donc de travailler à une force ionique plus forte : nous avons choisi comme conditions expérimentales $\mathbf{I = 10^{-1}\ mol\ L^{-1}}$ et pour être dans le cas d'une agglomération lente **pH = 4**. Comme le montre la figure 2.3.10, la suspension est stable pour ce pH à $I = 10^{-2}$ mol L^{-1}. La procédure de déclenchement de l'agglomération est donc la suivante : à une suspension stable et dispersée à pH = 4 et $I = 10^{-2}$ mol L^{-1}, on ajoute rapidement une quantité d'électrolyte (KNO_3) afin d'augmenter I à 10^{-1} mol L^{-1}.

⇒ Choix de la gamme de fractions volumiques à étudier

Il fallait ensuite déterminer la gamme de fractions volumiques pour laquelle les mesures sont exploitables. La limite supérieure de Φ est fixée par le fait que l'agglomération devient si rapide qu'il n'est plus possible d'en étudier la cinétique. Il a été observé que pour $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$ l'agglomération de la suspension dure environ 10 secondes. On estime que pour des temps d'agglomération plus courts, on ne peut plus donner de renseignement fiable sur la cinétique : le temps de mélange de la solution d'électrolyte (ajouté pour la déstabilisation) avec la suspension et le temps caractéristique d'agglomération deviennent du même ordre de grandeur. Nous avons examiné la possibilité d'étudier la cinétique au delà de $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$ en choisissant un pH encore plus éloigné du point isoélectrique (pH < 4). On a observé qu'effectivement l'intensité rétrodiffusée diminue plus lentement lors des toutes premières secondes, mais très rapidement est atteinte la valeur finale de I_b/I_0. En conséquence, le temps total d'agglomération n'est pas plus élevé qu'auparavant. Ceci est dû au fait que les agglomérats très fragiles restent très petits sous l'effet du cisaillement. Une étude d'agglomération pour des fractions volumiques encore plus élevées n'est alors réalisable qu'en régime d'agglomération brownienne.

La limite inférieure de Φ est donnée par le domaine d'applicabilité de l'équation 2.3.6 ($5\ cm^{-1} < \tilde{\ell}^{*-1} < 1000\ cm^{-1}$). Ceci correspond à une fraction volumique d'environ 10^{-5}.

Suite à ces observations, nous avons décidé de travailler avec des masses de particules comprises entre 0,8 et 51,5 g de dioxyde de titane, ce qui correspond à des suspensions ayant des fractions volumiques comprises entre $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ et $5{,}0 \cdot 10^{-3}$.

⇒ Protocole opératoire

Suite à ces études préliminaires, toutes les expériences ont été réalisées selon le même protocole opératoire qui comprend les étapes suivantes :

1. **Allumage du laser He-Ne / Allumage de l'alimentation des photodiodes**
   Le laser nécessite une période de chauffe de deux heures environ, afin atteindre un état stationnaire de fonctionnement où son intensité varie peu et lentement au cours du temps.
2. **Remplissage de la cuve / Allumage du bain thermorégulé (25°C)**
   - 2,24 L d'eau milli-Q avec un pH de 4 pour $\Phi < 5 \cdot 10^{-3}$
   - 2,04 L d'eau milli-Q avec un pH de 4 pour $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$
3. **Mise en route de l'agitation**
4. **Démarrage de l'acquisition des données (logiciel AC_MULT5.PAS)**
5. **Début de l'acquisition de l'expérience d'agglomération**
   On enlève le carton et on démarre l'expérience en lançant l'acquisition.
6. **Dispersion de la poudre à l'aide d'une sonde à ultrasons**
   La poudre est dispersée dans 0,2 L (2 X 0,2 L pour $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$) à pH ≅ 3,5 pendant 5min à l'aide d'une sonde à ultrasons (Bioblock 400 mW). Le pH est ensuite fixé de nouveau à pH ≅ 3,5. La suspension subit un nouveau traitement aux ultrasons pendant 7 min. La procédure est répétée si le pH n'est pas maintenu pendant l'application des ultrasons.
6. **Introduction de la poudre sous forme d'une suspension**
   La poudre dispersée auparavant est versée dans la cuve. Pour vérifier la bonne dispersion de la suspension la valeur de I_b/I_0 est comparée à celle mesurée lors de l'étude de rétrodiffusion.

7. Fixation de la force ionique de la suspension stable

En ajoutant 2,53 g de KNO_3, la force ionique a été fixée à 10^{-2} mol L^{-1}. Ceci a été nécessaire afin d'obtenir une conductivité assez importante permettant d'effectuer une mesure de pH fiable.

8. Fixation du pH de la suspension stable

Le pH est fixé à pH = 4,0 à l'aide de HNO_3 (10^{-1} M). Si la dérive du pH est supérieure à ± 0,01 unité de pH par 10 minutes, le pH est de nouveau fixé à 4 [1)].

9. Déstabilisation de la suspension

Une solution aqueuse de 22,75 g de KNO_3 dissous dans 60 mL d'eau milli-Q (pH = 4) est ajoutée très rapidement.

10. Nettoyage de la fibre optique pendant l'expérience

Au cours de l'expérience, les particules se collent sur l'embout de la fibre optique provoquant une diminution de l'intensité de la lumière rétrodiffusée. Pour cette raison, la fibre optique a été nettoyée avec une tige en acier sur le bout de laquelle a été fixée de la mousse de polyuréthanne.

[1)] Remarque : l'établissement de l'équilibre peut nécessiter 30 min dans le cas des fractions volumiques élevées, même si la suspension est bien agitée.

2.3.4.3 Mode opératoire pour la mesure de la taille limite des agglomérats avec le granulomètre de diffraction

La méthode de rétrodiffusion ne donnant pas un signal indubitablement interprétable car effectuée à une seule longueur d'onde, il nous semblait nécessaire d'utiliser une deuxième méthode granulométrique pour vérification. Notre choix s'est porté sur la diffraction laser effectuée à l'aide du granulomètre LS130 (Coulter). L'agglomération étant assez rapide, on s'est contenté d'examiner la taille limite des agglomérats quand l'état stationnaire est atteint. Le problème posé pour cette étude est lié au fait que cette méthode demande le prélèvement d'un échantillon : une fois supprimées les forces de cisaillement, la taille des agglomérats prélevés augmente très rapidement. Il fallait donc trouver un moyen pour "geler" l'état stationnaire. L'ajout d'un dispersant en réduisant conjointement la vitesse d'agitation représente un tel moyen. L'absorption du dispersant à la surface des particules primaires évite la croissance des agglomérats et la diminution du cisaillement évite une fragmentation des agglomérats formés.

Travaillant dans une suspension acide, nous avons été confronté au problème du choix du dispersant. En milieu acide, la surface des particules de TiO_2 est chargée positivement (voir mesures du potentiel zêta chapitre 2.2.4) et les meilleurs dispersants sont donc des dispersants anioniques [105]. Cependant, ceux-ci sont en général des acides faibles qui ne sont pas dissociés à pH acide [169]. Ils ne sont donc pas applicables dans notre cas. Une recherche bibliographique n'ayant pas apporté d'informations sur d'autres dispersants utilisables dans nos conditions expérimentales (par exemple dispersants non-ioniques), nous avons adopté la démarche suivante :

Un mélange composé du dispersant anionique Darvan C et de potasse a été ajouté à la suspension agitée. Ceci augmente le pH de la suspension jusqu'à la valeur de 7,5 environ (voir tableau 2.3.2 pour la composition des solutions). Les particules possèdent aussi suffisamment de sites de charge négative pour permettre l'adsorption du polymère, qui est en partie dissocié à ce pH. Après l'ajout de la solution, la vitesse d'agitation a été réduite rapidement à 100 tr

min^{-1} pour éviter la rupture des agglomérats. Après avoir vérifié que la valeur de I_b/I_0 restait constante pendant 2 minutes, un prélèvement d'environ 40 mL de suspension a été effectué avec une seringue sur le bout de laquelle a été fixé un tuyau souple. Pour ne pas modifier l'état granulaire, l'orifice de la seringue a été agrandi (diamètre de 5 mm). Une partie de l'échantillon a été ensuite injectée dans le granulomètre dans lequel la vitesse de circulation de la pompe a été fixée à 4 % de sa valeur maximale. Trois mesures de distributions granulométriques avec un intervalle de 3 min ont ensuite été effectuées. Espacées de 3 minutes l'une de l'autre, la troisième a été réalisée avec une vitesse de pompe de 9 %. Après un rinçage automatique du granulomètre, un deuxième échantillon a été traité de la même façon. Si les six mesures donnaient le même diamètre moyen à 0,05 µm près, la mesure était considérée comme significative.

Dans le tableau 2.3.2 sont résumées les compositions optimales des solutions de dispersant et de potasse pour différentes fractions volumiques.

Φ	masse Darvan C (g)	concentration de KOH ajouté (mol L^{-1})	volume KOH ajouté (mL)
$5 \cdot 10^{-3}$	12	0,5	16
$1,25 \cdot 10^{-3}$	3	0,1	20
$3,13 \cdot 10^{-4}$	0,75	0,1	5
$7,81 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,1	5

Tableau 2.3.2 : compositions optimales de solutions de dispersant

Remarque : si la quantité de Darvan C n'est pas assez élevée, I_b/I_0 diminue suite au déplacement du pH vers le PCN. Si la quantité est trop importante, la force ionique devient très forte provoquant aussi une agglomération.

Pour les études d'agglomération en suspensions peu chargées avec la turbidimétrie, il n'était pas possible d'étudier la taille limite des agglomérats par granulométrie de diffraction laser. Les agglomérats ont été trop fragiles pour obtenir une distribution granulométrique stable dans le granulomètre.

Les étapes successives sont résumées dans le protocole opératoire ci-dessous :

⇒ **Protocole opératoire**

1. **Etablissement de l'état stationnaire**
2. **Ajout du mélange de Darvan C et KOH**
3. **Baisse de la vitesse d'agitation à 100 tr min^{-1}**
4. **Echantillonnage de 40 mL de suspension à l'aide d'une seringue**
5. **Mesure de la distribution granulométrique avec le granulomètre de diffraction laser**
   Trois mesures de distributions granulométriques à un intervalle de 3 min sont effectuées ; les deux premières avec une vitesse de pompe de 4 % et la troisième avec 9 %.
6. **Répétition de la mesure de distribution granulométrique**

2.4 Résultats expérimentaux

Dans les chapitres 2.4.1 et 2.4.2 sont présentés les résultats expérimentaux pour les études d'agglomération en suspension peu chargée et puis chargée. Au début des deux chapitres, est montrée l'évolution caractéristique des signaux mesurés au cours du temps (paragraphes 2.4.1.1 et 2.4.2.1). L'influence des paramètres vitesse d'agitation (paragraphes 2.4.1.2 et 2.4.2.2) et fraction volumique (paragraphes 2.4.1.3 et 2.4.2.3) est ensuite examinée d'une manière **qualitative**. Une analyse **quantitative** sera donnée lors de la comparaison entre mesures et simulations dans le chapitre 2.6.

2.4.1 Résultats expérimentaux de l'étude en suspension peu chargée

2.4.1.1 Evolution caractéristique de la turbidité au cours de l'agglomération

Dans la suite du texte, nous présentons l'évolution caractéristique des courbes de turbidité au cours de l'agglomération. Sur la figure 2.4.1 est montrée, à titre exemple, l'agglomération pour $\omega = 1084$ tr min^{-1} et $\Phi = 8{,}10^{-6}$.

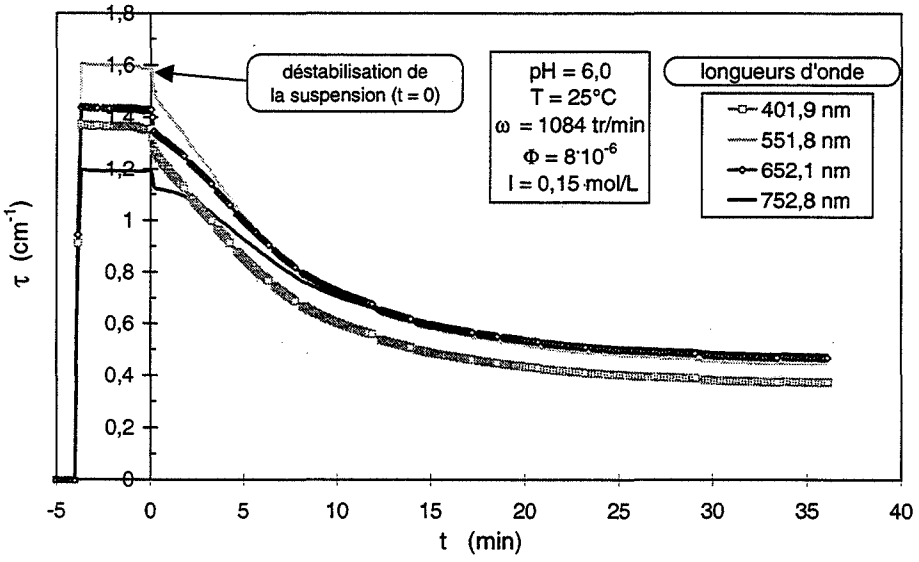


Figure 2.4.1 : évolution de la turbidité au cours de l'agglomération

L'instant initial t = 0 correspond au début de l'agglomération. Pour t < 0, la turbidité est constante, indiquant que la suspension est stable. A t = 0 on remarque une brusque chute de turbidité, provoquée par la dilution conséquente à l'ajout de la solution déstabilisante de KNO_3. Pour t > 0, la turbidité décroît au cours de l'agglomération et atteint un palier qui correspond à un état stationnaire caractérisé par une taille limite des agglomérats.

La figure 2.4.2 montre l'évolution des spectres de turbidité au cours de l'agglomération.

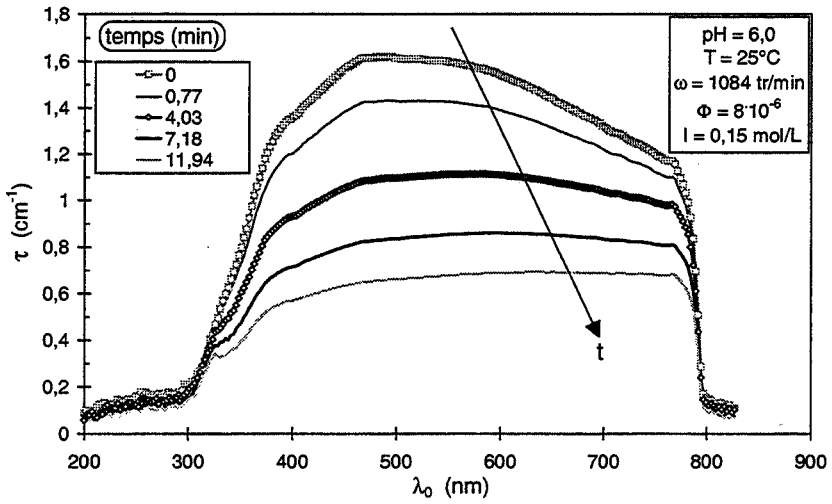


Figure 2.4.2 : spectres de turbidité au cours de l'agglomération

On remarque que la distribution granulométrique change au cours du temps : les spectres deviennent de plus en plus plats et le maximum de turbidité se décale vers les longueurs d'onde plus élevées.

Pour chaque fraction volumique et chaque vitesse d'agitation, deux expériences ont été effectuées dont la répétabilité a été très bonne : l'écart-type des mesures (moyenne sur le temps) a été de ± 0,05 cm^{-1}. Les courbes expérimentales montrées dans la suite de ce chapitre représentent les moyennes de ces deux expériences.

2.4.1.2 Influence de la vitesse d'agitation

Pour chaque fraction volumique, nous avons réalisé des expériences à quatre vitesses d'agitation différentes (0, 343, 610 et 1084 tr min^{-1}). L'agglomération à 0 tr min^{-1} n'a été suivie que les 15 premières minutes, la sédimentation intervenant après.

Pour montrer l'influence de ω sur l'agglomération, nous avons présenté sur les figures 2.4.3 a, b, c et d les mesures de turbidité en fonction du temps pour les quatre fractions volumiques examinées ($2·10^{-6}$, $8·10^{-6}$, $1,6·10^{-5}$ $3,2·10^{-5}$).

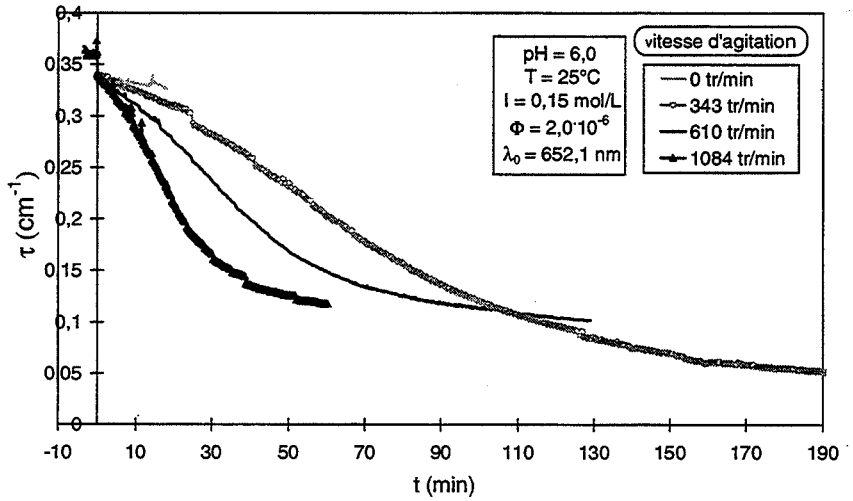


Figure 2.4.3 a : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution de τ ($\Phi = 2·10^{-6}$)

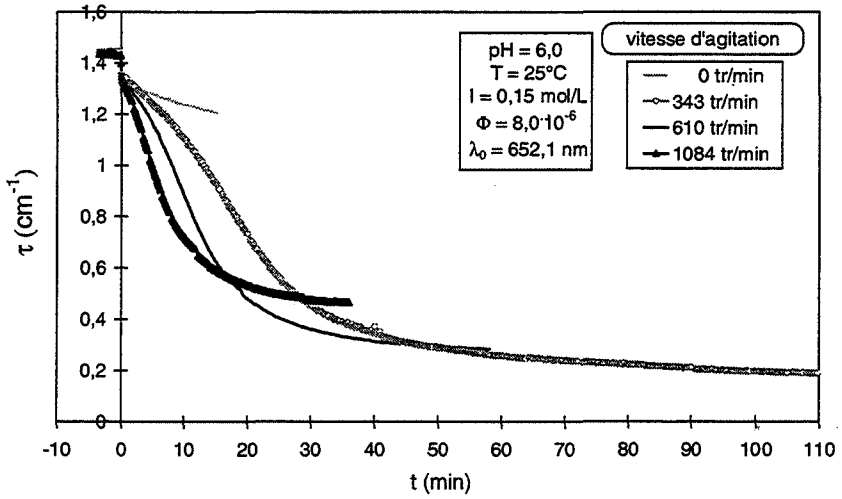


Figure 2.4.3 b : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution de τ ($\Phi = 8 \cdot 10^{-6}$)

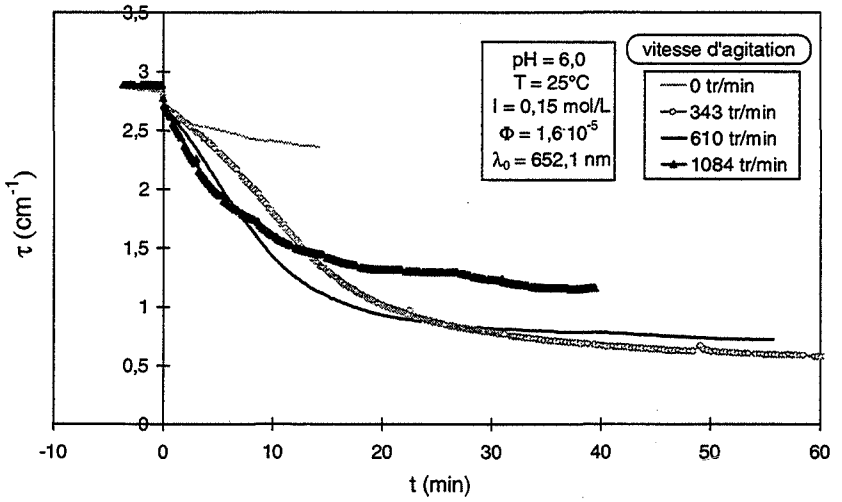


Figure 2.4.3 c : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution de τ ($\Phi = 1,6 \cdot 10^{-5}$)

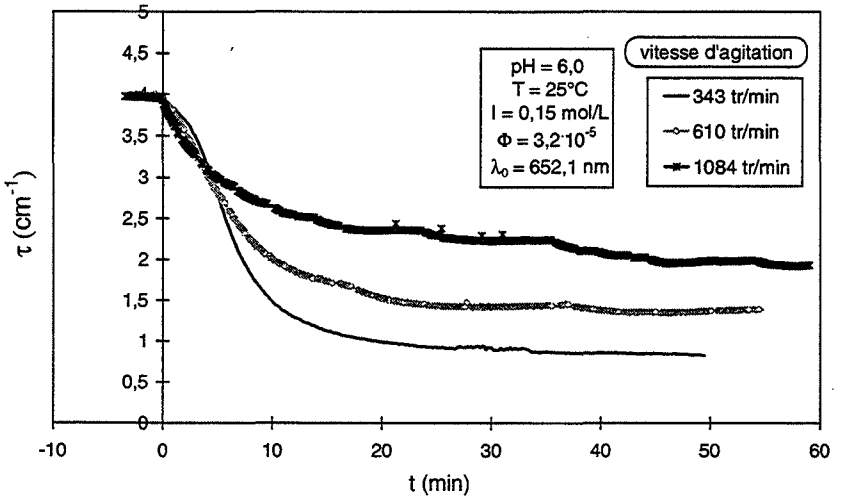


Figure 2.4.3 d : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution de τ ($\Phi = 3,2 \cdot 10^{-5}$)

On constate que l'influence de la vitesse d'agitation est double : au début de l'agglomération, la turbidité décroît plus vite quand la vitesse d'agitation est élevée, car plus de collisions se produisent. La turbidité finale augmente avec ω : un gradient de vitesse sous cisaillement plus grand conduit à une taille limite plus faible.

Sur la figure 2.4.4, nous avons présenté l'influence de la vitesse d'agitation sur la pente initiale de turbidité pour trois fractions volumiques. La brusque chute de turbidité provoquée par la dilution a été supprimée pour la détermination de la pente initiale. De plus, les résultats pour $\Phi = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$ ne sont pas présentés, car la turbidité est trop élevée au début de l'agglomération pour être mesurée correctement par le capteur.

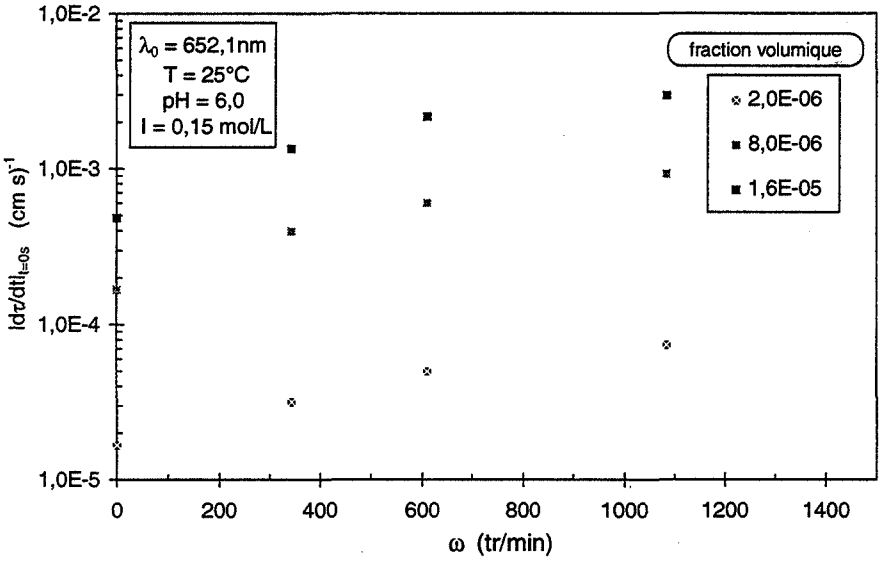


Figure 2.4.4 : influence de la vitesse d'agitation sur la pente initiale de la turbidité

Il est confirmé que la pente initiale est une fonction croissante de la vitesse d'agitation pour toutes les fractions volumiques.

Examinons en détail l'influence de ω sur la valeur finale de la turbidité quand $\omega > 0$ tr min^{-1} (figure 2.4.5).

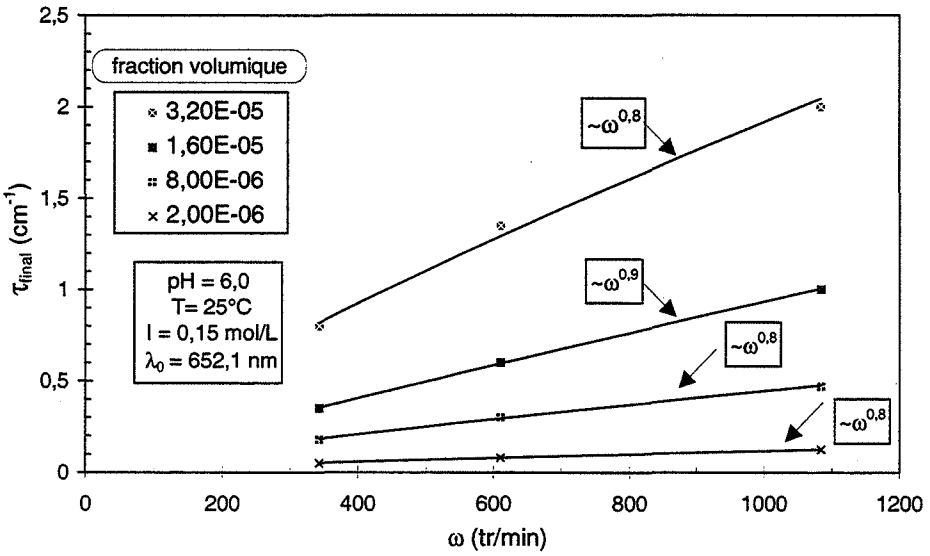


Figure 2.4.5 : influence de ω sur la valeur finale de la turbidité τ_{final}

On constate une augmentation importante de τ_{final} avec ω. Les exposants des lois de puissance utilisées pour représenter les résultats sont indiqués sur la figure. Les exposants trouvés étant assez voisins, on peut conclure que ω contrairement à Φ a une influence sur τ. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

2.4.1.3 Influence de la fraction volumique

Nous avons examiné l'influence de la fraction volumique sur l'évolution de la turbidité à l'aide des résultats expérimentaux obtenus pour une longueur d'onde $\lambda_0 = 652{,}1$ nm. La figure 2.4.6 représente les courbes d'évolution de τ pour $\omega = 610$ tr min^{-1}.

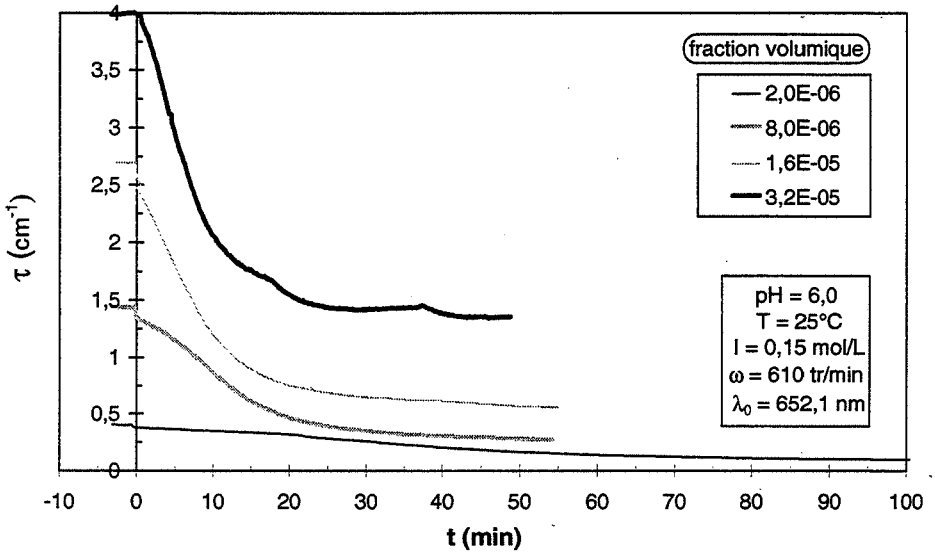


Figure 2.4.6 : influence de la fraction volumique sur l'agglomération du TiO_2 RL60

En comparant les courbes pour $\Phi = 2{\cdot}10^{-6}$ et $\Phi = 3{,}2{\cdot}10^{-5}$, on constate que plus Φ est élevée, plus rapidement est atteinte la valeur finale de turbidité.

Nous avons également étudié l'influence de la fraction volumique sur la pente initiale de turbidité pour les quatre vitesses d'agitation. Les résultats sont présentés sur la figure 2.4.7.

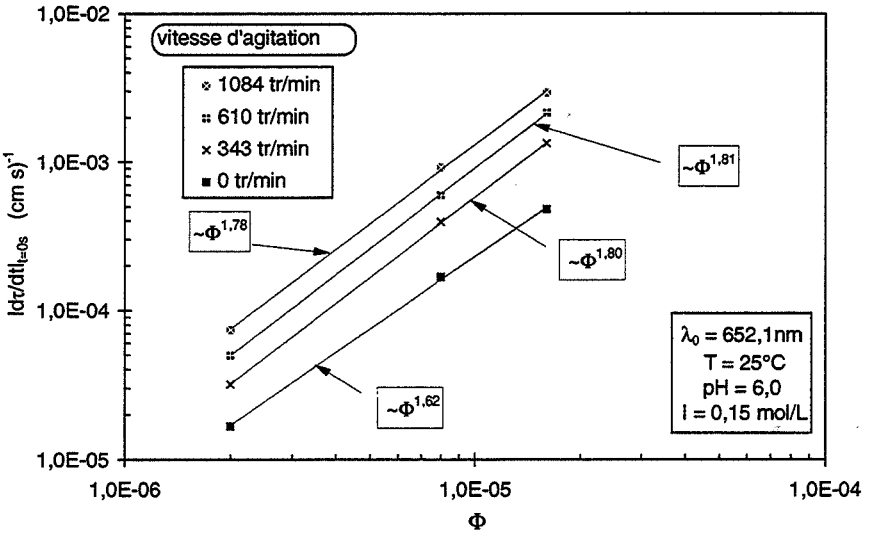


Figure 2.4.7 : influence de la fraction volumique sur la pente initiale de turbidité

On constate que la pente initiale est une fonction croissante de Φ. $\left|d\tau/dt\right|_{t=0s}$ est proportionnelle à environ $\Phi^{1,8}$ pour l'agglomération en milieu turbulent et $\Phi^{1,6}$ en milieu stagnant.

Pour déterminer si la fraction volumique a une influence sur la taille limite des agglomérats, nous avons tracé sur la figure 2.4.8 τ_{final}/Φ en fonction de Φ pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

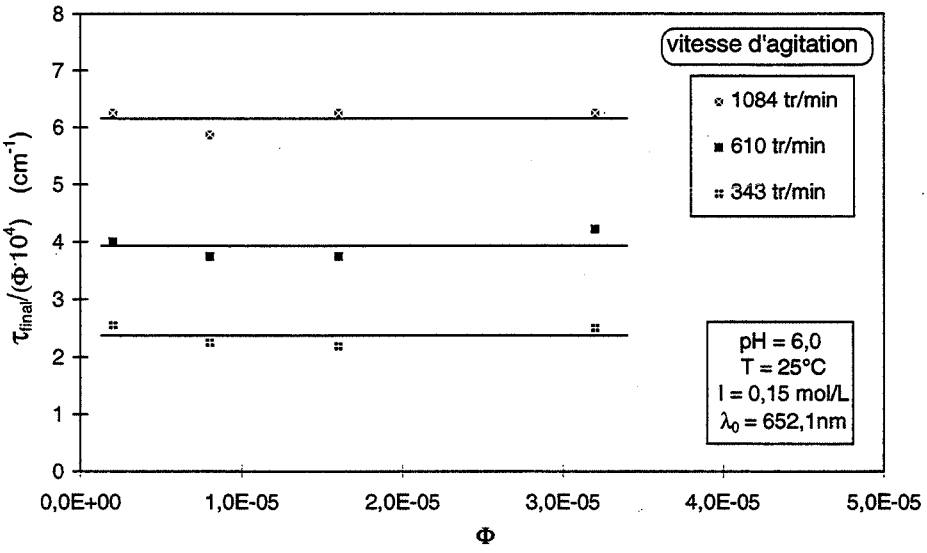


Figure 2.4.8 : τ_{final}/Φ en fonction de Φ différentes vitesses d'agitation

Il est clairement montré que, pour les trois vitesses d'agitation, τ_{final}/Φ ne dépend pas de Φ. Ceci confirme le résultat de l'analyse des exposants indiqués sur la figure 2.4.5. Ce comportement est tout à fait compatible avec l'existence d'une distribution limite de taille d'agglomérats indépendante de la fraction volumique.

2.4.2 Résultats expérimentaux de l'étude en suspension chargée

2.4.2.1 Evolution caractéristique de l'intensité rétrodiffusée au cours de l'agglomération

Par analogie avec la présentation du chapitre 2.4.1, nous discuterons d'abord de l'évolution caractéristique des courbes de l'intensité rétrodiffusée au cours de l'agglomération. Sur la figure 2.4.9 nous avons montré, à titre d'exemple l'agglomération pour ω = 1084 tr min^{-1} et deux fractions volumiques ($\Phi = 3{,}13 \cdot 10^{-4}$ et $\Phi = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$).

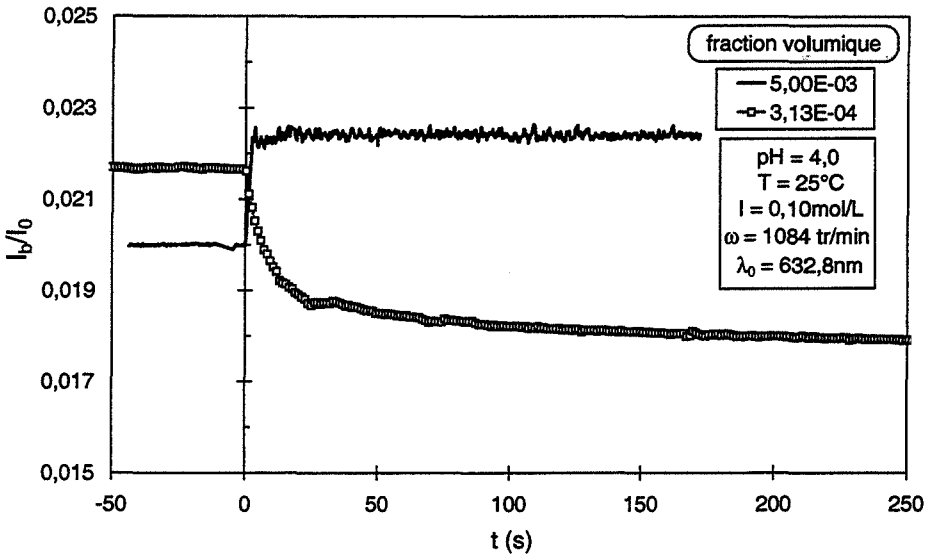


Figure 2.4.9 : évolution de l'intensité rétrodiffusée normalisée au cours de l'agglomération

L'instant initial t = 0 correspond au début de l'agglomération. Pour $t < 0$ l'intensité rétrodiffusée est constante, indiquant que la suspension est stable. Pour $t > 0$, on remarque des allures de courbes différentes selon la fraction volumique : au cours de l'agglomération I_b/I_0 augmente pour $\Phi = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ et décroît pour $\Phi = 3{,}13 \cdot 10^{-4}$. Dans le premier cas, $\tilde{\ell}^{*-1}$ est dans l'intervalle de valeurs pour lequel I_b/I_0 est une fonction décroissante de $\tilde{\ell}^{*-1}$. Dans le deuxième cas, $\tilde{\ell}^{*-1}$ correspond à la partie croissante de cette fonction (figure 2.3.6).

On constate que le palier final caractérisant la taille limite des agglomérats est atteint beaucoup plus rapidement que pour les suspensions peu chargées. Ceci est dû à la fraction volumique plus élevée et donc à une plus grande probabilité de collision entre particules.

Pour chaque fraction volumique et chaque vitesse d'agitation, de deux à quatre expériences ont été effectuées, selon que la répétabilité obtenue ait été très bonne ou moyenne. En général, les mesures à forte fraction volumique ont été moins répétables qu'à faible Φ. Elles nécessitent d'avantage d'essais pour obtenir un résultat fiable. Pour des vitesses d'agitation très faibles (175 tr min^{-1}) et très élevées (1500 tr min^{-1}), le collage des particules sur la fibre optique est important. Ceci nous a contraint à effectuer fréquemment des nettoyages (environ toutes les 5 s au début de l'agglomération).

Les résultats présentés dans la suite du texte sont des moyennes calculées à chaque instant t de l'agglomération.

2.4.2.2 Influence de la vitesse d'agitation

Nous avons réalisé des expériences à cinq vitesses d'agitation différentes (175, 343, 610, 1084 et 1500 tr min^{-1}) pour chaque fraction volumique. L'agglomération à 0 tr min^{-1} n'a pas été examinée, car des expériences préliminaires ont montré un encrassement très rapide de la fibre par des particules. Pour la même raison, le résultat expérimental pour ω = 175 tr min^{-1} à $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$ n'était pas exploitable.

Pour montrer l'influence de ω sur l'agglomération, nous avons présenté les résultats expérimentaux pour les quatre fractions volumiques examinées sur les figures 2.4.10 a, b, c et d ($7{,}81 \cdot 10^{-5}$, $3{,}13 \cdot 10^{-4}$, $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$).

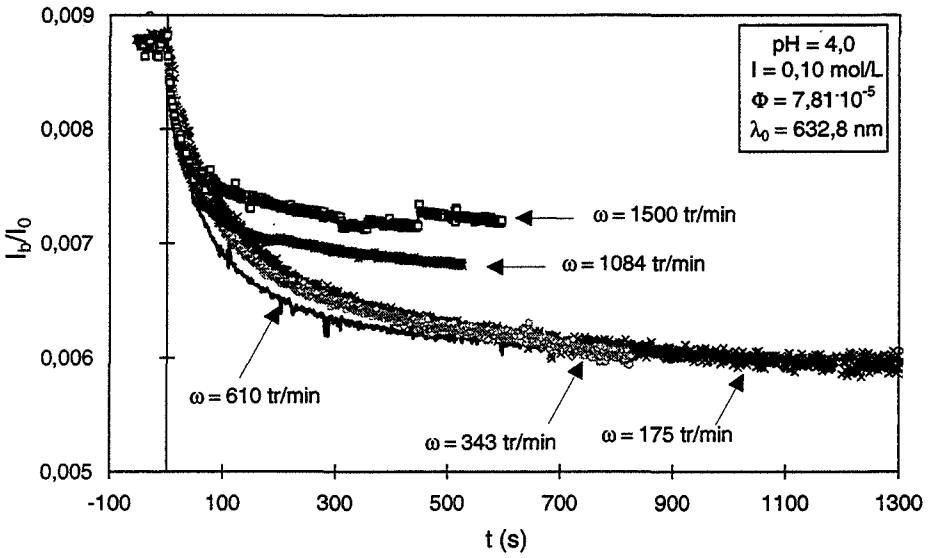


Figure 2.4.10 a : influence de ω sur l'agglomération en suspension chargée ($\Phi = 7{,}81 \cdot 10^{-5}$)

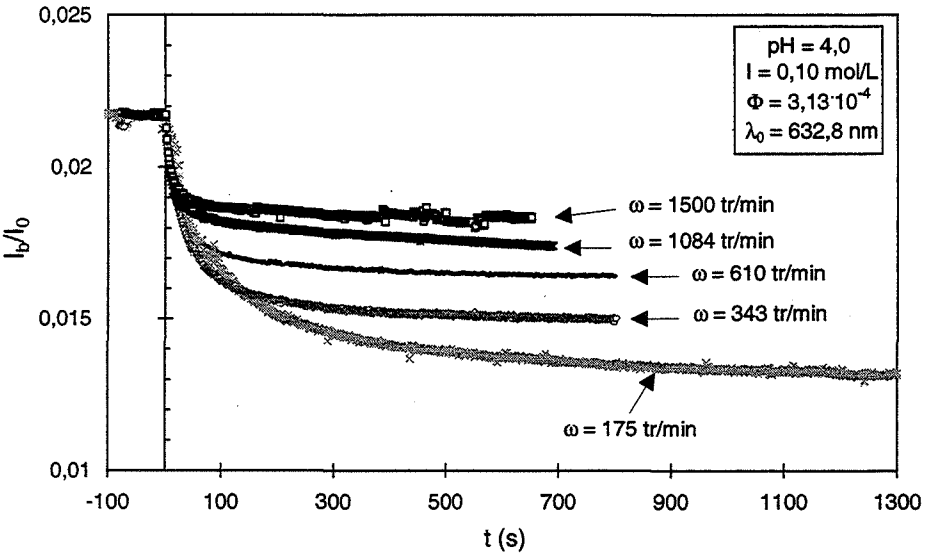


Figure 2.4.10 b : influence de ω sur l'agglomération en suspension chargée ($\Phi = 3{,}13 \cdot 10^{-4}$)

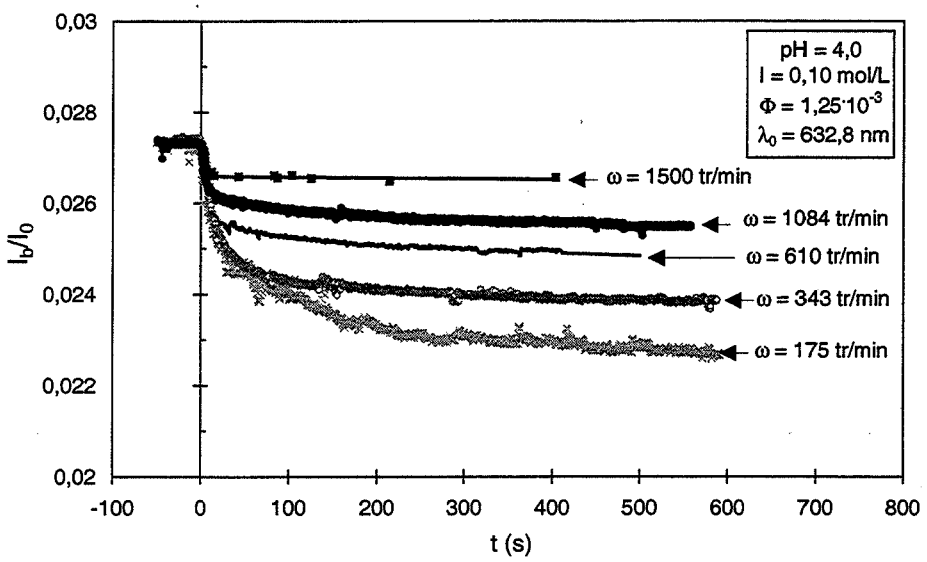


Figure 2.4.10 c : influence de ω sur l'agglomération en suspension chargée ($\Phi = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$)

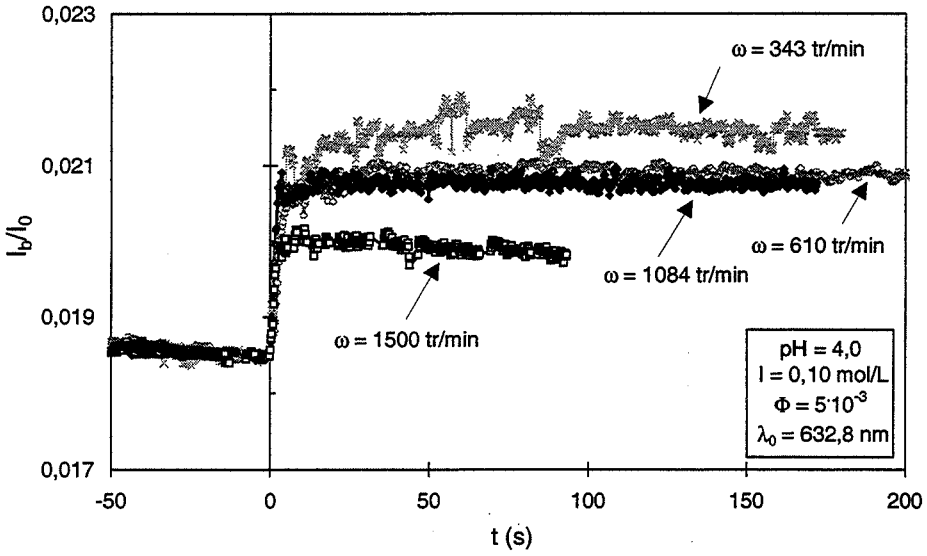


Figure 2.4.10 d : influence de ω sur l'agglomération en suspension chargée ($\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$)

On constate que la valeur finale de l'intensité rétrodiffusée augmente (diminue pour $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$) considérablement avec ω indiquant que les agglomérats sont très fragiles. Cette valeur finale est atteinte d'autant plus vite que ω est élevée.

Pour $\Phi = 7{,}81 \cdot 10^{-5}$ (figure 2.4.10 a), on constate qu'à faible vitesse d'agitation (175 tr/min - 610 tr/min) et au-delà de 700 s I_b/I_0 ne dépend pas de ω même si la taille limite des agglomérats augmente quand ω diminue (voir les mesures par granulométrie de diffraction ; figure 2.4.13 ci-dessous). Il existe alors à faible fraction volumique une limite inférieure de I_b/I_0 (et $\tilde{\ell}^{*-1}$ respectivement) au-dessous de laquelle le capteur de rétrodiffusion ne détecte plus la croissance des agglomérats. Cette limite est due au fait que la mesure sort du domaine d'applicabilité de la rétrodiffusion ($\tilde{\ell}^{*-1} < 5$ cm^{-1}).

Parallèlement, nous présentons les mesures de la taille limite (diamètre limite d_{lim})des agglomérats à l'état stationnaire obtenu à l'aide du granulomètre de diffraction (Coulter LS130). Nous n'avons pas détecté d'influence de la fraction volumique sur d_{lim}. Ce comportement est identique à celui observé pour les suspensions peu chargées. En conséquence, nous ne ferons pas de distinction entre les mesures effectuées à différentes Φ. La figure 2.4.13 montre le diamètre moyen en nombre en fonction de la vitesse d'agitation. La figure 2.4.14 représente l'écart-type en nombre de la distribution granulométrique en fonction de la vitesse d'agitation :

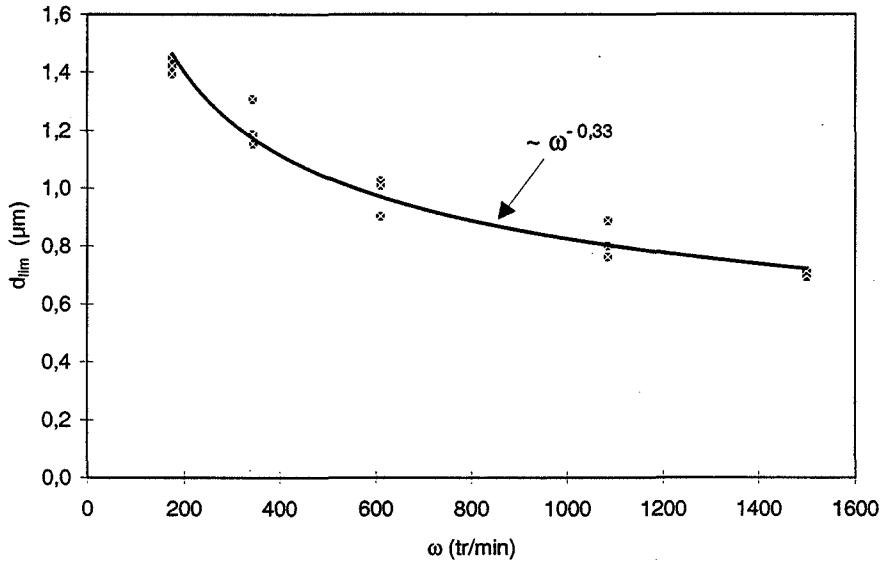


Figure 2.4.13 : influence de ω sur la taille limite d_{lim} des agglomérats (mesuré à l'aide du granulomètre de diffraction)

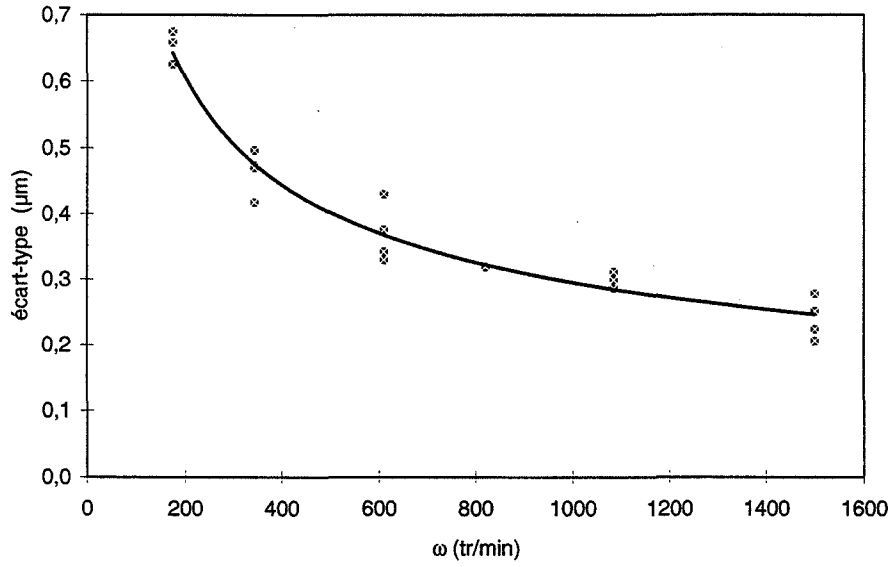


Figure 2.4.14 : influence de ω sur l'écart-type de la distribution granulométrique finale (mesuré à l'aide du granulomètre de diffraction laser LS130)

En général, la taille limite des agglomérats est, pour toutes les vitesses d'agitation examinées, très faible et considérablement en dessous de l'échelle de Kolmogoroff. On observe une chute

importante de d_{lim} pour des petites valeurs de ω. Pour ω ≥ 610 tr min^{-1} d_{lim} diminue moins fortement quand ω augmente. La loi de puissance présentée sur la figure 2.4.13 vérifie :

$$d_{\text{lim}} = 8{,}0\,\omega^{-0{,}33} \qquad (2.63)$$

d_{lim} est donc proportionnel à $\bar{\dot{\gamma}}^{-0{,}22}$.

Sur la figure 2.4.14, on constate que plus ω est élevée, plus est étroite la distribution granulométrique à l'état stationnaire.

2.4.2.3 Influence de la fraction volumique

L'influence de la fraction volumique sur l'évolution de l'intensité rétrodiffusée est examinée à l'aide des résultats expérimentaux obtenus pour ω = 1084 tr min^{-1} (figure 2.4.15).

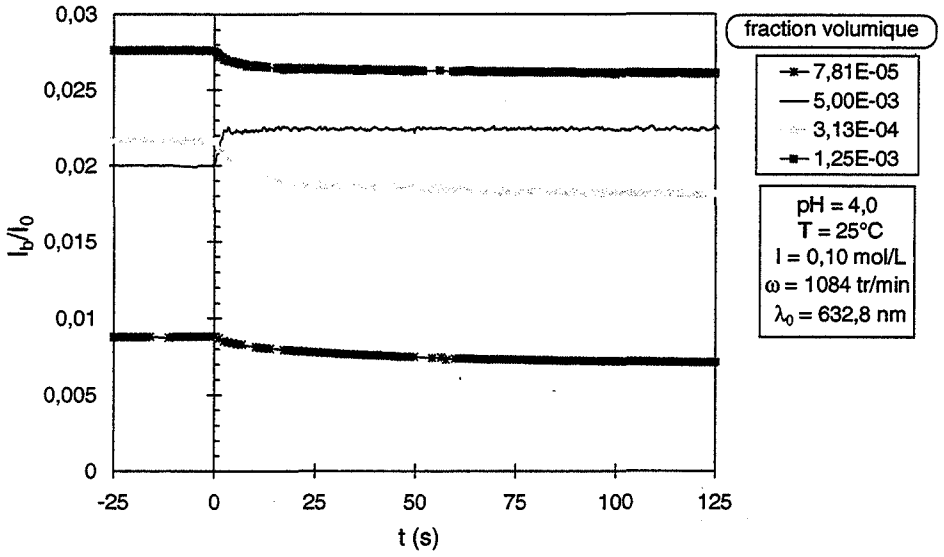


Figure 2.4.15 : influence de la fraction volumique sur l'agglomération du dioxyde de titane

On constate que plus Φ est élevée, plus rapidement est atteinte la valeur finale de I_b/I_0, indiquant l'établissement de l'état stationnaire.

Dans les chapitres 2.4.1 et 2.4.2, les résultats expérimentaux ont été examinés d'une manière **qualitative**, car une analyse plus détaillée nécessite une comparaison avec la modélisation. Une analyse **quantitative** ainsi qu'une comparaison avec les travaux d'autres auteurs sera donnée dans le chapitre 2.6.

2.5 Modélisation

2.5.1.Objectif

Le but de la modélisation est de retrouver par simulation les courbes expérimentales présentées dans les chapitres 2.4.1 et 2.4.2 afin de pouvoir interpréter quantitativement l'influence des paramètres expérimentaux sur le processus d'agglomération. Pour ceci, les grandeurs de mesure - la turbidité pour l'étude à faible fraction volumique Φ et l'intensité rétrodiffusée I_b/I_0 pour l'étude à Φ plus élevée - sont transformées respectivement en inverse du libre parcours moyen et inverse du libre parcours moyen de transport en appliquant les équations 1.35 et 1.36.

Considérons d'abord une suspension monodisperse d'agglomérats examinés à un instant donné du processus d'agglomération à l'aide de la turbidité. La mesure donne donc :

$$\tilde{\ell}^{-1} = \tau = N\sigma_{sca}$$

La grandeur mesurée dépend du nombre de particules par unité de volume N et de la section efficace de diffusion. Nous avons vu dans le chapitre 1.2.1.2 que la section efficace de diffusion dépend du rapport des indices de réfraction du solide et du milieu suspendant (l'eau), de la longueur d'onde et du diamètre de l'objet. Si l'objet est un agglomérat, sa morphologie globale joue un rôle important : comme ce n'est pas un objet compact (il contient donc de l'eau), l'indice de réfraction dépend de la fraction volumique en solide Φ_{agg} dans l'agglomérat : plus celui-ci est poreux, plus l'indice de réfraction relatif est proche de 1. Pour le cas des mesures par rétrodiffusion, il faut donc également prendre en compte l'influence de Φ_{agg} sur le facteur d'anisotropie $\overline{\mu}$.

Considérons maintenant l'évolution des inverses des deux libres parcours moyens au cours du processus d'agglomération en supposant toujours une distribution monodisperse d'agglomérats. Lors de l'agglomération N diminue et le diamètre de l'agglomérat augmente. Quand ce dernier n'est pas compact, cela conduit à une porosité de plus en plus importante et donc à un indice de réfraction de plus en plus petit. Afin de retrouver les courbes expérimentales, il faut donc mettre en place un modèle d'agglomération et un modèle optique qui décrit l'influence de la morphologie sur l'indice de réfraction.

La procédure adoptée dans ce travail est alors la suivante (voir figure 2.5.1) :

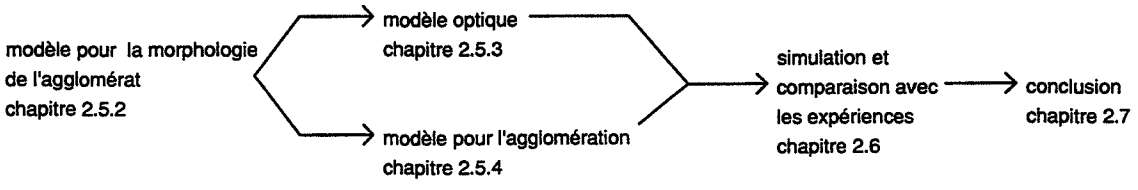


Figure 2.5.1 : schéma de la démarche de la modélisation

Remarque : en principe, la méthode de turbidité spectrale permet d'obtenir une distribution granulométrique en effectuant une inversion linéaire du spectre. Cependant, l'application de cette méthode pour des suspensions monomodales non-agglomérées n'est déjà pas simple. Sachant que l'on a dans notre cas une évolution de la distribution granulométrique et de la

morphologie (et donc de l'indice de réfraction) nous avons considéré que la méthode d'inversion introduit une incertitude trop importante. Nous avons donc décidé de simuler directement l'évolution de la turbidité au cours du temps.

2.5.2. Modèle pour la morphologie de l'agglomérat

Nous supposerons qu'un agglomérat est constitué de i particules primaires sphériques identiques de rayon a_1. Il est supposé sphérique avec un rayon effectif égal au rayon de collision de l'agglomérat a_i. Nous avons vu dans le chapitre 2.1.3.3 qu'une propriété importante de l'agglomérat est la décroissance de sa masse volumique quand sa taille augmente. Habituellement, ceci est décrit en considérant les agglomérats comme des objets fractals, pour lesquels la distribution radiale de solide est donnée par l'équation 2.39 avec la dimension fractale comme paramètre. Cependant, dans notre cas, nous avons observé à l'aide de la microscopie optique que les agglomérats formés ont un diamètre ne dépassant pas quelques micromètres. Sachant que le diamètre moyen des particules primaires est égal à 0,35 µm, un agglomérat est composé de peu de particules primaires. La notion de fractalité a donc peu de sens dans la présente étude (voir Adachi et coll.[136]). Pour cette raison nous avons adopté une autre approche qui consiste à décrire l'agglomérat comme une sphère poreuse non-fractale.

On décrit la diminution de la fraction volumique de solide avec la distance r du centre de l'agglomérat par une loi de puissance (équation 2.33) :

$$\Phi_{agg}(r) = Cr^{-y} \tag{2.64}$$

On obtient la fraction volumique moyenne en intégrant sur le volume de l'agglomérat :

$$\overline{\Phi}_{agg} = \frac{3C}{(3-y)} a_i^{-y} \tag{2.65}$$

La différence principale entre cette approche et celle faisant intervenir la dimension fractale réside dans le choix du paramètre C dans (2.65) de façon que $\overline{\Phi}_{agg}$ tende vers 1 quand a_i tend vers a_1. Ceci est beaucoup plus réaliste dans le cas de petits agglomérats. Le paramètre C est donc choisi tel que :

$$C = \frac{(3-y)}{3} a_1^y \tag{2.66}$$

Il s'ensuit donc en introduisant (2.65) dans (2.66) :

$$\overline{\Phi}_{agg} = \left(\frac{a_i}{a_1}\right)^{-y} \tag{2.67}$$

Pour un agglomérat compact, y est égal à 0 ($\overline{\Phi}_{agg} = 1$).

La relation entre d_F et y est donc :

$$y = 3 - d_F \tag{2.68}$$

Pour un agglomérat composé de i particules primaires on a aussi :

$$\overline{\Phi}_{agg} = \frac{iV_1}{V_i} = i\left(\frac{a_i}{a_1}\right)^{-3} \tag{2.69}$$

où V_1 est le volume d'une particule primaire. A l'aide de (2.67) et (2.69) ont obtient donc :

$$\overline{\Phi}_{agg} = i^{-\left(\frac{y}{3-y}\right)} \tag{2.70}$$

et pour le rayon de collision :

$$a_i = a_1\, i^{\left(\frac{1}{3-y}\right)} \tag{2.71}$$

Le rayon de collision adimensionné pour un agglomérat contenant i particules primaires est donc finalement donné par :

$$\beta_i = i^{\left(\frac{1}{3-y}\right)} \tag{2.72}$$

Remarque : pour i = 2 (doublet) un calcul analytique conduit à β_i = 1,36 et une fraction volumique en solide de l'agglomérat égale à 0,795. Pour le doublet, nous avons utilisé ces deux valeurs à la place des équations 2.70 et 2.72.

2.5.3 Modèle optique

Rappelons que notre objectif est le calcul de la section efficace de diffusion d'un objet poreux. On peut distinguer deux familles de modèles optiques :

- **modèles de sphère équivalente**
- **modèles d'interférences**

Ces derniers tiennent compte de la contribution de chaque particule primaire. Dans la plupart de ces modèles [170-173] on considère les particules primaires constituant l'agglomérat comme des diffuseurs simples (dipôle électrique, diffuseurs de Rayleigh-Debye-Gans etc.). Pour des diffuseurs de Mie - comme les particules de TiO_2 d'un diamètre de 0,35µm dans l'eau - seule la méthode analytique de Xu [174] est applicable. L'inconvénient du modèle de Xu [174] est sa grande complexité. Nous avons donc adopté le premier type de modèle car il est beaucoup plus simple : les modèles de sphère équivalente.

Le modèle de sphère équivalente le plus simple est celui de la sphère pleine : on considère l'agglomérat comme compact et on calcule la section efficace de diffusion selon la théorie de Mie. Cependant, cette méthode introduit une erreur importante dans notre cas, car l'indice de réfraction de TiO_2 est très élevé par rapport à celui du milieu. L'indice de réfraction global de l'agglomérat diminuera donc fortement au cours de l'agglomération puisque sa porosité augmente. Pour cette raison nous avons fait appel au modèle de la sphère poreuse : l'agglomérat sphérique est caractérisé par une porosité moyenne et un indice de réfraction effectif. Ce dernier peut être calculé selon Maxwell-Garnett [175] :

$$\left(m_{eff}^{\,2} - 1\right)/\left(m_{eff}^{\,2} + 2\right) = \overline{\Phi}_{agg}\left(m^2 - 1\right)/\left(m^2 + 2\right) \tag{2.73}$$

où m et m_{eff} sont respectivement l'indice de réfraction relatif de TiO_2 et l'indice de réfraction relatif effectif de l'agglomérat.

A l'aide de l'équation 2.73, on peut ensuite calculer la section efficace de diffusion selon Mie.

2.5.4 Modèle d'agglomération

2.5.4.1 Evaluation de l'influence des interactions interparticulaires

Dans un premier temps, nous avons examiné si les interactions répulsives dues à la double couche électrique devraient être considérées dans le modèle. Pour ceci nous avons calculé le potentiel total d'interaction pour les deux types d'expériences examinés (pH = 6 et pH = 4). Nous avons fait appel à l'expression (2.4) pour décrire les interactions attractives et à (2.13) pour les interaction répulsives. On trouve pour le paramètre κa :

- pH = 6 et I = 0,15 mol L^{-1} : κa = 250 (suspension peu chargée ; étude par turbidimétrie)
- pH = 4 et I = 0,1 mol L^{-1} : κa = 175 (suspension chargée ; étude par rétrodiffusion)

Sur la figure 2.5.2 est présenté le potentiel total d'interaction en fonction de la distance de séparation pour les deux types d'expériences. Nous avons supposé qu'à pH = 4 le potentiel de surface est égal au potentiel zêta mesuré à faible force ionique (Ψ_0 = 47 mV ; voir chapitre 2.2.4). En revanche, pour le pH = 6 nous avons considéré que $\Psi_0 < 20$ mV.

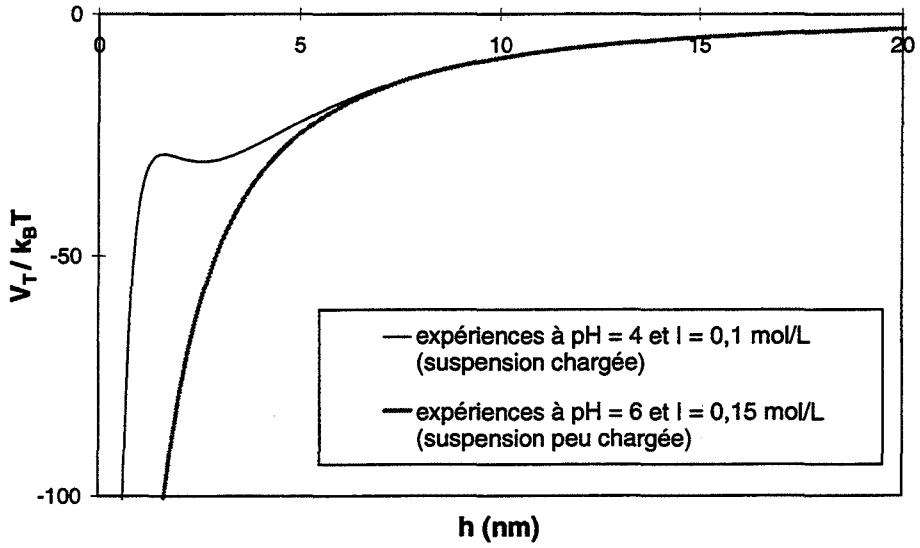


Figure 2.5.2 : potentiel total d'interaction en fonction de la distance de séparation

On constate que pour les deux types d'expériences il n'y a pas de barrière de potentiel. La suspension devrait donc être complètement déstabilisée dans les deux cas et les processus d'agglomération identiques. Cependant, nous avons observé à l'aide de la microscopie optique et par granulométrie de diffraction que les agglomérats formés à pH = 4 sont beaucoup plus petits que ceux formés à pH = 6. Les forces interparticulaires doivent donc avoir une influence. Ceci est très probablement dû aux forces répulsives à très court rayon d'action (de type hydratation) observées par Ducker et coll. [112] pour l'alumine à pH acide et $I > 10^{-3}$ mol L^{-1} en KBr. Cependant, à pH neutre ces forces répulsives n'ont pas été observées [112]. Nous avons supposé qu'il est de même pour pH = 6.

Ayant des conditions opératoires assez voisines avec un pH acide, KNO_3 au lieu de KBr et une force ionique dans la même gamme que Ducker et coll. [112], on admettra la présence d'une force répulsive à très court rayon d'action dans le cas des expériences à pH = 4 (on rappelle au lecteur que les pigments de TiO_2 se comportent comme une alumine en raison du traitement de surface).

Les titrages d'une suspension agitée à 610 tr min^{-1} que nous avons effectués pour deux forces ioniques (acide => basique ; figure 2.3.10) soutiennent l'hypothèse de la présence d'une force d'hydratation à pH acide et I élevée : le minimum de I_b/I_0 mesuré est beaucoup plus bas pour I = 0,01 mol L^{-1} indiquant que les agglomérats sont moins fragiles et ont donc une taille limite plus élevée à force ionique faible.

Pour démontrer l'influence des forces à très court rayon d'action sur le potentiel total d'interaction nous avons tracé sur la figure 2.5.3 trois courbes calculées pour l'expérience à pH = 4 :

- V_T calculé comme somme des potentiels d'interaction de la double couche électrique et de Van der Waals
- V_T en introduisant en plus le potentiel de Born (équation 2.14)
- V_T en introduisant un potentiel répulsif à court rayon d'action (équation 2.16 ; nous avons choisi h_0 = 0,5 nm comme trouvé par Ducker et coll. [112] et C a été adaptée afin d'avoir le minimum de V_T pour h = 3 nm).

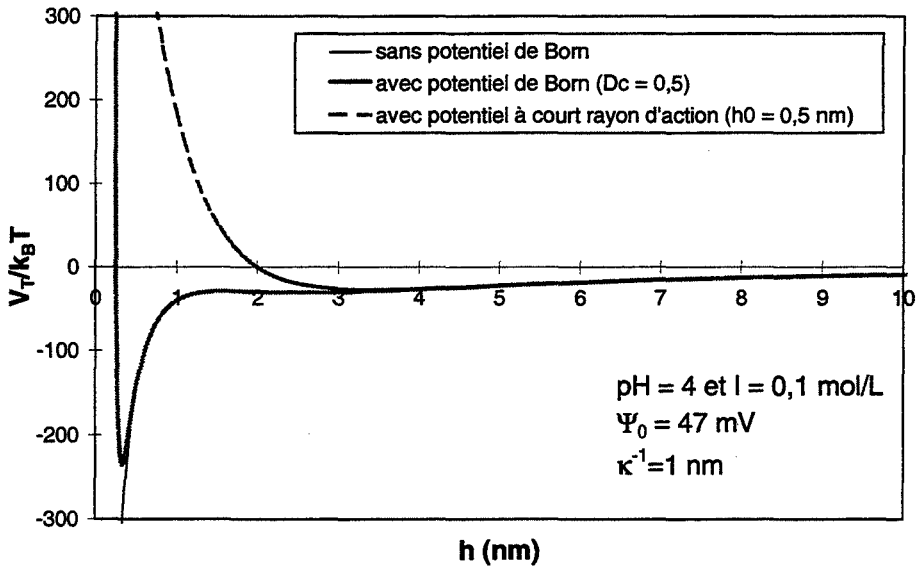


Figure 2.5.3 : potentiel total d'interaction en fonction de la distance de séparation (calculés sans et avec potentiel de Born et en introduisant un potentiel répulsif à court rayon d'action)

La courbe qui tient compte des forces de Born montre un premier minimum d'une profondeur finie mais importante qui permet aux particules de s'approcher à h = 0,3 nm. Contrairement à ceci, en présence de forces de type hydratation les particules ne peuvent pas atteindre des distances de séparation inférieures à 2 nm : les particules s'agglomèrent dans un minimum d'environ - 25 kT. Les agglomérats sont donc plus fragiles en présence de forces d'hydratation. Pour cette raison, la taille finale des agglomérats obtenus pour les expériences à pH = 4 a été beaucoup plus faible que pour pH = 6.

On peut constater aussi que, les forces répulsives d'hydratation, ayant un très court rayon d'action, n'influenceront pas les trajectoires des particules mais agissent seulement lors du contact entre particules primaires. Nous en concluons que le même modèle d'agglomération peut être utilisé pour les deux types d'expériences sans qu'il soit nécessaire d'introduire des interactions répulsives.

On rappelle au lecteur que nous avons effectué les expériences en suspension chargée à pH = 4 afin d'avoir un certain degré de stabilité de la suspension et donc ralentir l'agglomération. Contrairement à ce que la méthode de titrage (figure 2.3.10) a indiqué, on ne se situe pas dans le domaine de l'agglomération lente pour ce pH et la force ionique choisie : l'augmentation de I_b/I_0 n'était pas due à l'influence de l'interaction répulsive de la double couche électrique mais à une plus petite taille limite des agglomérats pour la vitesse d'agitation examinée (les agglomérats sont plus fragiles à cause des forces répulsives d'hydratation). La méthode de titrage n'est donc pas applicable en présence de forces répulsives d'hydratation.

Pour être en régime d'agglomération lente il faut donc baisser le pH au-dessous de 4. Cependant, dans ce cas les forces d'hydratation augmentent encore davantage et les agglomérats deviennent encore plus fragiles : comme nous l'avons observé pour pH < 4, l'intensité rétrodiffusée diminue plus lentement lors des toutes premières secondes, mais très rapidement la valeur finale de I_b/I_0 est atteinte.

Nous concluons de ce qui a été dit ci-dessus qu'une étude d'agglomération lente n'est pas possible à pH acide et force ionique élevée.

2.5.4.2 Choix du noyau d'agglomération

Comme, dans le cas présent, les particules primaires ont une taille submicronique, on doit tenir compte de l'agglomération brownienne **et** de l'agglomération turbulente. Suivant Adachi et coll. [176], qui ont déterminé expérimentalement que l'agglomération brownienne contribue moins au nombre total de collisions par unité de temps que l'agglomération turbulente, on pose :

$$J_{ij} = J_{ij}^t + 0{,}5 J_{ij}^b \tag{2.74}$$

J_{ij}^t et J_{ij}^b sont les nombres de collisions par unité de temps et de volume dus à l'agglomération turbulente et brownienne respectivement. Pour le calcul de J_{ij}^b, il est fait appel à l'équation 2.21 :

$$J_{ij}^b = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{\left(a_i + a_j\right)^2}{a_i a_j} n_i n_j \tag{2.75}$$

J_{ij}^t est déterminé selon Kusters [118] (également avec $\delta = 0{,}7$)

$$J_{ij}^t = \left(\frac{3\pi}{10}\right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{1/2} \left(a_i + a_j\right)^3 \delta \alpha_{ij} n_i n_j \tag{2.76}$$

La vitesse de dissipation d'énergie turbulente est calculée à l'aide de l'équation 2.26. Pour la détermination de l'efficacité de collision, nous avons adopté la démarche de Saint-Raymond et coll. [141] qui consiste à comparer α_{ij} calculé avec le modèle de Kusters pour l'agglomérat poreux (équations 2.40 à 2.45) à celui calculé suivant Van de Ven et Mason [127] pour l'agglomérat compact (équations 2.30 et 2.31). La plus grande valeur parmi ces deux coefficients d'efficacité est retenue. Pour la collision des doublets, α_{ij} est calculé suivant Van de Ven et Mason. Le facteur f dans (2.30) est pris égal à 1.

Remarque : La vitesse d'agitation (à l'exception des expériences sans agitation) est suffisamment élevée pour éviter la sédimentation ; nous avons donc négligé le processus d'agglomération par sédimentation différentielle.

2.5.4.3 Prise en compte de la fragmentation

Dans un premier temps, nous avons testé un modèle de fragmentation basé sur l'hypothèse que l'état stationnaire correspond à un équilibre entre agglomération et fragmentation (équation 2.47). Le noyau de fragmentation a été calculé suivant Ayazi Shamlou et coll. [149] (équations 2.48 et 2.49). Nous avons appliqué ensuite les mécanismes suivants en modifiant le bilan de population (2.47) :

- fragmentation en deux agglomérats de tailles identiques (appelé "modèle A" par la suite)
- fragmentation en un agglomérat composé de la moitié du nombre de particules primaires et en deux avec chacun un quart des particules primaires ("modèle B")
- érosion de surface (attrition de particules primaires ; "modèle C")

Nous avons constaté lors des simulations effectuées que ces trois modèles ne donnent pas un résultat satisfaisant dans notre cas :

D'une part, pour une distance de séparation h entre les particules primaires inférieure au nanomètre (reconnue comme raisonnable), la simulation montre une fragmentation pour des tailles d'agglomérats supérieures à quelques dizaines de micromètres. Il faut choisir une valeur de h très élevée (>20 nm) pour obtenir une taille finale qui correspond environ à ce qui a été trouvé expérimentalement à l'aide de la microscopie optique et de la granulométrie de diffraction. La taille limite obtenue avec le modèle de Ayazi Shamlou et coll. [149] est donc beaucoup trop grande.

A notre avis, ce désaccord s'explique par le fait qu'il est très difficile, voire impossible, d'appliquer une loi décrivant la cohésion d'un agglomérat vérifiée pour un certain système particule-liquide à un autre système : les propriétés physico-chimiques sont très différentes suivant les systèmes et les conditions opératoires (pH, force ionique etc.) choisis. Par exemple, l'adsorption spécifique, la présence de forces répulsives à très court rayon d'action et d'impuretés sont des facteurs influant la cohésion de l'agglomérat.

Un autre constat que nous avons fait est que les modèles A, B et C ne permettent pas de retrouver l'allure des courbes expérimentales. Considérons d'abord le modèle C (le mécanisme d'érosion de surface), lequel a donné un résultat particulièrement mauvais. Pour les grands temps, un nombre important d'agglomérats a atteint sa taille limite pour laquelle l'érosion de surface débute. Ceci conduit à une libération brutale de nombreuses particules primaires qui se manifeste par une importante augmentation de l'inverse du libre parcours moyen simulé. Comme cela ne correspond pas du tout à nos observations expérimentales, ce mécanisme ne sera plus considéré par la suite. Ceci est aussi confirmé par l'étude avec le granulomètre de diffraction (chapitre 2.4.2) lors de laquelle nous n'avons pas observé la présence de particules primaires non-agglomérées à l'état stationnaire.

Examinons ensuite les modèles A et B : ceux-ci n'expliquent pas la lente croissance des agglomérats pour les grands temps observée expérimentalement (ce qui correspond à la lente chute de la turbidité mesurée ; voir chapitre 2.4.1) : l'équilibre entre agglomération et fragmentation apparaît trop brutalement lors des simulations. Ce mauvais accord peut être expliqué de la façon suivante :

Les modèles A et B ont un point commun : un agglomérat *k* formé par collision entre un agglomérat contenant *i* et un autre contenant *j* particules primaires est en général fragmenté en agglomérats autres que *j* et *i*. Une condition nécessaire pour la validité de ce mécanisme est l'existence à un instant *t* d'un agglomérat *k* restructuré (on ne distingue plus les agglomérats initiaux) avec une taille supérieure à la taille correspondant à l'état stationnaire (taille limite). En revanche, si l'agglomérat *k* ne peut pas se restructurer, il sera fragmenté par les forces de cisaillement pour donner les agglomérats initiaux *j* et *i*. Pour illustrer ceci, nous avons présenté sur la figure 2.5.4 les deux cas suivants :

- *cas 1* : rupture d'un agglomérat restructuré
- *cas 2* : rupture d'un agglomérat non restructuré

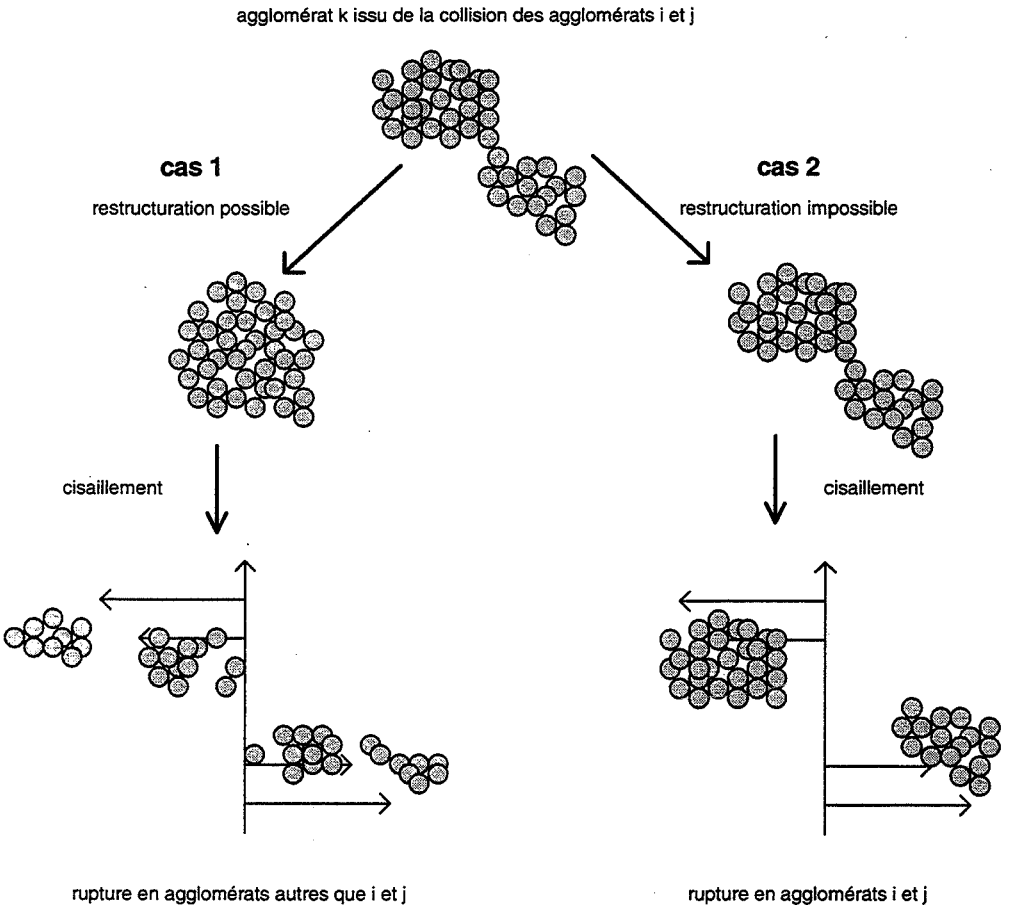


Figure 2.5.4 : comparaison entre la rupture d'un agglomérat restructuré et celle d'un agglomérat non restructuré

Dans le cas 1, il s'agit d'un agglomérat dans lequel on ne distingue plus les deux agglomérats initiaux (stade avancé de l'agglomération) : une fragmentation en agglomérats autres que ceux-ci est probable.
En revanche, dans le cas 2 il s'agit d'un agglomérat où les deux agglomérats initiaux sont encore visibles (stade initial de l'agglomération): une fragmentation en agglomérats différents est **peu** probable.

La différence principale entre les deux cas est que l'agglomérat restructuré est plus compact, plusieurs points de contacts entre particules primaires étant établis. Cependant, l'agglomérat non restructuré ne montre qu'un seul point de contact.

La question est ensuite d'identifier les conditions expérimentales qui permettent à un agglomérat ayant une taille supérieure à la taille limite d'atteindre le stade avancé de l'agglomération ("agglomérat restructuré"). On rencontre la situation représentée par le cas 1 dans deux types d'expériences décrits dans la littérature :

- Ceci est observé lors d'expériences de fragmentation d'une suspension agglomérée préalablement sous cisaillement faible : l'application d'un cisaillement beaucoup plus important - par exemple dans un écoulement de Couette ou dans une cuve agitée mécaniquement - provoque la fragmentation des agglomérats en fragments de tailles différentes [34]. Dans ce type d'expérience, une restructuration des agglomérats est possible car le cisaillement important n'est pas appliqué immédiatement.

- Ce phénomène est aussi rencontré lors d'expériences de floculation-fragmentation [177-180]. L'utilisation d'un floculant provoque une croissance initiale très rapide des agglomérats jusqu'à atteindre une taille maximale ; leur taille diminue ensuite par fragmentation sous l'effet du cisaillement. Lors d'une floculation, un agglomérat, comme celui montré sur la figure 2.5.4 (cas 2), est plus stable qu'un agglomérat formé sans floculant. Ceci est dû au fait que la cohésion entre les deux agglomérats initiaux est plus forte (le polymère forme des "ponts" entre les deux agglomérats). La durée de vie d'un tel agglomérat est alors assez longue pour que la restructuration puisse se produire.

Dans les deux types d'expérience cités ci-dessus, la formation d'agglomérats restructurés possédant une taille supérieure à la taille limite est alors assurée. Une fragmentation comme montrée sur la figure 2.5.4 pour le cas 1 conduit à deux agglomérats autres que ceux ayant conduit à l'agglomération. Pour cette raison, les modèles de fragmentation basés sur l'hypothèse que l'état stationnaire correspond à un équilibre entre agglomération et fragmentation peuvent donner des résultats satisfaisants dans cette situation.

Considérons maintenant notre cas : aucun floculant n'est utilisé ; la suspension, initialement dispersée, est soumise à un cisaillement constant. On suppose que sous ces conditions la restructuration des agglomérats est lente comparée à leur destruction. On est donc dans le cas 2 montré: la fragmentation d'un agglomérat en plusieurs petits agglomérats est peu probable.

Pour modéliser ce phénomène, on suit une approche similaire à celle de Brakalov [115] en postulant que la taille limite des agglomérats est due à une efficacité de collision qui devient nulle. Contrairement à Brakalov [115], ceci ne résulte pas du fait que les agglomérats ne peuvent pas entrer en collision (on rappelle au lecteur que Brakalov modélise ceci en introduisant une force répulsive hypothétique lors de son analyse des trajectoires des agglomérats) : notre approche consiste à postuler que la durée de vie d'un agglomérat avec une taille supérieure à a_{lim} issu de la collision de deux agglomérats plus petits, est très courte. Sous l'influence des forces de cisaillement, on a une rupture conduisant aux agglomérats d'origine.

Pourquoi le choix du mécanisme de fragmentation (cas 1 ou 2) a-t-il une influence sur la cinétique de l'agglomération ? Contrairement aux modèles qui supposent que l'état stationnaire correspond à un équilibre entre agglomération et fragmentation, il est possible de modéliser la lente augmentation de la taille des agglomérats au cours du temps en utilisant la possibilité d'une efficacité de collision nulle : le nombre de collisions efficaces diminue alors au cours du temps car il y a de plus en plus d'agglomérats ayant une taille voisine de a_{lim} pour laquelle l'efficacité de collision devient nulle. Par contre, dans le premier modèle, le nombre de collisions efficaces ne diminue pas au cours du temps : les petits agglomérats formés par fragmentation ont une efficacité de collision plus grande que les grands agglomérats, ils se

réagglomèrent donc rapidement. La fragmentation provoquant une accélération de l'agglomération, l'état stationnaire est atteint très vite.

En conséquence, il sera tenu compte de la fragmentation de la façon suivante dans notre modèle : l'efficacité de collision de deux agglomérats sera égale à zéro quand la taille de l'agglomérat formé aura une taille supérieure à une taille limite. Notre modèle ne contient donc pas explicitement de noyau de fragmentation.

On décrit la dépendance de la taille limite vis-à-vis de la vitesse de cisaillement à l'aide d'une loi de puissance comme proposée par plusieurs auteurs :

$$\frac{a_{\lim}}{a_1} = C\,\bar{\dot{\gamma}}^{-n} \qquad (2.46)$$

La vitesse de cisaillement moyenne est calculée à l'aide de l'équation 2.25.

Nous avons testé également un mécanisme de fragmentation par collision entre agglomérats, lequel a été observé par Serra et Casamijata [140,152,153] pour des fractions volumiques supérieures à $5{\cdot}10^{-5}$. Cette approche ne nous a pas permis de retrouver les résultats expérimentaux sur toute la gamme de fractions volumiques étudiée. En particulier, la cinétique de l'agglomération s'est avérée trop rapide pour les raisons déjà mentionnées ci-dessus.

Le mécanisme de fragmentation par collision entre agglomérats n'est pas applicable à notre cas, car les agglomérats sont très petits ($a_{lim} << \lambda_{Ko}$) et peu poreux : l'écoulement dans les tourbillons les plus petits étant de type laminaire, des collisions frontales ("balistiques") sont peu probables car les agglomérats assez denses ont tendance à se contourner (trajectoire curviligne similaire à celle de particules compactes [117]). Il ne nous semble pas réaliste qu'une collision, qui n'est pas de type balistique, puisse mener à une fragmentation de petits agglomérats.
La situation devrait être différente quand il s'agit de grands agglomérats poreux, car dans ce cas les interactions hydrodynamiques sont moins importantes (drainage du liquide au travers de l'agglomérat) et les collisions balistiques plus probables.

2.5.5 Modélisation numérique

Les calculs ont été effectués à l'aide des logiciels AGGPOREX.PAS (pour l'étude avec la turbidité) et RETRO1.PAS (rétrodiffusion) programmés en Turbo Pascal 7.1. Examinons seulement deux points importants de la modélisation numérique :

- la discrétisation de la distribution granulométrique

- l'intégration du bilan de population

Considérons d'abord la discrétisation de la distribution granulométrique :

La distribution granulométrique est discrétisée par un découpage en i classes de particules. Les agglomérats sont supposés appartenir à une famille qui est définie par le nombre i de particules primaires dans agglomérat. Nous avons utilisé deux méthodes différentes : pour les simulations avec un a_{lim} relativement grand (> 2 µm) les classes i sont constituées de 1,2,4,8,16 etc. particules primaires (découpage suivant Kusters et Pratsinis [181]). Pour les simulations où a_{lim} est petit (notamment à fraction volumique plus élevée et forte vitesse d'agitation) une meilleure précision est nécessaire : les classes sont composées dans ce cas de

1,2,3,4 etc. particules primaires. Nous avons vérifié que les deux approches conduisent au même résultat quand a_{lim} n'est pas trop petit. L'avantage de la première méthode est sa rapidité d'exécution quand la taille des agglomérats devient importante.

Examinons maintenant l'intégration du bilan de population :

L'intégration sur le temps du bilan de population (équation 2.19) dans sa formulation discrète a été effectuée par la méthode explicite d'Euler. Afin de détecter une éventuelle dérive des calculs, on compare après chaque pas de temps Δt le nombre de particules primaires à leur nombre initial. Δt est adapté pour que le système vérifie la conservation du nombre de particules primaires. Pour ce faire, la valeur de Δt, fixée à l'origine à $(\Delta t)_0$, est diminuée progressivement jusqu'au respect de la condition ci-dessus.
Nous avons constaté que le choix de $(\Delta t)_0$ est crucial : si $(\Delta t)_0$ est choisi trop grand, la première répartition en classes n'est pas correcte. Ceci n'est pas détecté par le test de conservation de particules primaires et peut mener à des erreurs importantes pour des valeurs de t élevées.

Les paramètres d'entrée du code de calcul sont donnés dans le tableau 2.5.1.

volume du réacteur	$V = 2500$ ml
diamètre de l'hélice marine	$d_{ag} = 50$ mm
nombre de puissance pour l'hélice marine	$N_p = 0{,}36$ [182]
masse volumique de l'eau à 25°C	$\rho_{eau} = 997{,}2$ Kg m^{-3} [183]
masse volumique du solide (déterminée par pycnométrie)	$\rho_s = 4100$ Kg m^{-3}
viscosité dynamique du liquide à 25°C	$\nu = 890{,}8 \cdot 10^{-6}$ Kg m^{-1}s^{-1} [183]
viscosité cinématique du liquide à 25°C	$\mu = 0{,}893 \cdot 10^{-6}$ m^{2}s^{-1} [183]
constante de Hamaker	$A = 5{,}35\ 10^{-20}$ J [184]
rayon des particules primaires (rayon moyen en nombre)	$a_1 = 0{,}175$ µm

Tableau 2.5.1 : paramètres d'entrée du code de calcul

Nous avons utilisé comme paramètres adaptables :

- l'exposant dans la loi de distribution du solide dans l'agglomérat y (équation 2.67)
- l'exposant n et la constante C dans la loi de puissance donnant la taille limite de l'agglomérat (équation 2.46).

2.6 Comparaison entre simulations et expériences

2.6.1 Suspension peu chargée

Nous avons d'abord déterminé le paramètre y dans la loi de distribution de la fraction volumique de solide dans l'agglomérat (équation 2.64). La figure 2.6.1 présente, à titre d'exemple, la comparaison entre la courbe expérimentale et des simulations effectuées avec différentes valeurs de y.

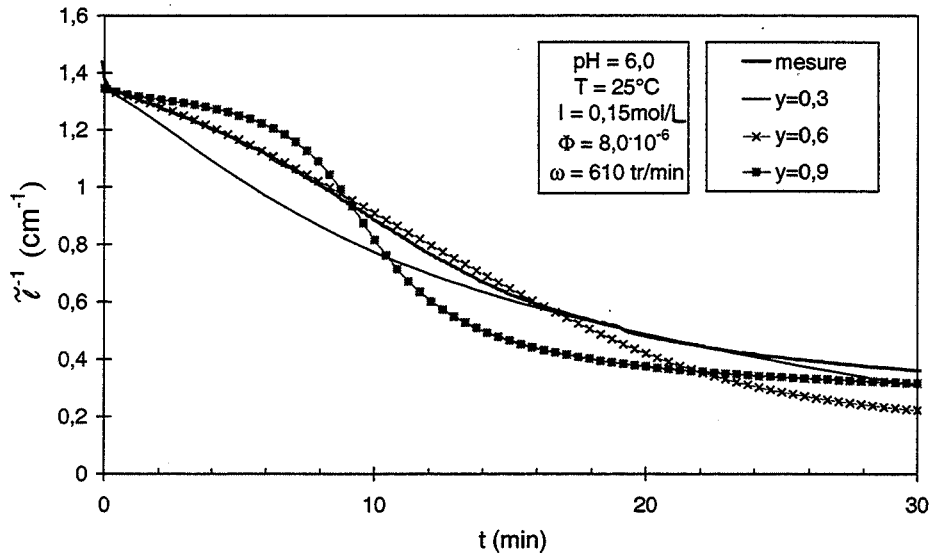


Figure 2.6.1 : influence du paramètre y sur l'accord entre simulation et expérience

On constate que l'effet de y est significatif : lors des premiers instants du processus d'agglomération, plus y est élevé (agglomérat de plus en plus poreux), plus la pente initiale est faible. Ceci est dû à l'influence de y sur le modèle optique. Pour des valeurs du temps plus grandes, la chute de $\tilde{\ell}^{-1}$ est plus importante pour y élevé car la surface de collision augmente beaucoup plus rapidement quand l'agglomérat formé est plus poreux.

Pour $y = 0,6$ (équivalent à $d_f = 2,4$) un bon accord est trouvé entre la simulation et la mesure lors des premiers instants. Cependant, à partir de $t > 20$ min, la valeur de $\tilde{\ell}^{-1}$ trouvée par simulation est trop petite. Ceci est dû au fait que la simulation a été effectuée sans fixer de taille limite pour les agglomérats. La figure 2.6.2 présente la comparaison entre mesure et simulations avec et sans taille limite ($y = 0,6$, $\Phi = 8 \cdot 10^{-6}$ et $\omega = 610$ tr min^{-1}).

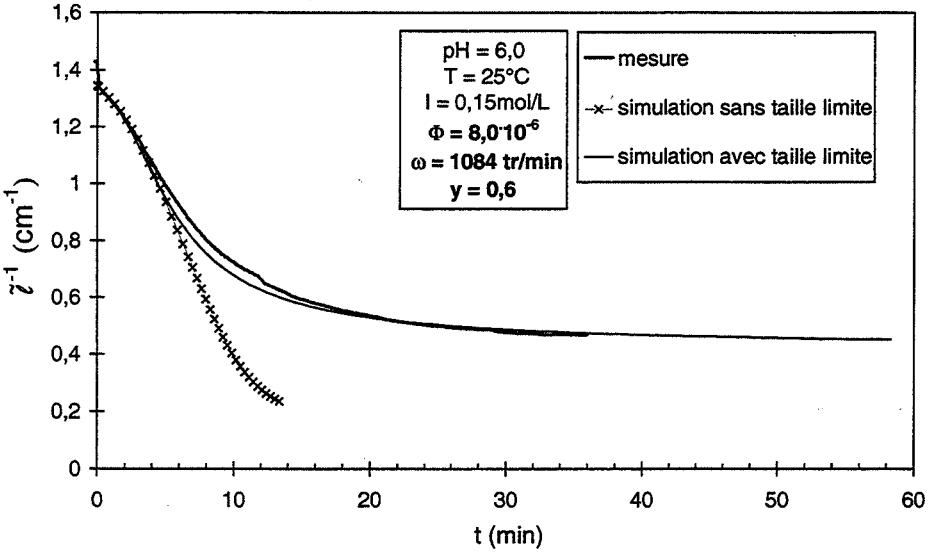


Figure 2.6.2 : effet de l'introduction d'une taille limite d'agglomérat dans la modélisation

On constate qu'un bon accord entre mesures et simulations est obtenu en appliquant pour le calcul de la taille limite la relation (2.46) avec $C = 165$ et $n = 0,6$:

$$\frac{a_{\lim}}{a_1} = 165\,\bar{\dot{\gamma}}^{-0,6} \qquad (2.77)$$

Cette valeur de n est dans la gamme habituellement observée ($0,5 \leq n \leq 0,8$ [115]) et en particulier très proche de celle trouvée par Spicer et coll. [179] ($n = 0,56$).

Les figures 2.6.3 a à o montrent la comparaison entre expériences et simulations pour toutes les vitesses d'agitation et fractions volumiques examinées. Les résultats sont présentés sous forme du libre parcours moyen en fonction du temps. Les simulations ont été obtenues avec une taille limite calculée suivant l'équation 2.77. Le paramètre y a toujours été fixé à 0,6 à l'exception des simulations correspondant à une vitesse d'agitation de 0 tr min^{-1}. Dans ce cas (agglomération brownienne, mécanisme DLA), nous avons choisi $y = 1,2$ ce qui correspond à $d_F = 1,8$.

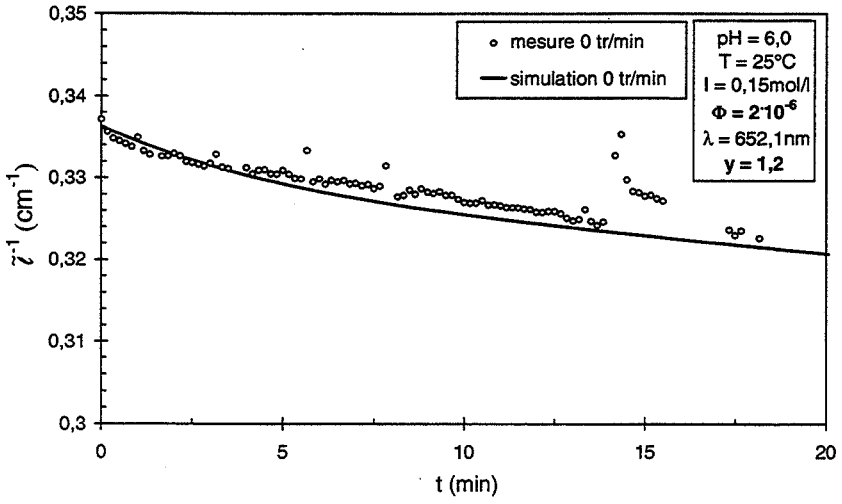


Figure 2.6.3 a

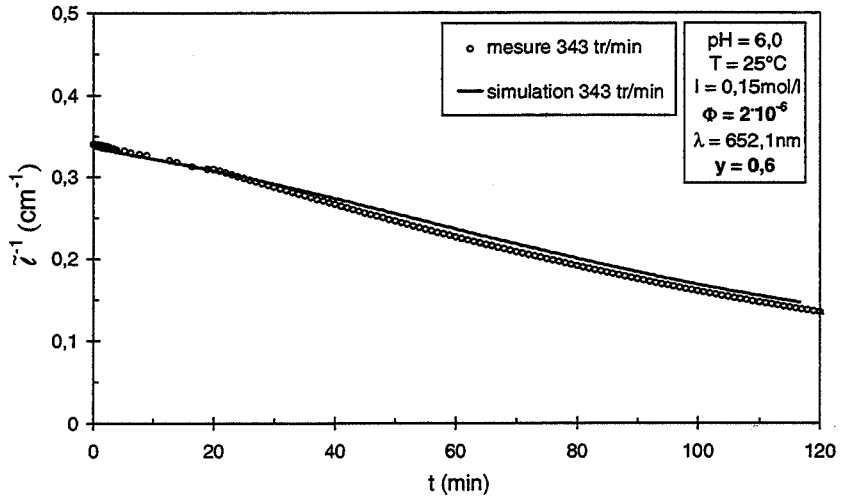


Figure 2.6.3 b

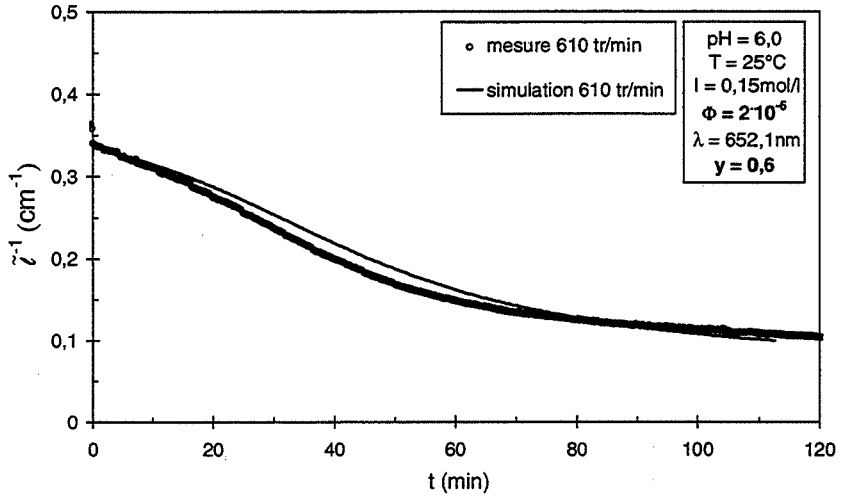


Figure 2.6.3 c

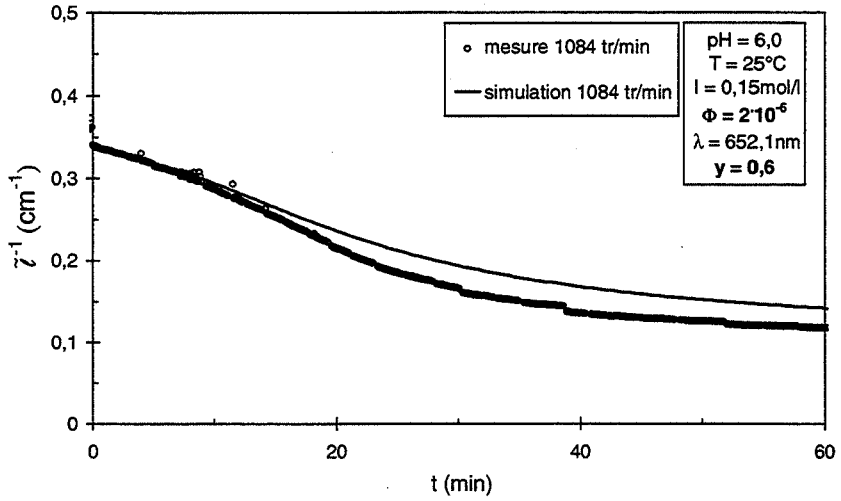


Figure 2.6.3 d

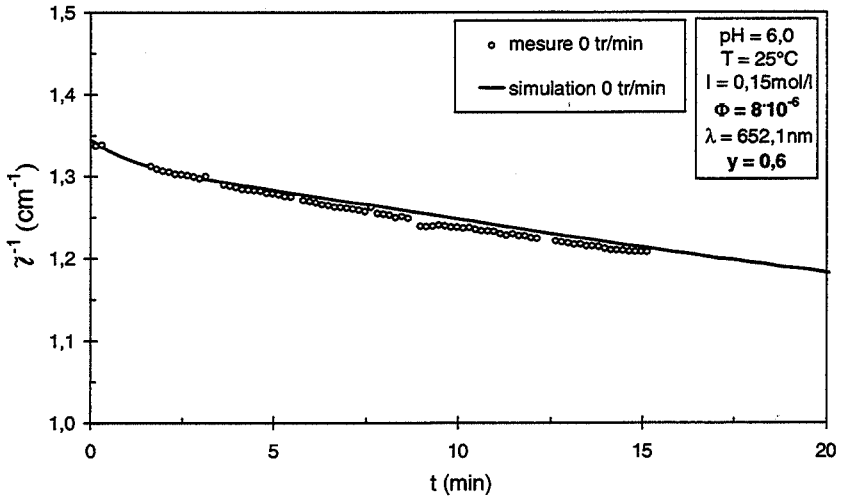


Figure 2.6.3 e

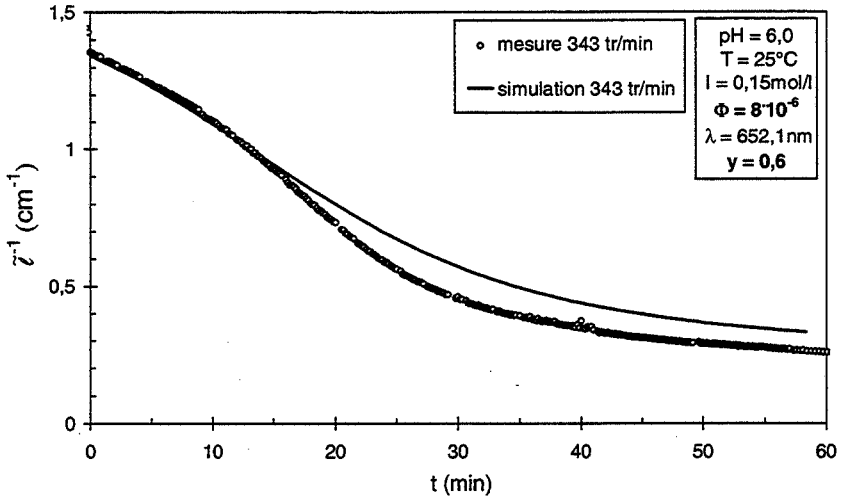


Figure 2.6.3 f

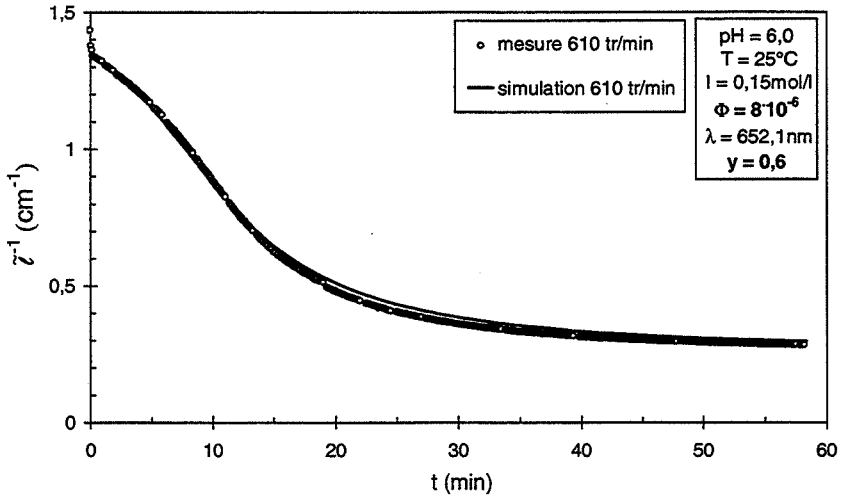


Figure 2.6.3 g

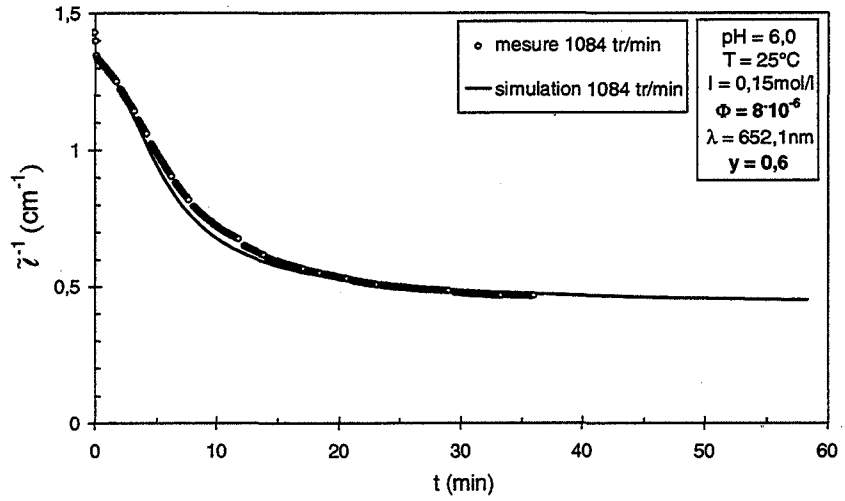


Figure 2.6.3 h

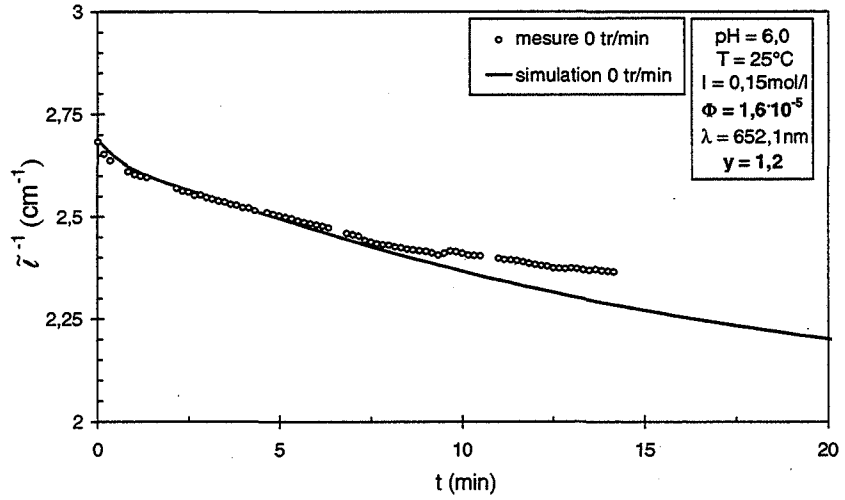


Figure 2.6.3 i

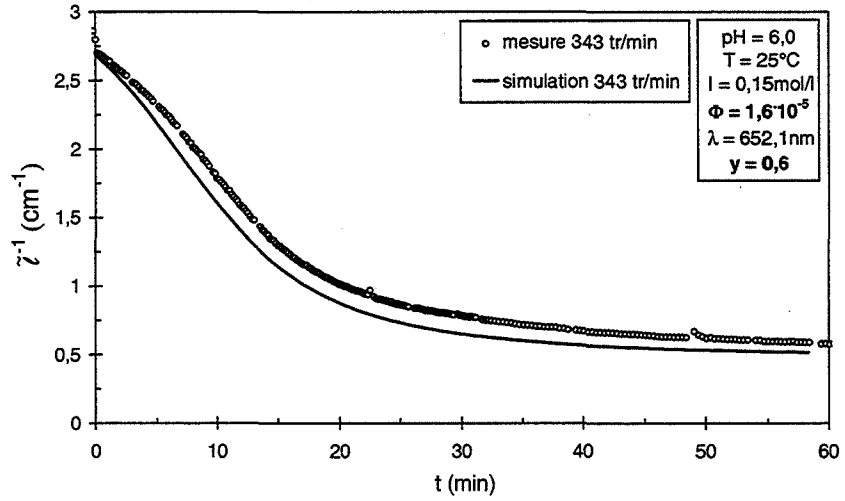


Figure 2.6.3 j

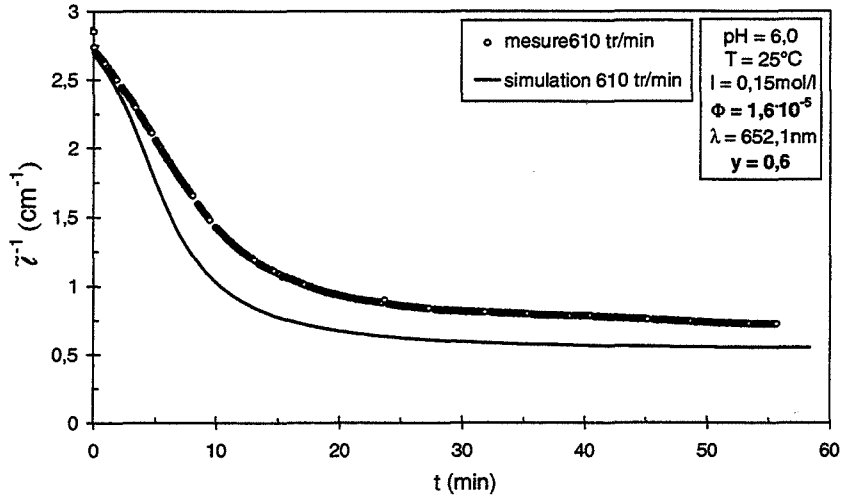


Figure 2.6.3 k

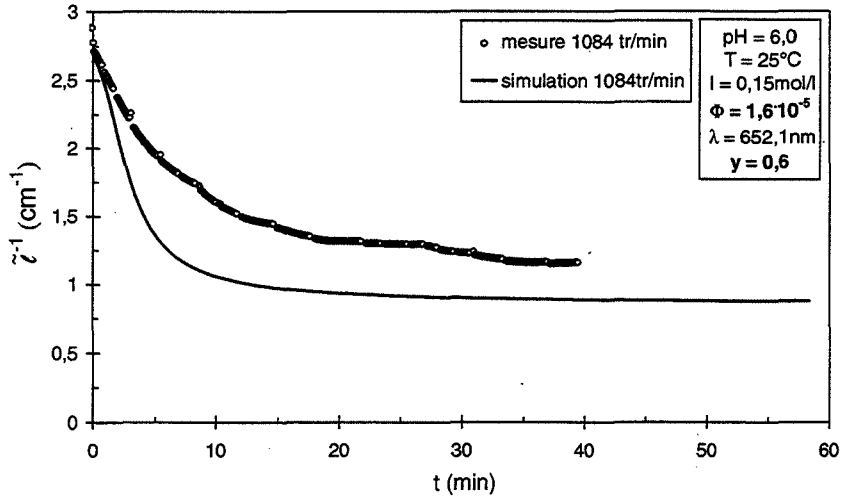


Figure 2.6.3 l

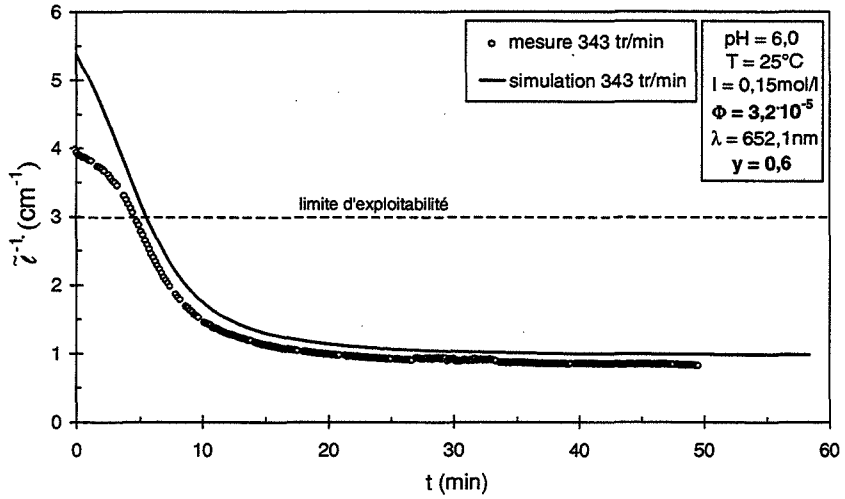


Figure 2.6.3 m

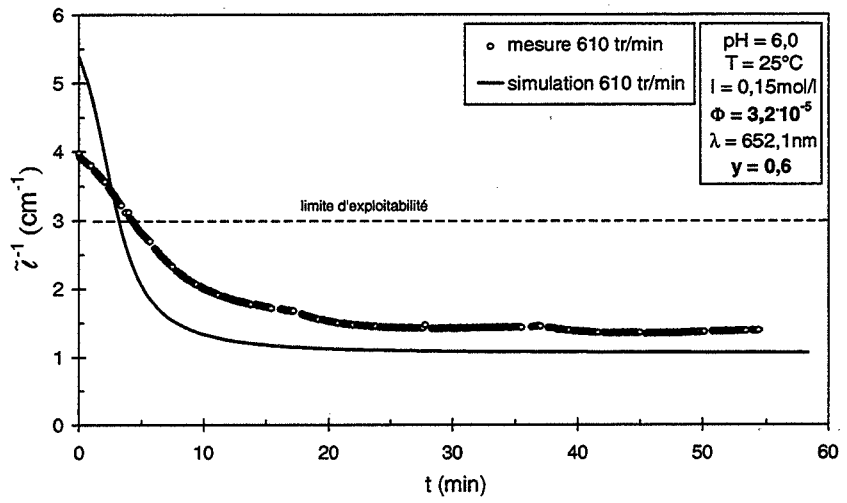


Figure 2.6.3 n

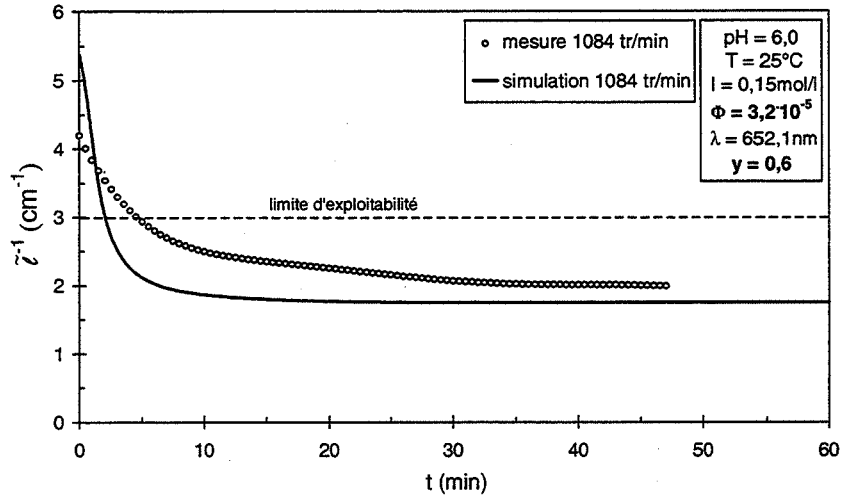


Figure 2.6.3 o

Figures 2.6.3a à o : comparaison entre mesures et simulations à faible fraction volumique.

Figures 2.6.3 a à d $\Phi = 2 \cdot 10^{-6}$; $\omega = 0,\ 343,\ 610,\ 1084$ tr min^{-1}

Figures 2.6.3 e à h $\Phi = 8 \cdot 10^{-6}$; $\omega = 0,\ 343,\ 610,\ 1084$ tr min^{-1}

Figures 2.6.3 i à l $\Phi = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $\omega = 0,\ 343,\ 610,\ 1084$ tr min^{-1}

Figures 2.6.3 m à o $\Phi = 3,2 \cdot 10^{-5}$; $\omega = 343,\ 610,\ 1084$ tr min^{-1}

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le chapitre 2.3.1.3, les mesures de $\tilde{\ell}^{-1}$ ne sont exploitables que pour des valeurs inférieures à 3 cm^{-1}. Ceci explique pourquoi la valeur initiale de $\tilde{\ell}^{-1}$ obtenue par simulation pour $\Phi = 3,2 \cdot 10^{-5}$ est beaucoup plus grande que celle mesurée.

Quand on compare mesures et simulations, on constate un bon accord pour $\Phi = 2 \cdot 10^{-6}$ et $\Phi = 8 \cdot 10^{-6}$ quelles que soient les vitesses d'agitation examinées. Pour $\Phi = 1,6 \cdot 10^{-5}$ et $\Phi = 3,2 \cdot 10^{-5}$ l'accord est moins bon : les simulations montrent en général une diminution plus rapide de $\tilde{\ell}^{-1}$ par rapport aux mesures. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la vitesse

d'agitation est élevée. Cependant, le décalage entre mesures et simulations diminue au cours du temps.
Il semble que le mauvais accord pour $\Phi = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ et $\Phi = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$ soit lié au phénomène de restructuration des agglomérats en présence de cisaillement - un phénomène qui a été déjà observé par de nombreux auteurs (voir chapitre 2.1.3.3). Nous proposons donc l'explication suivante :

Quand la fraction volumique augmente, la fréquence de collision augmente également. Cependant, la vitesse de restructuration dépend principalement de l'hydrodynamique : pour des fractions volumiques faibles, elle peut donc être plus rapide que la vitesse d'agglomération. Dans ce cas, une particule (ou un agglomérat) qui vient de s'attacher à l'agglomérat peut donc - sous l'effet de l'écoulement hydrodynamique et des forces d'attraction interparticulaires - changer de place afin d'avoir un maximum de points de contact et ceci avant que des collisions avec d'autres particules puissent se produire. Le phénomène de restructuration, qui cependant existe, ne peut pas être observé expérimentalement.

Contrairement à ceci, à forte fraction volumique il se forme donc d'abord un agglomérat plus poreux devenant plus dense au cours du temps. Dans ce cas, le phénomène de restructuration peut être observé macroscopiquement par intermédiaire d'une diminution de $\tilde{\ell}^{-1}$ au cours du temps.

Notre hypothèse concernant l'influence de Φ sur la porosité de l'agglomérat est cohérente avec les observations de Burns et coll. [134] qui ont trouvé une diminution de la dimension fractale quand Φ augmente.

Pour illustrer notre interprétation, nous avons présenté sur les figures 2.6.4 a, b et c les résultats d'une adaptation de y qui a été effectuée dans le but de trouver un bon accord entre les pentes initiales simulées et mesurées (Φ=1,6·10^{-5}). A titre de comparaison, nous avons tracé sur les figures le palier final de $\tilde{\ell}^{-1}$ obtenu par une simulation avec $y = 0{,}6$.

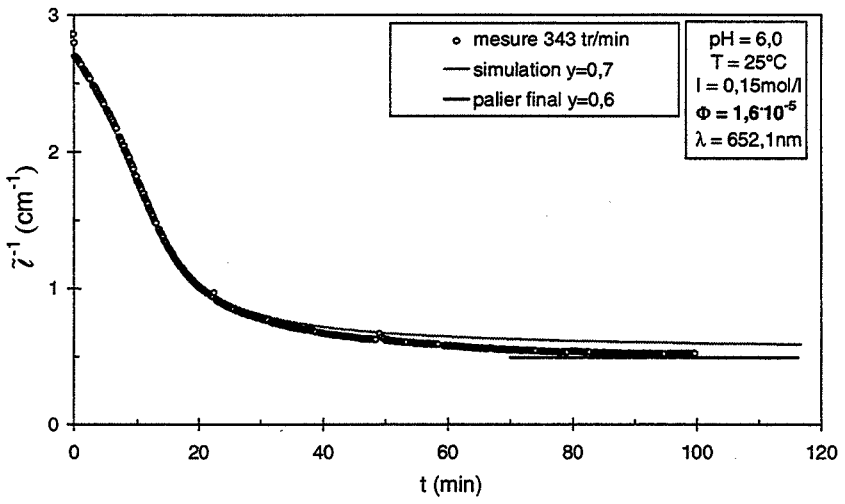


Figure 2.6.4 a

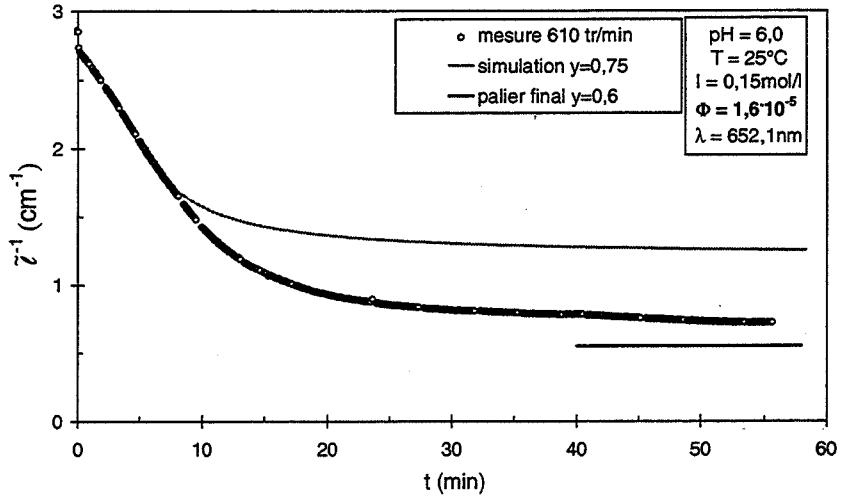


Figure 2.6.4 b

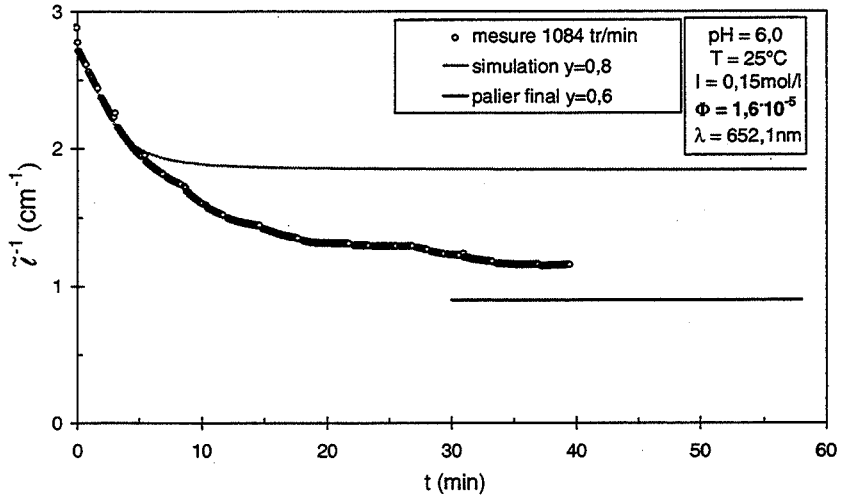


Figure 2.6.4 c

Figures 2.6.4 a, b et c : résultats de l'adaptation du paramètre y pour différentes vitesses d'agitation

On constate que l'accord obtenu est très bon au début de l'agglomération. En particulier on observe que la valeur de y pour laquelle un bon accord est obtenu augmente légèrement avec la vitesse d'agitation. Ceci est conforme au fait que la fréquence de collision augmente avec ω. Au cours de l'agglomération, la courbe mesurée tend de plus en plus vers la valeur finale de $\tilde{\ell}^{-1}$ obtenue avec $y = 0{,}6$.

Ces observations nous permettent de conclure que, pour des fractions volumiques plus élevées, l'agglomération conduit initialement à des agglomérats plus poreux qui deviennent plus denses au cours du temps grâce à une restructuration par effet des forces de cisaillement. Les valeurs de y obtenues ($0{,}6 \leq y \leq 0{,}8$) sont en bon accord avec les dimensions fractales trouvées par d'autres auteurs pour l'agglomération sous cisaillement ($2{,}1 \leq d_F \leq 2{,}65$; voir tableau 2.3.1).

Un autre point important est le bon accord entre simulations et mesures pour les pentes initiales. Ceci nous montre que l'approche de Van de Ven et Mason [127] est applicable dans

notre cas. Le nombre de collisions par unité de temps et de volume varie donc comme prévu par ces auteurs proportionnelle à $\bar{\dot{\gamma}}^{0,82}$.

Les résultats présentés jusqu'ici sont relatifs à une seule longueur d'onde (652,1 nm). On peut alors se demander si l'analyse détaillée du spectre peut conduire à des résultats différents ou plus riches :

Si la distribution granulométrique est monomodale, l'interprétation est sans ambiguïté malgré l'allure tourmentée de la courbe de Q_{sca} en fonction du diamètre des particules (voir figure 1.2.2). Comme la section efficace de diffusion augmente avec le carré du diamètre des diffuseurs, les minima et maxima de $\sigma_{sca}(d)$ sont très proches l'un de l'autre (voir figure 2.6.5). L'erreur commise en attribuant un diamètre moyen à partir d'une seule mesure de turbidité (en fait de σ_{sca}) est donc négligeable. On confirme ceci en examinant la figure 2.6.5 sur laquelle sont présentées les σ_{sca} calculées pour trois longueurs d'ondes différentes.

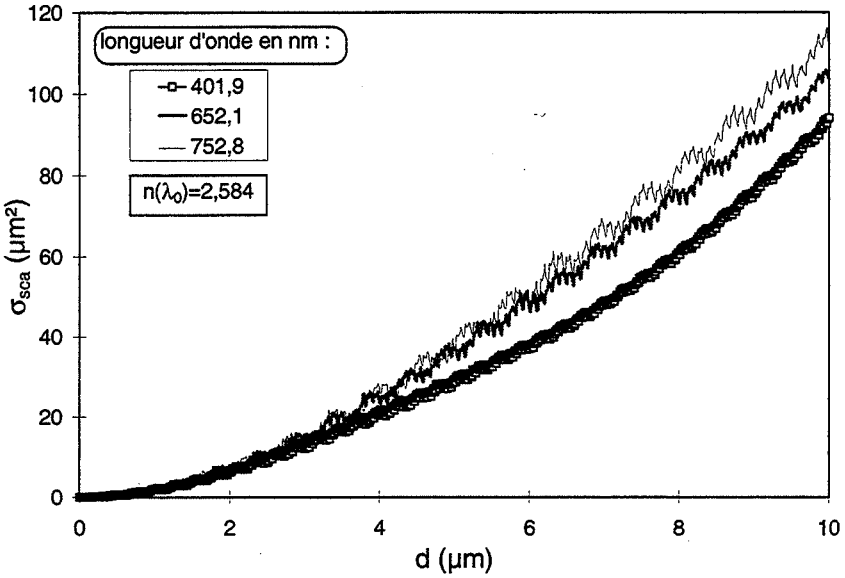


Figure 2.6.5 : section efficace de diffusion en fonction du diamètre pour différentes longueurs d'onde

Par contre, dans le cas d'une distribution bimodale, le problème est plus complexe : l'existence de plusieurs distributions granulométriques qui permettent de retrouver la valeur de τ mesurée est possible. Pour cette raison, nous avons également effectué quelques simulations pour d'autres longueurs d'ondes. Comme σ_{sca} dépend de la longueur d'onde, l'incertitude sur la validité de la simulation est considérablement réduite si les résultats expérimentaux pour d'autres longueurs d'ondes sont retrouvés. Sur les figures 2.6.6 a et b sont présentées, à titre d'exemple, les évolutions de turbidité pour une vitesse d'agitation de 610 tr/min et une fraction volumique de $8 \cdot 10^{-6}$ pour λ = 401,9 et 752,2 nm respectivement.

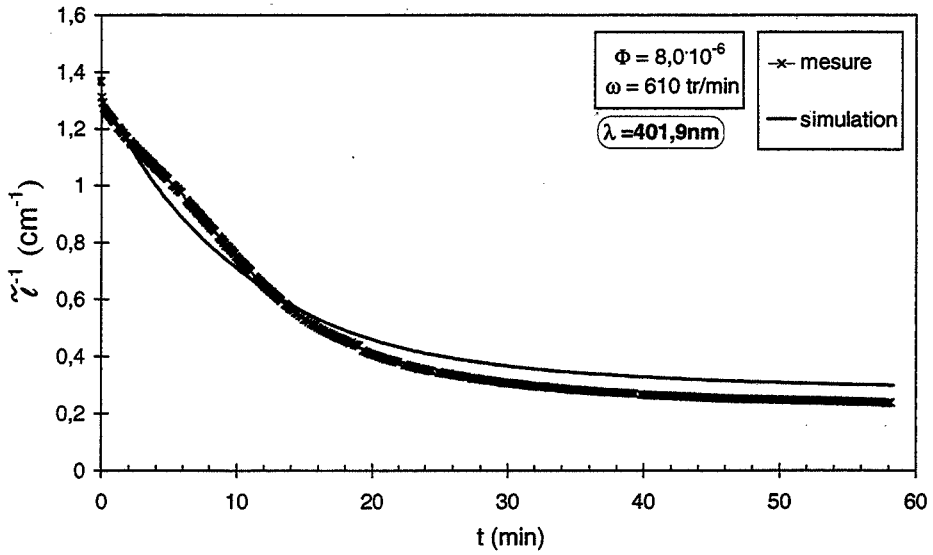


Figure 2.6.6 a : comparaison entre mesure et simulation pour $\lambda = 401,9$ nm

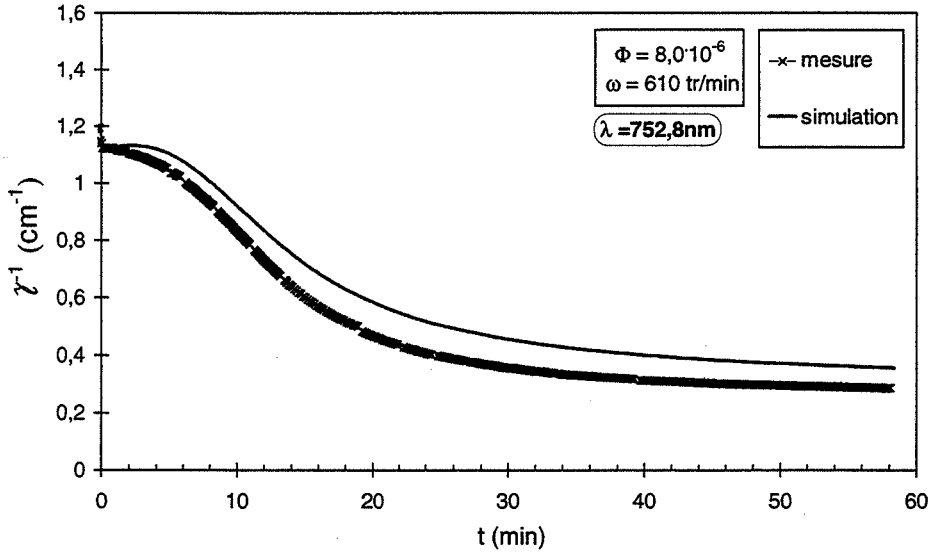


Figure 2.6.6 b : comparaison entre mesure et simulation pour $\lambda = 752,8$ nm

Malgré un léger décalage entre les valeurs absolues simulées et mesurées, le temps caractéristique d'agglomération ainsi que l'allure des courbes sont respectés. On peut donc conclure que les résultats des simulations obtenus pour une longueurs d'onde sont représentatifs.

2.6.2 Suspension chargée

Ce paragraphe est consacré à la comparaison entre mesures et simulations lors de l'agglomération dans une suspension chargée. Dans la suite du texte, toutes les mesures (effectuées par rétrodiffusion) et simulations sont exprimées sous la forme de l'inverse du libre parcours moyen de transport $\tilde{\ell}^{*-1}$ en fonction du temps.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux pentes initiales lesquelles correspondent à la formation des doublets. Lors des premières simulations effectuées avec le même modèle d'agglomération-fragmentation que celui utilisé pour une suspension peu chargée, nous avons constaté que les pentes initiales simulées étaient plus grandes que leur équivalent expérimental. L'agglomération est donc plus lente que prévue par le modèle.
Nous supposons que ceci est dû aux forces répulsives à court rayon d'action observées par Ducker et coll. [112] pour le cas de l'alumine. Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le chapitre 2.1.1.3, ces forces ne permettent pas aux particules de s'approcher à des distances de séparation inférieures à ≈ 2 nm. Les agglomérats formés sont donc plus fragiles. Ces forces répulsives ont certainement aussi une influence sur l'efficacité de collision. Afin de tenir compte de ce phénomène, nous avons introduit dans les noyaux d'agglomération brownienne et turbulente un facteur de stabilité W similaire à celui de Fuchs [124]. W traduit le fait que la suspension est plus stable en présence de forces répulsives :

$$J_{ij}^{b} = \frac{1}{W}\frac{2k_B T}{3\mu}\frac{\left(a_i + a_j\right)^2}{a_i a_j} n_i n_j \qquad (2.78)$$

$$J_{ij}^{t} = \frac{1}{W}\left(\frac{3\pi}{10}\right)^{1/2}\left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{1/2}\left(a_i + a_j\right)^3 \delta\alpha_{ij} n_i n_j \qquad (2.79)$$

La figure 2.6.7 représente, à titre d'exemple, pour $\Phi = 7{,}81\cdot10^{-5}$ et $\omega = 610$ tr min^{-1} l'évolution de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurée et simulée lors des premiers instants de l'agglomération. Pour montrer l'influence du facteur de stabilité, nous avons présenté des simulations pour différentes valeurs de W.

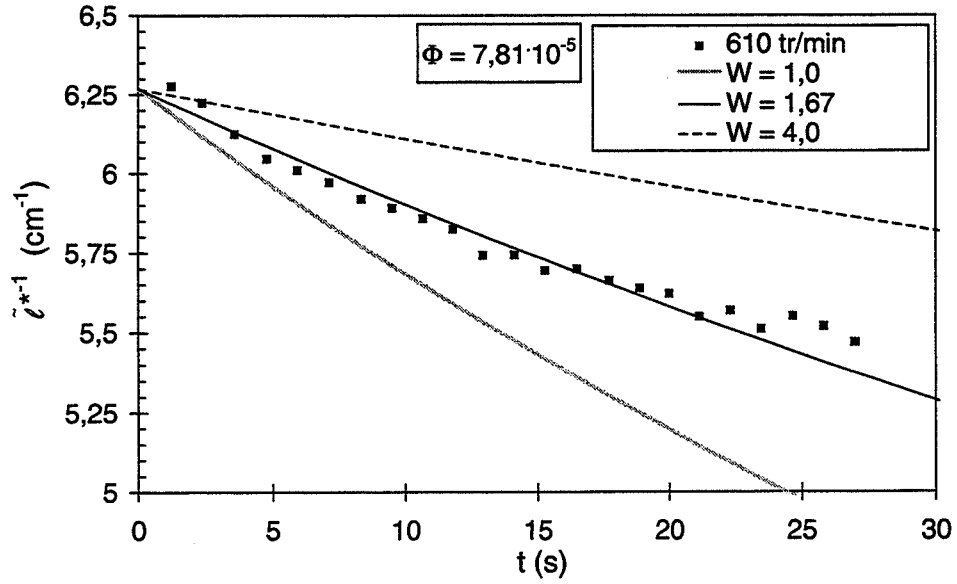
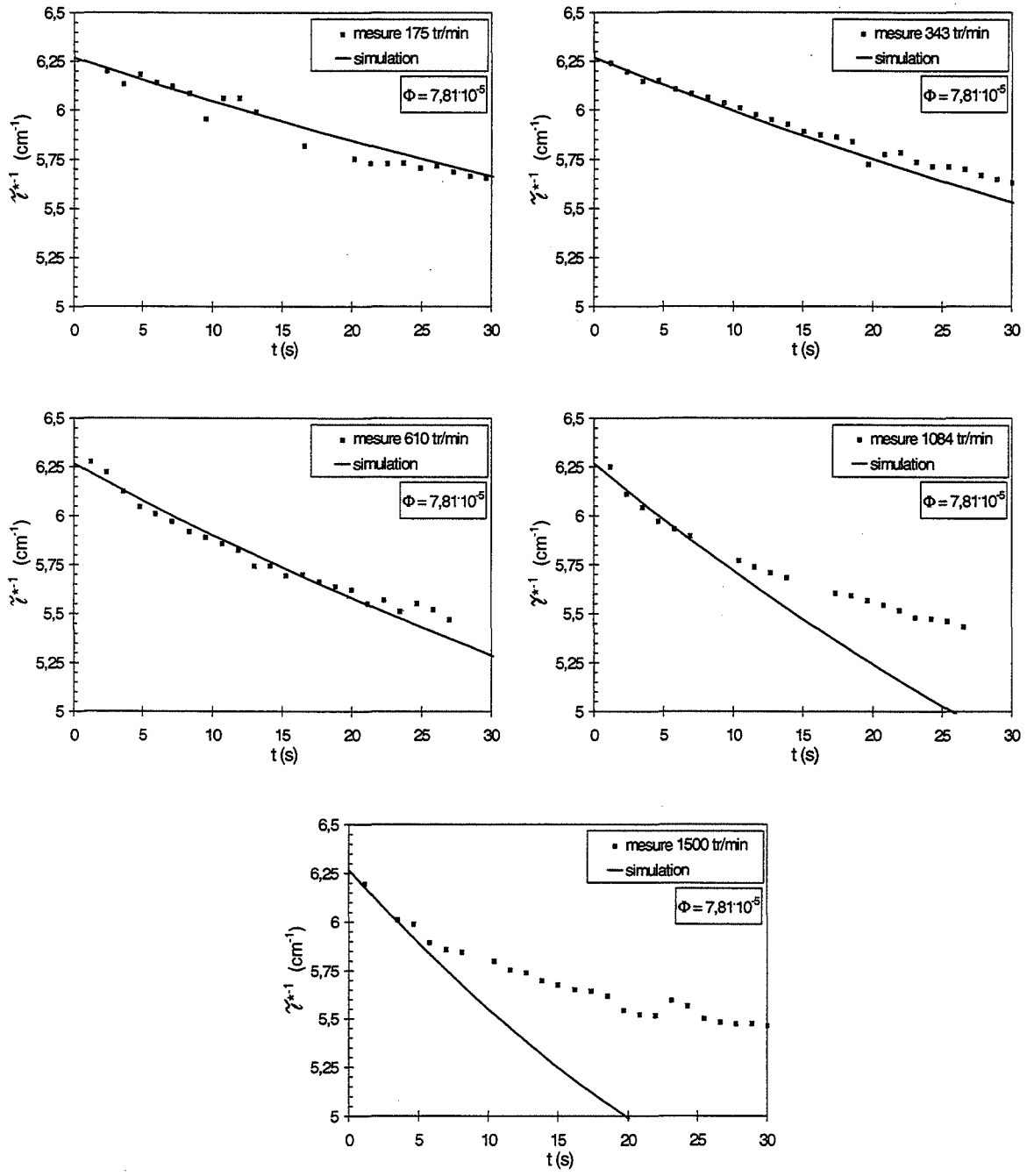


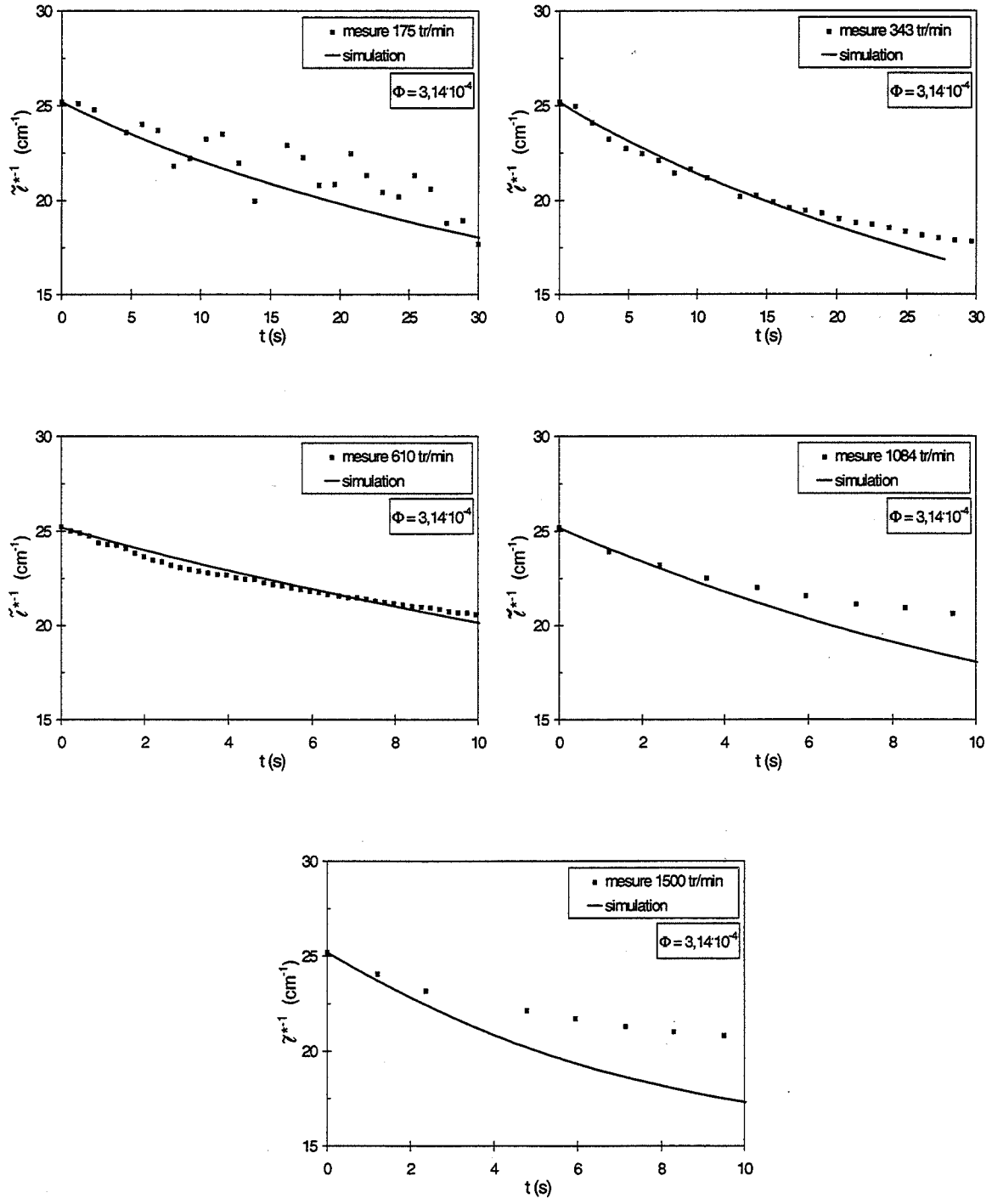
Figure 2.6.7 : évolution de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurée et simulée ; effet de W

On observe clairement que, pour W = 1, la pente initiale simulée est trop importante. Cependant, on obtient un bon accord entre mesure et simulation pour W = 1,67.

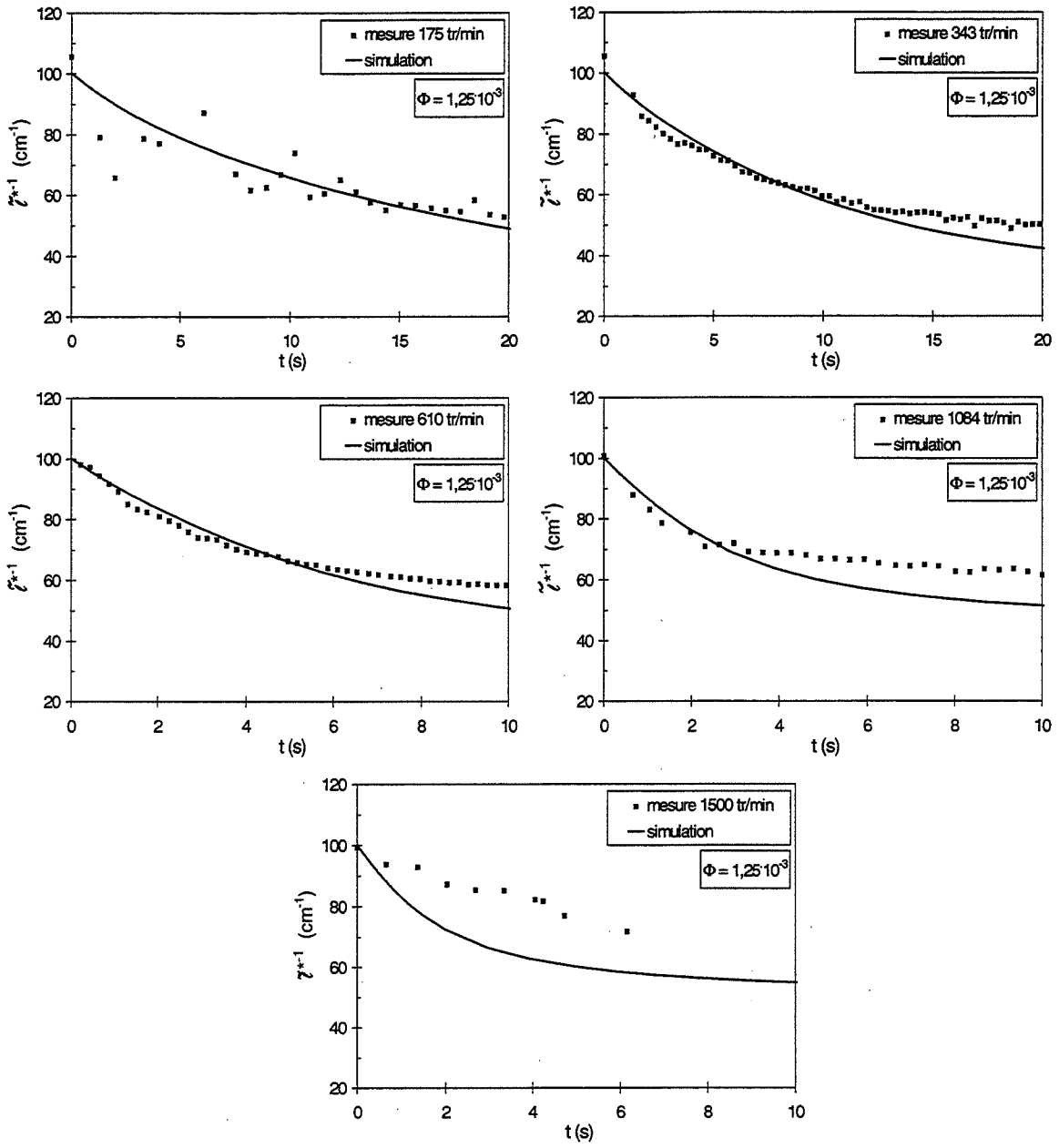
Sur les figures suivantes (figures 2.6.8, 2.6.9, 2.6.10), nous montrons la comparaison entre mesures et simulations pour toutes les fractions volumiques et vitesses d'agitation examinées (à l'exception des mesures pour $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$). Toutes les simulations ont été effectuées avec un facteur de stabilité de W = 1,67. Il a été fait appel à la relation entre la taille limite et la vitesse de cisaillement déterminée expérimentalement par granulométrie de diffraction (équation 2.63).



Figures 2.6.8 a, b, c, d et e : évolution de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurée et simulée pour $\Phi = 7{,}81 \cdot 10^{-5}$ et différentes vitesses d'agitation



Figures 2.6.9 a, b, c, d et e : évolution de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurée et simulée pour $\Phi = 3{,}14 \cdot 10^{-4}$ et différentes vitesses d'agitation



Figures 2.6.10 a, b, c, d et e : évolution de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurée et simulée pour $\Phi = 1{,}25\cdot10^{-3}$ et différentes vitesses d'agitation

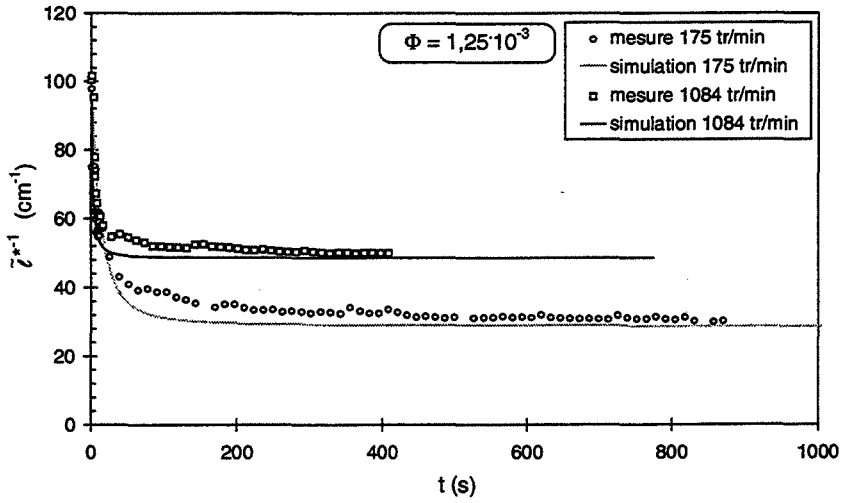
Nous n'avons pas présenté la comparaison entre les évolutions de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurées et simulées pour $\Phi = 5\cdot10^{-3}$ car dans ce cas l'agglomération est si rapide qu'une analyse des premiers instants n'est pas possible. De plus, pour cette fraction volumique, les valeurs finales de $\tilde{\ell}^{*-1}$ calculées à partir des mesures de I_b/I_0 se sont avérées beaucoup plus grandes que celles obtenues par simulation. Plus précisément, les valeurs mesurées correspondaient à une suspension contenant uniquement des doublets. L'analyse avec le granulomètre de diffraction ayant clairement montré que les agglomérats sont plus grands, nous supposons que ceci est dû à un problème de conversion des valeurs de I_b/I_0 mesurées en $\tilde{\ell}^{*-1}$: pour $\Phi = 5\cdot10^{-3}$, on se situe près de la valeur maximale mesurée pour I_b/I_0 (voir figure 1.3.6 a). La variation de I_b/I_0 en fonction de $\tilde{\ell}^{*-1}$ y est donc faible et l'erreur introduite par la conversion peut être importante.

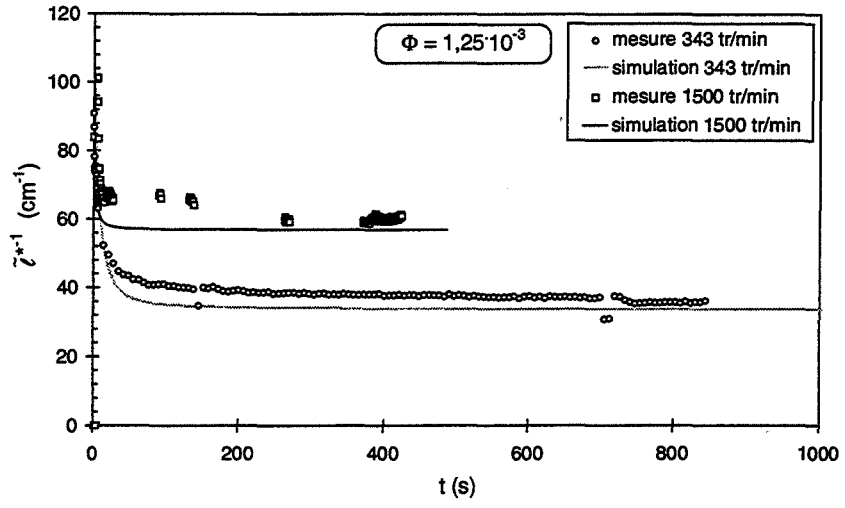
La seule information utilisable obtenue par les simulations pour $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$ est que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire correspond à celui observé expérimentalement ($t \leq$ 10 s). Dans la suite du texte, on ne considérera plus cette fraction volumique.

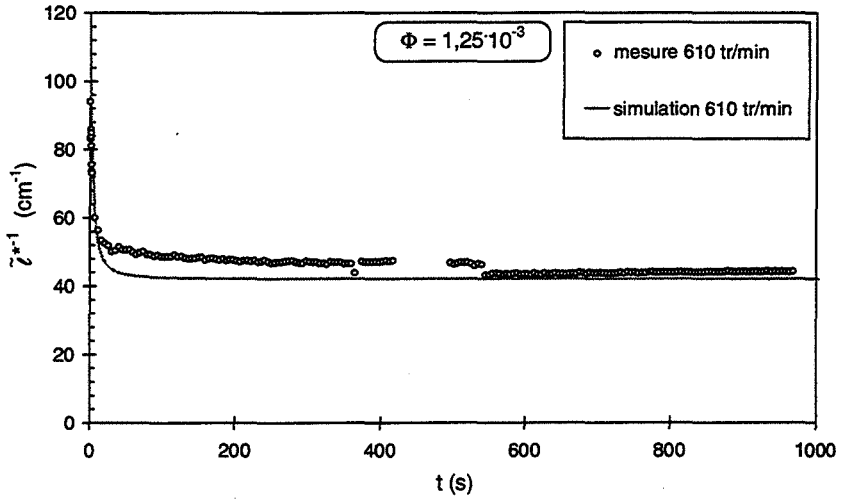
Revenons sur les résultats obtenus pour les autres fractions volumiques :

La comparaison entre mesures et simulations montre que les premiers instants de l'agglomération sont bien décrits quand $W = 1{,}67$. Ceci nous permet de dire que la formation des doublets peut être décrite comme pour le cas de l'agglomération en suspension peu chargée à l'aide du modèle d'agglomération de Van de Ven et Mason [127]. De même, le nombre de collisions par unité de temps et de volume est proportionnel à $\bar{\dot{\gamma}}^{0,82}$ comme prévu par ces auteurs.

On constate aussi sur les figures 2.6.8 à 2.6.10 que plus la vitesse d'agitation et la fraction volumique sont élevées, plus rapidement la simulation donne des valeurs de $\tilde{\ell}^{*-1}$ trop petites. Cependant, courbes simulées et mesurées se rejoignent aux grands temps. Pour illustrer ce phénomène, nous montrons sur les figures 2.6.11 a, b et c des simulations ($\Phi = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$) dans lesquelles la loi de puissance (2.46) a été adaptée de manière à obtenir la valeur finale de $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesurée.







Figures 2.6.11 a, b et c : évolution de l'inverse du libre parcours moyen de transport; comparaison entre mesures et simulations pour $\Phi = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$

La figure 2.6.12 compare la taille limite trouvée à l'aide des simulations montrées ci-dessus à celle mesurée à l'aide de la granulométrie de diffraction.

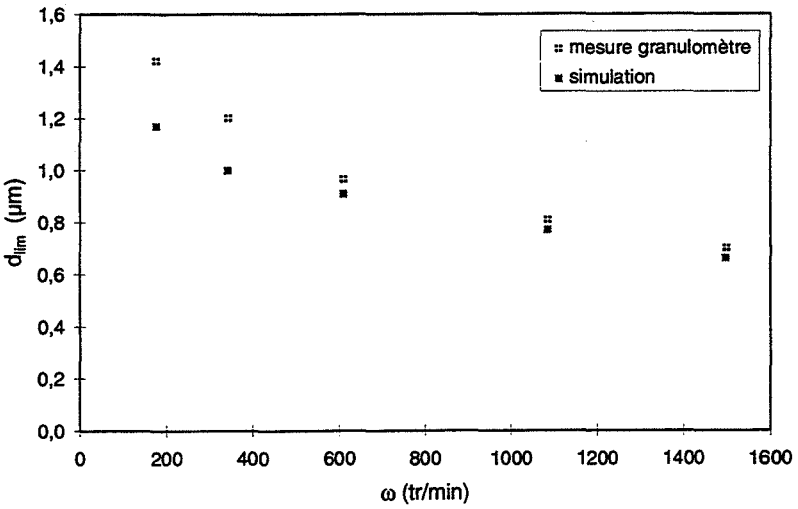


Figure 2.6.12 : taille limite de l'agglomérat en fonction de la vitesse d'agitation ($\Phi = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$)

On constate que les tailles limites mesurées et simulées sont voisines avec un léger décalage pour les petites vitesses d'agitation.

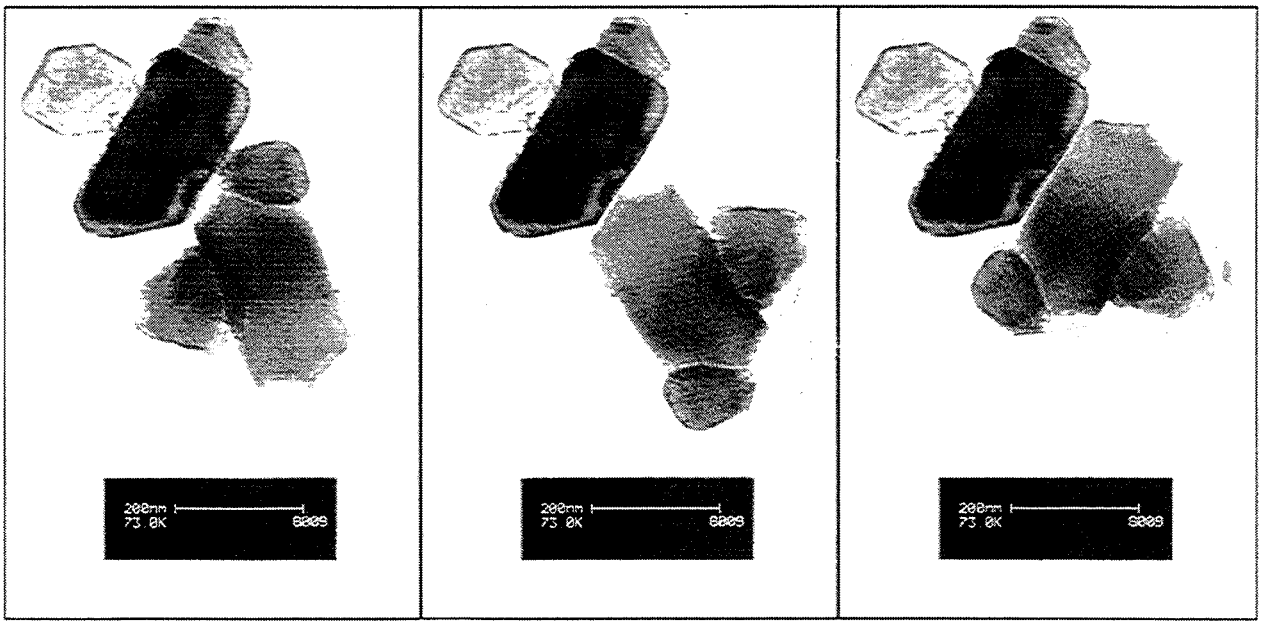
En résumé, les simulations décrivent correctement les premiers instants de l'agglomération ainsi que les valeurs finales de $\tilde{\ell}^{*-1}$. Par contre, la vitesse d'agglomération calculée est surestimée aux temps intermédiaires. Le bon accord entre mesures et simulations au début et à la fin du processus d'agglomération a été obtenu pour une valeur constante de y ($y = 0{,}6$). Pour cette raison, le comportement aux valeurs intermédiaires de t ne peut pas être expliqué comme pour l'agglomération à pH = 6 (suspensions peu chargées) par une restructuration des agglomérats.

En conséquence, un autre mécanisme doit être la cause de la lente chute de $\tilde{\ell}^{*-1}$ pour des valeurs intermédiaires du temps. Nous proposons l'explication suivante :

Ce phénomène peut être dû à une efficacité de collision qui diminue plus rapidement avec la taille des agglomérats que prévue par le modèle de Kusters [118]. A notre avis, ceci est lié au fait que l'orientation de deux agglomérats avant leur collision est primordiale en présence de forces répulsives à court rayon d'action : elle détermine si l'agglomérat formé est stable ou non (c'est-à-dire, si la collision conduit à une liaison permanente entre les agglomérats où non).

Pour soutenir notre hypothèse, un montage photographique a été effectué en assemblant des agglomérats de particules observés par MET de différentes manières :

- figure 2.6.13 a : agglomérat réellement observé
- figure 2.6.13 b : agglomérat instable (orientation "1")
- figure 2.6.13 c : agglomérat stable (orientation "2")



Figures 2.6.13 a, b et c : différentes configurations d'agglomérats de dioxyde de titane (RL60)

Notre approche consiste maintenant à postuler qu'un agglomérat formé en orientation "1" (peu de points de contact) se rompt facilement en les agglomérats d'origine sous l'effet du cisaillement hydrodynamique quand leur cohésion est faible. Cette dernière condition est vérifiée dans notre cas du fait de la fragilité des agglomérats formés en présence de forces répulsives à court rayon d'action. En revanche, un agglomérat en orientation "2" est plus stable, car il présente plus de points de contacts.

Comme d'un point de vue hydrodynamique une collision avec l'orientation "1" et aussi probable que celle avec l'orientation "2", un agglomérat peut subir des collisions inefficaces (en orientation "1") avant de former une liaison permanente avec un autre agglomérat. On en déduit que l'efficacité de collision peut être significativement plus faible que prévue par les modèles d'agglomération lesquels ne rendent pas compte de ce phénomène. On l'appellera désormais "**mécanisme de collage/décollage**".

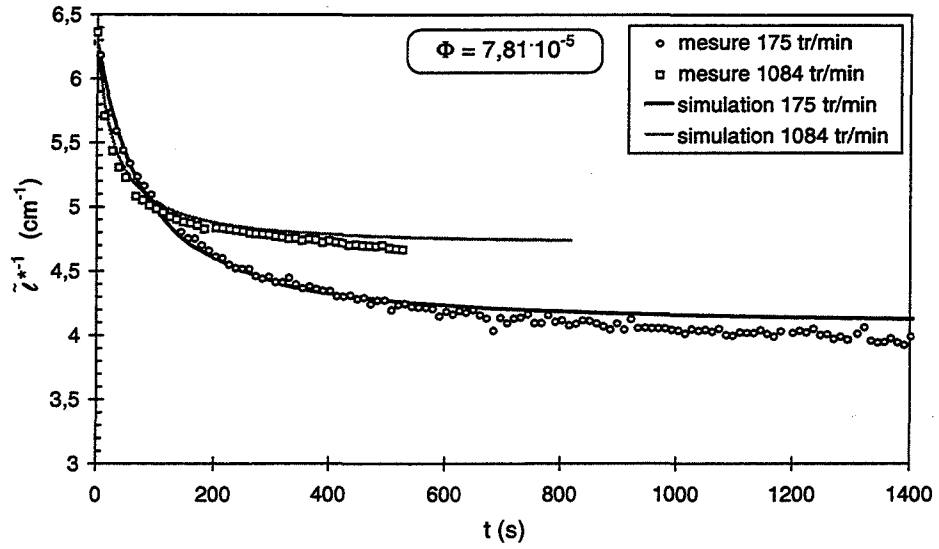
L'influence de ce mécanisme est renforcée par la forme parallélipédique des particules de TiO_2 qui donne lieu à des agglomérats plus anguleux que des agglomérats constitués de particules assez sphériques : la forme anguleuse favorise l'existence d'orientations de type "1".

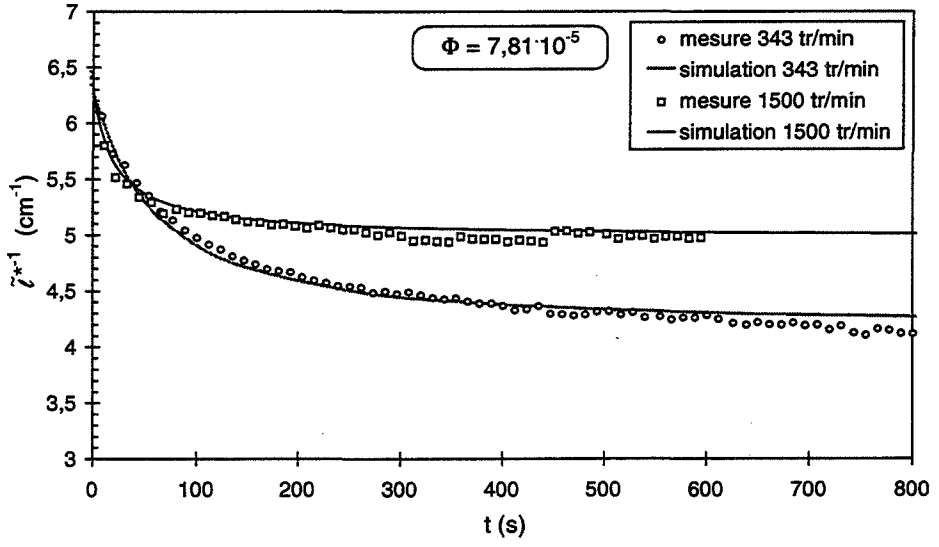
L'interprétation présentée ci-dessus n'est pas en contradiction avec les résultats en suspensions peu chargées, car dans ce dernier cas les forces répulsives à court rayon d'action sont absentes ; des orientations d'agglomérats telles que celle montrée sur la figure 2.6.13 c sont stables.

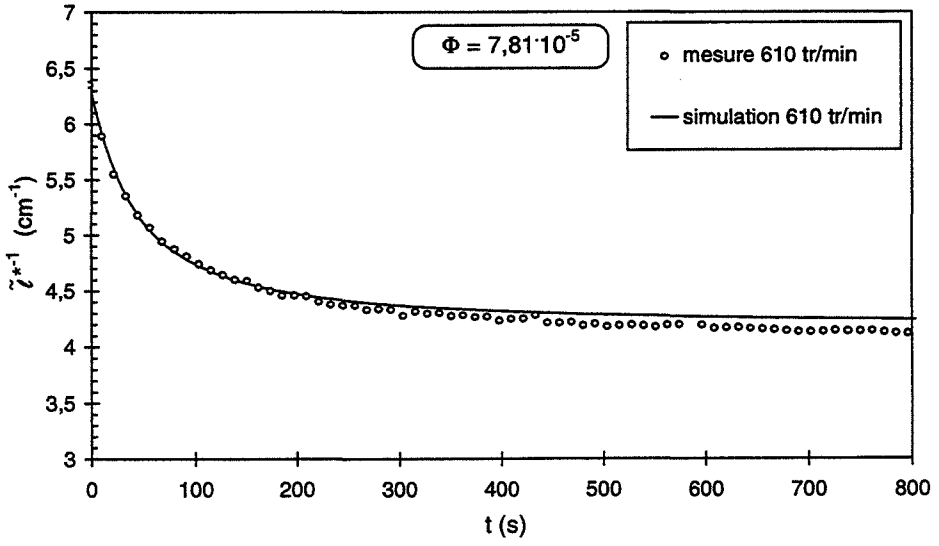
Le bon accord entre mesures et simulations pour les premiers instants de l'agglomération indique que le mécanisme de collage/décollage dépend du rapport entre la taille des agglomérats et la taille des tourbillons : l'effet de cisaillement augmentant avec ce rapport, le mécanisme de collage/décollage joue un rôle de plus en plus important. De plus, au début de l'agglomération, le nombre d'agglomérats, et donc leur fréquence de collision, sont importants. La fixation d'autres agglomérats est donc rapide et empêchera le décollage d'un agglomérat en orientation "1" pour des raisons stériques (formation d'une liaison supplémentaire).

Le phénomène de collage/décollage prend donc effet à partir d'une certaine taille des agglomérats, laquelle est appelée "**taille limite initiale $d_{lim,init}$**" dans la suite de ce texte. Il se poursuit en conduisant à une efficacité de collision de plus en plus réduite jusqu'à ce que tous les agglomérats aient une taille telle, qu'un agglomérat supplémentaire, même en orientation "2", ne puisse plus résister au cisaillement hydrodynamique : on obtient alors la taille limite d_{lim} donnée par la loi de puissance (équation 2.63) pour laquelle l'efficacité de collision est nulle.

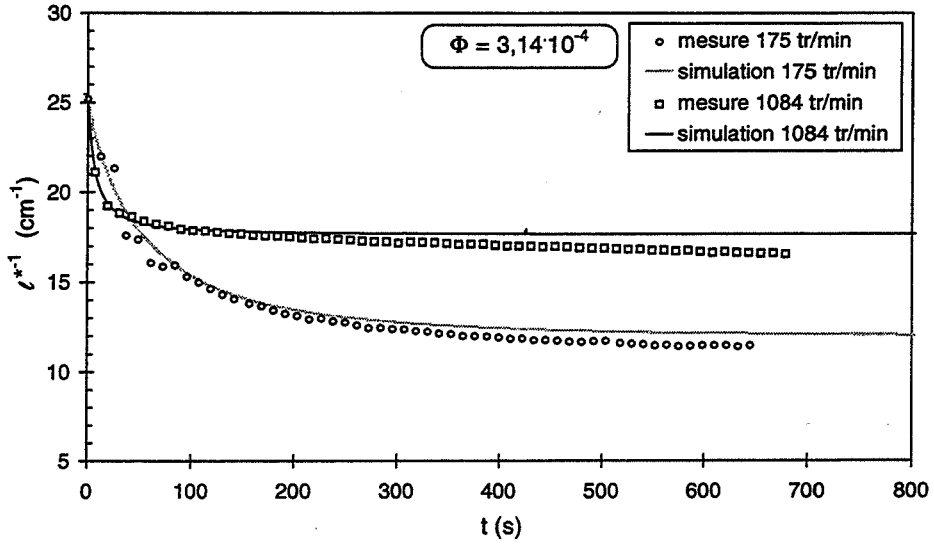
Pour étayer ces dernières remarques, nous avons effectué des simulations pour déterminer $d_{lim,init}$ en fonction de la vitesse d'agitation et de la fraction volumique. Dans ce but, nous avons introduit différentes valeurs de d_{lim} dans le logiciel pour trouver celle qui est la mieux adaptée pour expliquer les courbes expérimentales sur une période la plus longue possible. Les résultats sont montrés sur les figures 2.6.14 a à i :

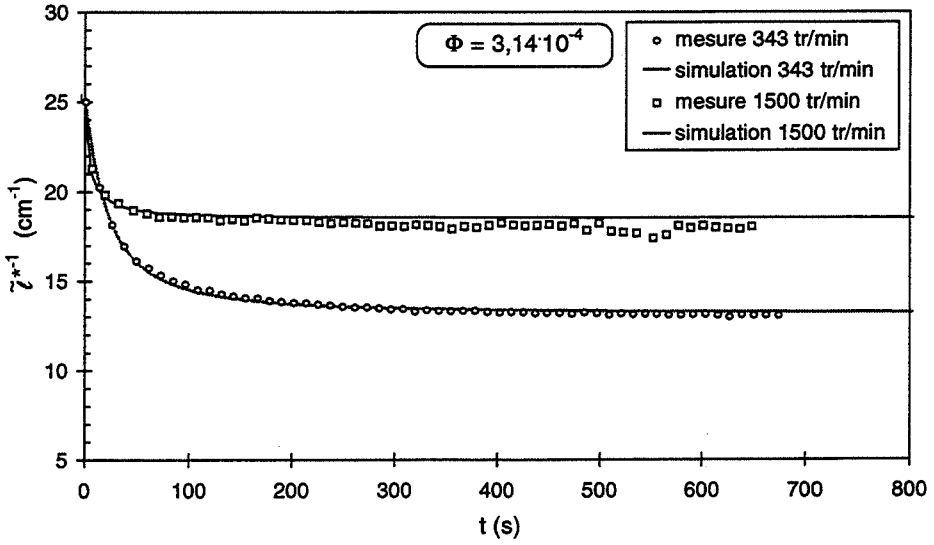


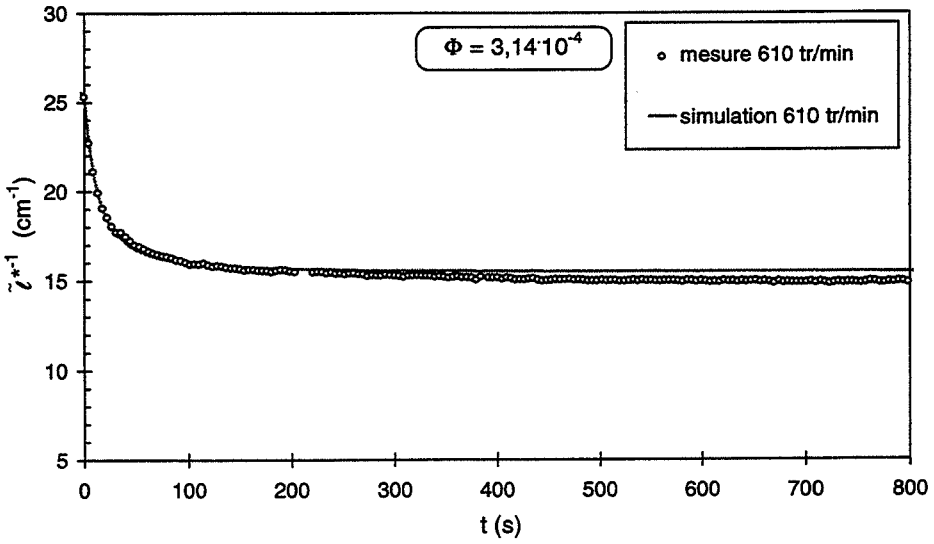




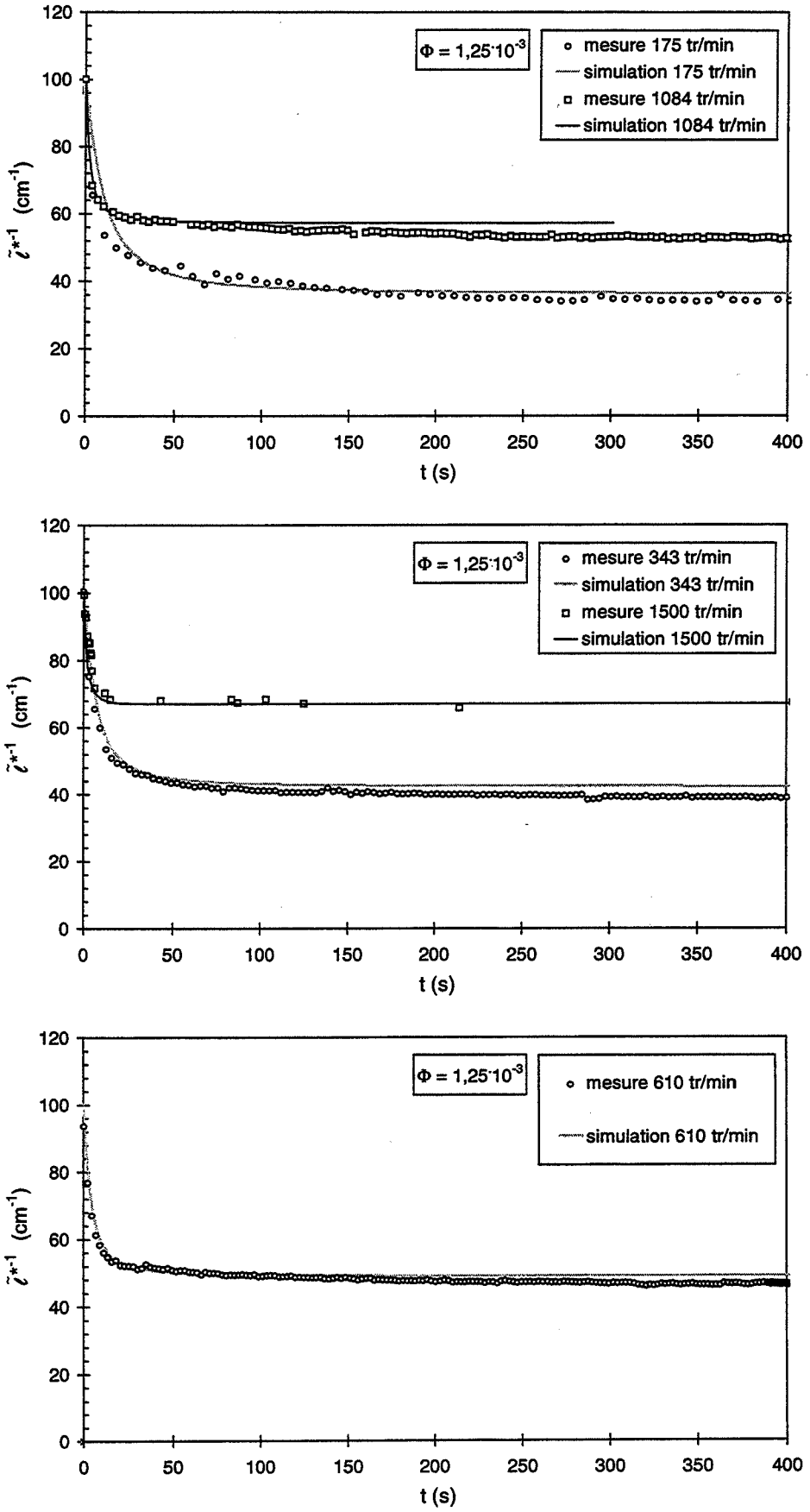
Figures 2.6.14 a, b et c : évolution de l'inverse du libre parcours moyen de transport ; recherche de la taille limite initiale la plus adaptée ($\Phi = 7{,}81 \cdot 10^{-5}$)







Figures 2.6.14 d, e et f : évolution de l'inverse du libre parcours moyen de transport ; recherche de la taille limite initiale la plus adaptée ($\Phi = 3{,}14 \cdot 10^{-4}$)



Figures 2.6.14 g, h et i : évolution de l'inverse du libre parcours moyen de transport ; recherche de la taille limite initiale la plus adaptée ($\Phi = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$)

On constate qu'un très bon accord entre mesures et simulations pour une période initiale assez longue est obtenu en adaptant la taille limite. Pour les grands temps, l'agglomération se poursuit avec une efficacité de collision réduite : $\tilde{\ell}^{*-1}$ mesuré diminue encore pendant que $\tilde{\ell}^{*-1}$ simulé reste constant. Celle-ci sera supposé être la taille limite initiale.

La figure 2.6.15 résume les tailles limites initiales trouvées en fonction de la vitesse d'agitation. A titre de comparaison, la taille limite trouvée par granulométrie de diffraction est aussi présentée :

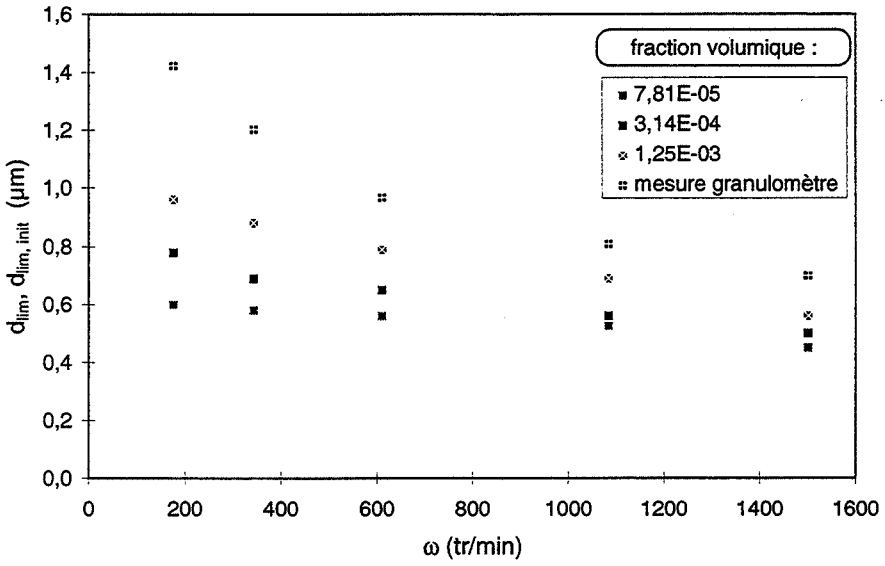


Figure 2.6.15 : tailles limites initiales obtenues par simulation et tailles limite déterminées expérimentalement en fonction de la vitesse d'agitation

On constate que plus la fraction volumique est élevée, plus les valeurs de $d_{lim,init}$ sont proches de la valeur de d_{lim} trouvée par granulométrie de diffraction. Ce résultat confirme l'hypothèse du mécanisme de collage/décollage : plus la fraction volumique est élevée, plus le nombre de collisions est élevé et d'autant plus le décollage d'une particule en orientation "1" est empêché pour des raisons stériques. Contrairement à la fréquence de collision (= "collage"), le décollage n'est donc pas proportionnel à la fraction volumique.

Il faut noter que le mécanisme de collage/décollage présenté ci-dessus expliquant le ralentissement de l'agglomération ressemble à la fragmentation par érosion de surface observée par plusieurs auteurs [148-150]. Cependant, il présente une différence majeure avec cette dernière : il explique l'absence de particules primaires à l'état stationnaire observée expérimentalement.

2.6.3 Synthèse des résultats expérimentaux et théoriques

Dans ce chapitre, nous résumons les résultats de la comparaison entre mesures et simulations pour les deux types d'expériences. Pour faciliter la discussion, nous dénommerons les expériences en suspension peu chargée et celles en suspension chargée expériences "A" et expériences "B" respectivement.
Considérons d'abord les **points communs** des deux types d'expériences :

- pour toutes les expériences, la taille limite des agglomérats est nettement inférieure à l'échelle de Kolmogorov.
- la taille limite des agglomérats correspond à une efficacité de collision nulle et non pas à un équilibre dynamique entre agglomération et fragmentation.
- l'influence de la vitesse de cisaillement sur la taille limite peut être décrite par une loi de puissance comme proposée par plusieurs auteurs [133, 152,155] :

$$\frac{a_{\lim}}{a_1} = C\,\bar{\dot{\gamma}}^{-n} \qquad (2.46)$$

- la morphologie et les propriétés optiques des agglomérats peuvent être décrites à l'aide d'un modèle de sphère poreuse.
- la formation des doublets est bien représentée par le modèle d'agglomération de Van de Ven et Mason [127].
- le modèle d'agglomération de Kusters [118] est applicable pour la formation d'agglomérats plus grands que des doublets.

Examinons ensuite **l'effet des diverses interactions et paramètres** influençant l'agglomération :

- influence des interactions physico-chimiques

⇒ les expériences A et B se déroulent sous le régime d'une agglomération rapide (pas d'interaction répulsive de la double couche électrique)

⇒ dans le cas des expériences B, les forces répulsives d'hydratation à court rayon d'action ont une influence primordiale. Elles conduisent à :

* un ralentissement de l'agglomération ($W = 1{,}67$)
* une plus grande fragilité des agglomérats (taille limite plus faible)
* une diminution plus importante de l'efficacité de collision avec la taille des agglomérats que prévue par le modèle de Kusters [118]. Ceci a été expliqué par un mécanisme de collage/décollage lequel prend effet à partir d'une certaine taille d'agglomérats ($d_{\lim,init}(\omega,\Phi)$). L'agglomération se poursuit après que cette taille limite initiale est atteinte en ralentissant de plus en plus. Ce mécanisme appelé "mécanisme de collage/décollage" est renforcé par le caractère anguleux des particules.

- influence des interactions hydrodynamiques

⇒ lors de la formation de doublets, le nombre de collisions par unité de temps et de volume varie comme prévu par Van de Ven et Mason [127] proportionnelle à $\bar{\dot{\gamma}}^{0,82}$.

⇒ la vitesse de cisaillement exerce une influence très marquée sur la taille limite des agglomérats. Pour la souligner, nous comparons les tailles limites obtenues lors des expériences A et B sur la figure 2.6.17.

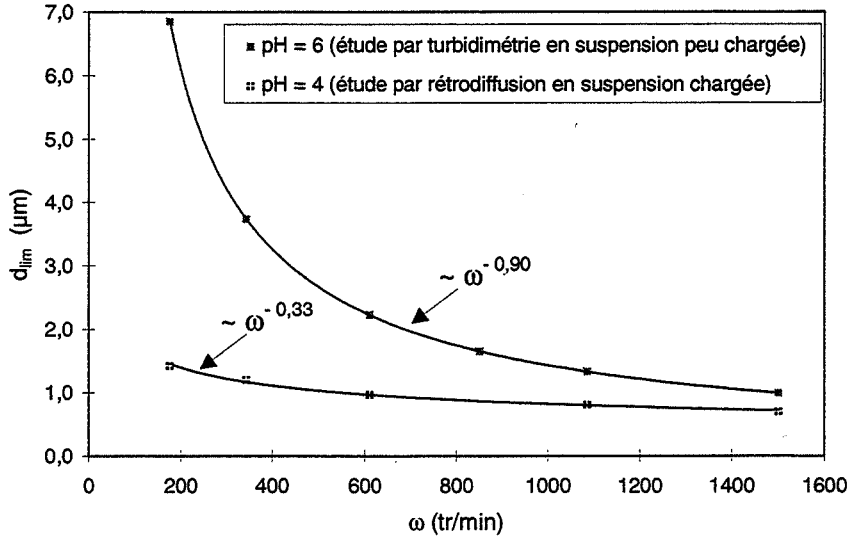


Figure 2.6.17 : comparaison entre les tailles limites obtenues lors des expériences A et B

Les lois de puissance correspondantes sont :

$$a_{\lim} = \frac{d_{\lim}}{2} \sim \bar{\dot{\gamma}}^{-0,60} \text{ expériences A}$$

$$a_{\lim} = \frac{d_{\lim}}{2} \sim \bar{\dot{\gamma}}^{-0,22} \text{ expériences B}$$

Ceci est en accord avec les observations de Mühle et Domasch [148] qui indiquent que l'exposant augmente avec la taille des agglomérats. L'exposant -0,6 déterminé pour les expériences A se situe dans la gamme d'exposants habituellement observés (-0,5 à -0,8 [115]). Cependant, celui observé pour les expériences B est plus petit car la force d'hydratation ne permet pas la formation de grands agglomérats même sous faible cisaillement.

- influence des interactions hydrodynamiques et physico-chimiques sur la morphologie des agglomérats

⇒ en milieu stagnant, l'agglomération brownienne conduit à des agglomérats poreux avec y = 1,2 (équivalent à d_F = 1,8).

⇒ sous cisaillement, les agglomérats sont assez compacts (y = 0,6 ; équivalent à d_F = 2,4). En l'absence de forces répulsives à court rayon d'action et pour $\Phi \geq 1{,}6 \cdot 10^{-5}$, les agglomérats formés sont initialement plus poreux et deviennent plus denses au cours du temps sous l'effet du cisaillement (phénomène de **restructuration**).

L'étude de **l'influence de la fraction volumique en solide** sur la dynamique de l'agglomération est un point important de ce travail :

⇒ dans la gamme de Φ examinée ($2 \cdot 10^{-6} \leq \Phi \leq 5 \cdot 10^{-3}$) des collisions simultanées entre plusieurs particules ou agglomérats peuvent être exclus (collisions binaires uniquement).

⇒ Φ n'a pas d'influence sur la taille limite des agglomérats.

⇒ une augmentation de Φ ne conduit pas à une fragmentation par collision entre agglomérats comme observée par Serra et Casamijata [140].

⇒ en l'absence de forces répulsives à court rayon d'action, les agglomérats formés deviennent plus poreux quand la fraction volumique augmente (phénomène sensible pour $\Phi \geq 1{,}6 \cdot 10^{-5}$).

Pour souligner de nouveau l'effet de la fraction volumique en solide lors de l'agglomération, nous mentionnons l'échelle de temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire (ω = 610 tr min^{-1}) :

$$\grave{a}\ \Phi = 2 \cdot 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad \approx 120\ \text{min}$$

$$\grave{a}\ \Phi = 5 \cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \approx 10\ \text{s}$$

Conclusion générale

De nombreux procédés industriels faisant intervenir dés systèmes dispersés nécessitent un contrôle du processus d'agglomération. Celui-ci est déterminant pour les caractéristiques techniques des produits. L'efficacité de ce contrôle est assujetti à une connaissance approfondie de l'agglomération. La grande majorité des études expérimentales effectuées dans ce but ont été réalisées dans des suspensions peu chargées ($\Phi \approx 10^{-5}$). Cependant, il n'est pas assuré que les résultats issus des ces études soient représentatifs du cas réel, car les suspensions rencontrées dans l'industrie sont en général chargées. Le manque d'études dans les conditions opératoires réelles est lié à une insuffisance technologique : les techniques de mesure granulométrique applicables in situ et en suspension chargée sont rares et encore en cours de développement.

L'objectif de ce travail a alors été de mettre en place une méthode granulométrique permettant des mesures dans des suspensions chargées et de l'appliquer à l'étude de l'agglomération pour en améliorer la connaissance.

Possédant la maîtrise des méthodes optiques appliquées à l'analyse granulométrique in situ [1,2], nous avons fait appel à la méthode de rétrodiffusion de la lumière. Une étude bibliographique a montré que la rétrodiffusion de la lumière a été utilisée uniquement de manière empirique, restreignant ainsi son application à quelques systèmes particules/liquide. Notre but a donc été de développer un capteur exploitant la rétrodiffusion basé sur une théorie rigoureuse et par conséquent applicable plus largement.

Pour ce faire, nous avons présenté une étude expérimentale très complète couvrant une large gamme de :

- taille de particules ($0{,}2\ \mu m \leq d_p \leq 56\ \mu m$),
- indice de réfraction relatif ($1{,}09 \leq m \leq 1{,}94$)
- et fraction volumique ($10^{-6} \leq \Phi \leq 0{,}5$).

Les résultats expérimentaux ont été comparés à trois approches théoriques : la rétrodiffusion simple, l'approximation de diffusion de la théorie du transfert radiatif et la méthode statistique de Monte Carlo. Ces méthodes, qui ne contiennent pas de paramètre ajustable, ont donné un bon accord avec les résultats expérimentaux dans leur domaine d'applicabilité respectif :

La méthode de rétrodiffusion simple ne peut être utilisée que pour des suspensions très peu chargées. En revanche, il est possible de faire appel à l'approximation de diffusion pour des suspensions chargées (forte diffusion multiple). Seule, la méthode de Monte Carlo est apte à décrire les résultats expérimentaux sur toute la gamme de fraction volumique. Une application très intéressante de cette méthode est son utilisation pour tester de nouvelles géométries de capteurs optiques.

L'approximation de diffusion nous a permis d'identifier le paramètre pertinent pour la diffusion de la lumière par des particules dans des suspensions chargées : le libre parcours moyen de transport $\tilde{\ell}^*$. Nous avons montré, qu'en présentant l'intensité rétrodiffusée normalisée mesurée en fonction de ce paramètre, toutes les mesures de $I_b / I_0 = f(d, \Phi, m)$

figurent sur une courbe unique (pour $\tilde{\ell}^{*-1} > 5$ cm^{-1}). Celle-ci est caractéristique du capteur et non des suspensions dans lesquelles il plonge.

L'application la plus simple de ce capteur à l'analyse granulométrique est d'utiliser cette courbe universelle comme courbe d'étalonnage du capteur. Nous avons adopté cette démarche avec succès pour l'étude de l'agglomération en cuve agitée.

La comparaison avec d'autres méthodes d'analyse granulométrique a montré que la rétrodiffusion de la lumière représente une technique de mesure très compétitive dans la gamme des fortes fractions volumiques pour des tailles de particules supérieures à 0,1 µm. Les mesures de rétrodiffusion se sont avérées d'être simples et très répétables. La réalisation d'un tel capteur représente un faible coût.

Pour augmenter les performances du capteur présenté dans ce travail, les améliorations suivantes peuvent être envisagées :

- la conception d'un capteur exploitant à la fois la rétrodiffusion et l'extinction (turbidité) de la lumière afin d'élargir la gamme de mesure à $d_p > 0{,}1\mu$m et $\Phi > 5{\cdot}10^{-5}$,
- la réalisation d'un capteur capable d'effectuer des mesures de l'intensité rétrodiffusée en fonction de la distance entre fibre émettrice et fibre réceptrice (voir figure cg1). Nous avons montré qu'il devrait ainsi être possible de déduire une distribution granulométrique de ces mesures.



Figure cg1 : schéma d'un nouveau capteur pour la détermination d'une distribution granulométrique

La deuxième partie de ce texte a été consacrée à une étude expérimentale et théorique de l'agglomération de particules de dioxyde de titane en suspension agitée.

Une analyse de la littérature scientifique nous a montré que peu d'auteurs considèrent le phénomène d'agglomération dans un écoulement turbulent d'un point de vue théorique et expérimental. De plus, les études expérimentales ont été effectuées avec des suspensions peu chargées ($\Phi \approx 10^{-5}$) sur une gamme de fraction volumique très étroite.

Afin d'obtenir une meilleure connaissance de l'agglomération, nous avons effectué une étude expérimentale de la cinétique de l'agglomération sur une large gamme de Φ incluant des fractions volumiques plus élevées ($2{\cdot}10^{-6} \leq \Phi \leq 5{\cdot}10^{-3}$). Ceci a été réalisé à l'aide de deux méthodes de caractérisation granulométrique in situ différentes - la turbidimétrie pour l'étude en suspension peu chargée et la rétrodiffusion en suspension chargée.

Nous avons mis en place un modèle d'agglomération turbulente basé sur celui de Kusters [118]. Notre modèle prend en compte de manière originale le fait que les petits agglomérats

sont poreux mais pas fractals. Un soin particulier a été apporté à l'étude de la fragmentation des agglomérats.

Une analyse des résultats expérimentaux et leur comparaison aux simulations nous a permis de conclure que:

- la croissance des agglomérats en cuve agitée est limitée par l'effet du cisaillement hydrodynamique : l'agglomération se poursuit au cours du temps jusqu'à atteindre un état stationnaire auquel correspond une taille limite d'agglomérat.

- la taille limite - nettement inférieure à l'échelle de Kolmogorov - correspond à une efficacité de collision nulle : l'agglomérat formé ayant une taille supérieure à la taille limite est instantanément fragmenté sous l'effet du cisaillement hydrodynamique en donnant les agglomérats d'origine.

- l'influence très marquée de la vitesse de cisaillement sur cette taille limite peut être décrite par une loi de puissance : dans une suspension complètement déstabilisée, la taille limite varie suivant $\sim \bar{\dot{\gamma}}^{-0,60}$. En revanche, la présence d'une force répulsive à court rayon d'action (force d'hydratation) conduit à des agglomérats plus fragiles ; leur taille limite est plus faible et est telle que $a_{\lim} \sim \bar{\dot{\gamma}}^{-0,22}$.

- la formation des doublets est bien représentée par le modèle d'agglomération de Van de Ven et Mason [127] (notamment $J_{ij} \sim \bar{\dot{\gamma}}^{0,82}$). Le modèle d'agglomération de Kusters [118] est applicable pour la formation d'agglomérats poreux plus grands que des doublets. Cependant, en présence d'une force répulsive d'hydratation, l'efficacité de collision diminue plus rapidement avec la taille des agglomérats que prévue par ce modèle. Ceci a été expliqué par un mécanisme de collage/décollage lequel prend effet à partir d'une certaine taille d'agglomérats (notée $d_{\lim,init}(\omega,\Phi)$).

- l'influence des interactions hydrodynamiques sur la morphologie des agglomérats est très marquée : en milieu stagnant, l'agglomération brownienne conduit à des agglomérats poreux avec $y = 1,2$ (équivalent à $d_F = 1,8$). En revanche, sous cisaillement, les agglomérats sont assez compacts ($y = 0,6$; équivalent à $d_F = 2,4$).

- la fraction volumique exerce un effet d'accélérateur considérable sur la cinétique de l'agglomération : l'échelle de temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire s'élève à 2 h pour $\Phi = 2 \cdot 10^{-6}$ et à 10 s pour $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$.

- la fraction volumique n'a pas d'influence sur la taille limite des agglomérats mais peut en avoir une sur leur morphologie : pour $\Phi \geq 1,6 \cdot 10^{-5}$ (sans force d'hydratation) les agglomérats formés sont initialement plus poreux et deviennent plus denses au cours du temps sous l'effet du cisaillement (phénomène de **restructuration**).

Cette étude confirme l'observation de Saint-Raymond [2] que l'agglomération de poudres en suspension agitée doit prendre en compte l'ensemble de ses multiples aspects : physico-chimiques, hydrodynamiques et morphologiques.

Ce travail pourrait être complété par :

- une étude en suspension chargée sans forces répulsives à court rayon d'action (par exemple à pH basique) afin de parfaire la comparaison entre suspensions peu chargée et chargée.
- une étude incluant une analyse des propriétés des suspensions constituées d'agglomérats (filtrabilité, viscosité de la suspension etc.) et leur contrôle par une agglomération maîtrisée.

Bibliographie

[1] Crawley, G. ; Cournil, M. ; Di Benedetto, D. : Powder Technology, **91**, p. 197, 1997. (voir aussi : Crawley, G. : Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales. Thèse de doctorat, Saint-Etienne, 1994.)

[2] Saint Raymond, H. : Etude de l'agglomération par turbidimétrie de poudres d'alumine en milieu liquide. Thèse de doctorat, Saint-Etienne, 1995.

[3] Kerker, M. : The scattering of light and other electromagnetic radiation. Academic Press, New York, 1969.

[4] Van de Hulst, H.C. : Light scattering by small particles. Dover Publications, New York, 1981.

[5] Mie, G. : Annalen der Physik, **25**, 1908.

[6] Ishimaru, A. : Wave propagation and scattering in random media. Vol. 1 et 2, Academic Press, San Diego, 1978.

[7] Chandrasekhar, S. : Radiative transfer. Dover Publications, New York, 1960.

[8] Lord Rayleigh : Scientific Papers, Cambridge, p. 87, 1899.

[9] Henyey, L. ; Greenstein, J. : Astrophys. J., **93**, p. 70, 1941.

[10] Joseph, J.H. ; Wiscombe, W.J. : Journal of atmospheric siences, **33**, p. 2459, 1976.

[11] Schuster, A. : Astrophys. J., **21**, p. 1, 1905.

[12] Ishimaru, A. ; Kuga, Y. ; Cheung, R.C. ; Shimizu, K : J. Opt. Soc. Am., **73**, p. 131, 1983.

[13] Akkermans,G. ; Wolf, P.E. ; Maynard, E. ; Maret, G. : Journal de Physique de France, **49**, p. 77, 1988.

[14] Bemer, G.G. : Powder Technology, **20**, p. 133, 1978.

[15] Bemer, G.G. : Powder Technology, **22**, p. 143, 1979.

[16] Bos, A.S. ; Heerens, J.J. : Chem. Eng. Comm., **16**, p. 301, 1982.

[17] Yamazaki H. ; Tojo, K. ; Miyanali, K. : Powder Technology, **70**, p. 93, 1992.

[18] Conner, C.S. ; De Visser, A.M. : Marine Geology, **108**, p. 151, 1992.

[19] Lisher, J.D. ; Lounge, M.Y. : Applied Optics, **31**, p. 5106, 1992.

[20] Kineke, G.C. ; Sternberg, R.W. : Marine Geology, **108**, p. 253, 1992.

[21] Reynolds, L. ; Johnson, C. ; Ishimaru, A. : Applied Optics, **15**, p. 2059, 1976.

[22] Kuga, Y. ; Ishimaru, A. : J. Opt. Soc. Am., **8**, p. 831, 1984.

[23] Ishimaru, A. ; Kuga, Y. : J. Opt. Soc. Am., **72**, p. 1317, 1982.

[24] Garg, R. ; Prud'homme, K. ; Aksay, A. ; Liu, F. ; Alfano, R. : J. Opt. Soc. Am., **15**, p. 932, 1998.

[25] Wertheim, M.S. : Phys. Rev. Lett., **10**, p. 321, 1965.

[26] Van Albada, M. ; Lagendijk, A. : Phys. Rev. Lett., **55**, p. 2692, 1985.

[27] Wolf, P.E. ; Maret, G. : Phys. Rev. Lett., **55**, p. 2696, 1985.

[28] Tsang, L. ; Ishimaru, A. : J. Opt. Soc. Am., **1**, p. 836, 1984.

[29] Etemad, S. : Phys. Rev. B, **37**, p. 3652, 1988.

[30] Wolf, P.E. ; Maret, G. ; Akkermans, E. ; Maynard, R. : Journal de Physique de France, **49**, p. 63, 1988.

[31] de Wolf, D.A. : J. Opt. Soc. Am., **8**, p. 465, 1991.

[32] Dörfler, H.-D. : Grenzflächen und Kolloidchemie, VCH Verlag, Weinheim, 1994.

[33] Allen, T. : Particle Size Measurement, 4eme édition, Chapman and Hall, London, 1990.

[34] Elimelech, M. ; Gregory, J. ; Jia, X. ; Williams, R. : Particle Deposition and Aggregation, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995.
[35] Yan, Y.D. ; Clarke, J.H.R. : Adv. Coll. Interface Sci., **29**, p. 277, 1989.
[36] Pike, E.R. ; McNally, B. : Applied Optics, **36**, p. 7531, 1997.
[37] Techniques de l'ingénieur : R2360 , Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols..
[38] Dhadwal, H.S. ; Ansari, R.R. ; Meyer, W.V. : Rev. Sci. Instrum. , **62**, 1991, p. 2963.
[39] Nicoli, D.F. ; Kourti, T. ; Gossen, P. ; Wu, J.-S. ; Chang, Y.-J. ; MacGregor, J.F. : On-Line Latex Particle Size Determination by Dynamic Light Scattering, dans Particle Size Distributions II, ACS Symposium Series, No. 472, 1991.
[40] Auweter, H. ; Horn, D. : J. Coll. Int Sci., **105**, p. 399, 1985.
[41] Thomas, J.C. ; Tjin, S.C. : J. Coll. Int. Sci., **129**, p. 15, 1989.
[42] Siano, D.B. : J. Coll. Int. Sci., **143**, p. 92, 1991.
[43] Nobbmann, U. ; Jones, S.W. ; Ackerson, B.J. : Applied Optics, **30**, p. 7571, 1997.
[44] Lock, J.A. : Applied Optics, **36**, p. 7559, 1997.
[45] Ovod, V.I. ; Mackowski, D.W. ; Nicoli, D.F. ; Bunton, C.A. : Proceedings of the 7th European Symposium on Particle Characterization , Partec 98., p. 539, 1998.
[46] Meyer, W.V. ; Cannell, D.S. ; Smart, A.E. ; Taylor, T.W. ; Tin, P. : Applied Optics, **36**, p. 7551, 1997.
[47] Urban, C. ; Schurtenberger, P. : J. Coll. Int. Sci., **207**, p. 150, 1998.
[48] Van Keuren, E.R. ; Wiese, H. ; Horn, D. : Langmuir, **9**, p. 2883, 1993.
[49] Wiese, H. ; Horn, D. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **97**, p. 1589, 1993.
[50] Wiese, H. ; Horn, D. : J. Chem. Phys., **94**, p.6429, 1991.
[51] Lilge, D. ; Horn, D. : Colloid & Polymer Sci., **269**, p. 704, 1991.
[52] Wiese, H. ; Horn, D. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **96**, 1992, p.1818.
[53] Pine, D.J. ; Weitz, D.A. ; Zhu, J.X. ; Herbolzheimer, E. : J. Phys. France, **51**, p. 2101, 1990.
[54] Van Keuren, E.R. ; Wiese, H. ; Horn, D. : Colloids and Surfaces A, **77**, p. 29, 1993.
[55] Van Keuren, E.R. ; Wiese, H. ; Horn, D. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **98,** p. 269, 1994.
[56] Gregory, J. : J. Coll. Int. Sci., **105**, p. 357, 1985.
[57] Wessely, B. ; Altmann, J. ; Ripperger, S. : Chem. Eng. Technol., **19**, p. 438, 1996.
[58] Wessely, B. : communication non-publiée.
[59] O'Brian, R.W. ; Cannon, D.W. ; Rowlands, W.N. J. Coll. Int. Sci., **173**, p. 406, 1995. European Symposium on Particle Characterization , Partec 98., p. 781, 1998.
[60] O'Brian, R.W. : J. Fluid Mech., **190**, p. 71, 1988.
[61] Loewenberg, M. ; O'Brian, R.W. : J. Coll. Int. Sci., **150**, p. 158, 1992.
[62] Knösche, C. ; Friedrich, H. ; Stintz, M. : Part. Part. Syst. Charact., **14** , p. 175, 1997.
[63] Knösche, C. ; Hinze, F. ; Friedrich, H. ; Stintz, M. : Proceedings of the 7th European Symposium on Particle Characterization , Partec 98., p. 407, 1998.
[64] James, M. ; Hunter, R.J. ; O'Brian, R.W. : Langmuir, **8**, p.4 20, 1992.
[65] Pendse, H.P. ; Sharma, A. : Part. Part. Syst. Charact., **10**, p. 229, 1993.
[66] Riebel, U. ; Löffler, F. : Part. Part. Syst. Charact., **6**, p. 135, 1989.
[67] Riebel, U. ; Löffler, F. : Chem. Eng. Technol., **12**, p. 433, 1989.
[68] Hinze, F. ; Stintz, M. ; Ripperger, S. : Chemie in Labor und Biotechnik, **48**, p. 193, 1997.
[69] Documentation pour l'Ultrasizer, Malvern Instruments, 1998.

[70] Geers, H. ; Witt, W. : Proceedings of the 7th European Symposium on Particle Characterization , Partec 98., p. 297, 1998
[71] Metropolis, N. : dans Alcouffe, R. édit : Monte-Carlo Methods and Applications in Neutronics, Photonics and Statistical Physics, Springer-Verlag, Berlin, p. 62, 1985.
[72] Introduction to Monte Carlo Methods. Computational Science Education Project, WWW, http://csep1.phy.ornl.gov/mc/mc.html.
[73] Bergougnoux, L. ; Misguich-Ripault, J. ; Firpo, J. :Rev. Sci. Instr., **69**, p. 1985, 1998.
[74] Witt, A. N. : The Astrophysical Journal Supplement Series, **35**, No. 1-6, 1977.
[75] Giorla, J. ; Sentis, R. dans: dans Alcouffe, R. édit : Monte-Carlo Methods and Applications in Neutronics, Photonics and Statistical Physics, Springer-Verlag, Berlin, p. 62, 1985.
[76] Martelli, F. ; Contini, D. ; Taddeucci, A. ; Zaccanti, G. : Applied Optics, **36**, p. 4600, 1997.
[77] Nichols, M.G. ; Hull, E.L. ; Forster, T.H. : Applied Optics, **36**, p. 93, 1997.
[78] Lischer, D.J. ; Louge, M.Y. : Applied Optics, **31**, p. 5106 1992.
[79] Groenhuis R. A. J. ; Ferwerda, H. A.; Ten Bosch, J. J. : Applied Optics, **22**, No.16, 1983.
[80] Cashwell, E. D. ; Everett, C. J. : A practical manual on the Monte Carlo method for random walk problems. New York, Pergamon Press, 1959.
[81] Bergougnoux, L. ; Misguich-Ripault, J. ; Firpo, J. ; André, J. : Applied Optics, **35**, p. 1735, 1996.
[82] Vorotilov, K.A. ; Orlova, E.V. ; Petrovsky, V.I. : Thin Solid Films, **209**, p. 188, 1992.
[83] Matsuda, A. ; Matsuno, Y. ; Katayama, S. ; Tsuno, T. ; Tohge, N. ; Minami, T. : J. Ceram. Soc. Japan, **102**, p. 330, 1994.
[84] Imai, H. ; Yasumori, M. ; Hirashima, H. ; Awazu, K. ; Onuki, H. : J. Appl. Phys., **11**, p. 8304, 1996.
[85] International Critical Tables : McGraw Hill, New York, 1929.
[86] Rheims, J. ; Köser, J. ; Wriedt, T. : Meas. Sci. Technol., **8**, p. 601, 1997.
[87] Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, 1985.
[88] Inagaki, T. ; Arakawa, E.T. ; Hamm, R.N. ; Williams, M.W. : Phys. Rev. B, **15**, p. 3243, 1977.
[89] Tontrup, C. ; Gruy, F. : à paraîte dans Powder Technology
[90] Yoo, K.M. ; Alfano, R.R. : Physics letters A, **142**, p. 531, 1989.
[91] Born, M. ; Wolf, E. : Principles of optics, Pergamon Press, 1991.
[92] Mak, A.T.C. ; Ruszkowski, S.W. : I. Chem. E. Symp. Series, **121**, p. 379, 1990.
[93] Hamaker, H. C. : Physica, **4**, p. 1058, 1937.
[94] Casimir, H. B. G. ; Polder, D. : Phys. Rev., **73**, p. 360, 1948.
[95] Schenkel, J. H. ; Kitchener, J. A. : Trans. Faraday. Soc., **56**, p. 161, 1960.
[96] Parks, G. A. ; De Bruyn, P. L. : J. Phys. Chem., **66**, p. 967, 1962.
[97] Yopps, J. A. ; Fuerstenau, D. W. : J. Coll. Inter. Sci., **19**, p. 61, 1964.
[98] Gouy, G. : J. Phys.,**9**, p. 457, 1910.
[99] Chapman, D. L. : Phil. Mag., **25**, p. 475, 1913.
[100] Stern, O. : Z. Elektrochem.., **30**, p. 508, 1924.
[101] Grahame, D.C. : Chem. Rev., **41**, p. 441, 1947.
[102] Müller, R.H. ; Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1996.
[103] Vervey, E.J.W ; Overbeek, J. T. G. : Theory of the stability of Lyophibic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1947.
[104] Hunter, R.J. : Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, London, 1981.

[105] Pugh, R. J., Bergstrom, L. édit. : Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing Surfactant Science Series, Vol. 51, Dekker, New York, 1994.
[106] Overbeek, J. T. G. : J. Coll. Int. Sci., **58**, p. 408, 1977.
[107] Horn, R. G. : J. Am. Cer. Soc., **73**, p. 1117, 1994.
[108] Ruckenstein, E. ; Prieve, D.C. : AIChE J. 22, p. 276, 1976.
[109] Velamakanni, B.V. ; Chang, J.C. ; Lange, F.F. ; Pearson, D.S. : Langmuir, 6, p. 1323, 1990.
[110] Lange, F.F. : Powders & Grains 93, Balkema, Rotterdam, 1993.
[111] Chang, J.C. ; Lange, F.F. ; Pearson, D.S. : J. Am. Ceram. Soc., 11, p. 19, 1994.
[112] Ducker, W. A. ; Xu, Z. ; Clarke, D. R. Israelichvili, J. N. : J. Am. Cer. Soc., **77**, p. 437 1994.
[113] Overbeek, J. T. G. : Powder Technology, **37**, p. 195, 1984.
[114] Albers, W. ; Overbeek J. T. G. : J. Colloid. Sci., **14**, p. 510, 1959.
[115] Brakalov, L.B. : Chem. Eng. Sci., **42**, p. 2373, 1987.
[116] Bensley, C.N. ; Hunter R.J. : J. Coll. Int. Sci, **92**, p. 436, 1983.
[117] Zeichner, G.R. ; Schowalter, W.R. : AIChE J., **23**, p. 243, 1977.
[118] Kusters, K.A. ; Wijers, J.G. ; Thoenes, D. : Chem. Eng. Sci., **52**, p. 107, 1997
[119] Smoluchowski, M. von : Phys. Chem., **92**, p. 129, 1917.
[120] Camp, T.R. ; Stein, P.C. : Boston Society of Civil Engineers, **30**, p. 219, 1943
[121] Baldi, G. ; Conti, R. ; Alaria, E. : Chem. Eng. Sci., **33**, p. 21, 1978.
[122] Saffman, P.G. ; Turner, J.S. : J. Fluid Mech., **1**, p. 16, 1956.
[123] Levich, V.G. : Physical hydrodynamics, Prentice Hall, New York, 1962.
[124] Fuchs, N. : Z. Physik, **89**, p. 736, 1934.
[126] Spielman, L.A. :J. Coll. Int. Sci. **33**, p. 562 , 1970.
[127] Van de Ven, T.G.M. ; Mason, S.G. : Colloid and Polymer Sci., **255**, p. 468, 1977.
[128] Brunk, B.K. ; Koch, D.L. ; Lion, L.W. : J. Fluid Mech., **364**, p. 81, 1998.
[129] Kusters, K. : Thèse de doctorat, Eindhoven, 1991.
[130] Meakin, P. : Adv. Coll. Int. Sci., **28**, p. 281, 1988.
[131] Julien, R. : Ann. Télécomm., **41**, p. 343, 1986.
[132] Oles, V. : J. Coll. Int. Sci., **154**, p. 351, 1992.
[134] Burns, J.L. ; Yan, Y. ; Jameson, G.J. ; Biggs, S. : Langmuir, **13**, p. 6413, 1997.
[136] Adachi, Y. ; Kobayachi, M. ; Ooi, S. : J. Coll. Int. Sci., **208**, p. 353, 1998.
[137] Soerensen, C.M. ; Roberts, G.C. : J. Coll. Int. Sci. **186**, p. 447, 1997.
[138] Kyriakidis, A.S. ; Yiantsios, S.G. ; Karabelas, A.J. : J. Coll. Int. Sci., **195**, p. 299, 1997.
[139] Axford, S.D.T : J. Chem. Soc. Far. Trans., **93**, p. 303, 1997.
[140] Serra, T. ; Casamitjana, X. : J. Coll. Int. Sci., **206**, p. 505, 1998.
[141] Saint Raymond, H. ; Gruy, F. ; Cournil, M. : J. Coll. Int. Sci., **202**, p. 238, 1998.
[142] Gmachowski, L. : J. Coll. Int. Sci., **178**, p. 80, 1996.
[143] Oh, C. ; Soerensen, C.M. : J. Coll. Int. Sci., **193**, p. 17, 1997.
[144] Happel, J. : AIChE J., **4**, p. 197, 1958.
[145] Sonntag, R.C. ; Russel, W.B. : J. Coll. Int. Sci., **113**, p. 399, 1986.
[146] Sonntag, R.C. ; Russel, W.B. : J. Coll. Int. Sci., **115**, p. 378, 1987.
[147] Wu, H. ; Patterson, G.K. : Chem. Eng. Sci., **44**, p. 2207, 1989.
[148] Mühle, K. ; Domasch, K. : Chem. Eng. Process., **29**, p. 1, 1991.
[149] Ayazi Shamlou, P. ; Stavrinides, S. ; Titchener-Hooker, N. ; Hoare, M. : Chem. Eng. Sci., **49**, p. 2647, 1994.
[150] Lu, S. ; Ding, Y. ; Guo, J. ; Adv. Coll. Int. Sci., **30**, p. 157, 1999.

[151] Higashitani, K. ; Iimura K. : J. Coll. Int. Sci., **204**, p. 320, 1998.
[152] Serra, X. ; Casamitjana, X. : AIChE J., **44**, p. 1724, 1998.
[153] Serra, T. ; Colomer, J. ; Casamitjana, X. : J. Coll. Int. Sci, **187**, p. 466, 1997.
[154] Chimmili, S. ; Doraiswamy, D. ; Gupta, R.K. : Ind. Eng. Chem. Res., **37**, p. 2073, 1998.
[155] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemica Technology, Wiley, 4eme édition, Vol. 24, p. 239, 1997.
[156] van Dyk, A.C. ; Heyns, A.M. : J. Coll. Int. Sci., **206**, p. 381, 1998.
[157] Perry, R.H. ; Green, D. (éditeurs) : Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, New York, 1984.
[158] Newman, K.A. ; Stolzenbach, K.D. : Colloids and Surfaces A, **107**, p. 189, 1996.
[159] Rao, A. S. : Ceram. Internat., **14**, p. 71, 1988.
[160] Akratopulu K. ; Kordulis, C. ; Lycourghiotis, A. : J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**, p. 3437, 1990.
[161] Kelso,J.F. ; Ferrazoli, T.A. : J. AM. Ceram. Soc., **72**, p. 625, 1989.
[162] Bitting, D. ; Harwell, J.H. : Langmuir, **3**, p. 500, 1987.
[163] Aden, A. ; Kerker M. : J. Appl. Phys., **22**, p. 1242, 1951.
[164] Deepak, A. ; Box, M.A. : Appl. Optics, **17**, p. 2900, 1978.
[165] Deepak, A.; Box, M.A. : Appl. Optics, **17**, p. 3169, 1978.
[166] Harnby, H. ; Edwards, M.F. ; Nienow, A.W. (éditeurs) : Mixing in the process industries, Butterworth, 1985.
[167] pH-Fibel - Einführung in die pH- und Redox-Meßtechnik, WTW Weilheim, 1989.
[168] Solutions étalons pour l'étalonnage d'un pH-mètre : Norme française T01-012, AFNOR, 1973.
[169] Cerserano III, J. ; Aksay, I.A. ; Bleier, A. : J. Am. Ceram. Soc., **71**, p. 250 (1988).
[170] Berry, M.V. ; Percival, I.C. : Optica Acta **33**, p. 577, 1986.
[171] Draine, B.T. ; Flatau, P.J. : J. Opt. Soc. Am., **11**, p. 1491, 1994.
[172] Mulholland, G.W. ; Bohren, C.F. ; Fuller, K.A. : Langmuir, **10**, p. 2533, 1994.
[173] Khlebtsov, N.G. : Applied Optics, **35**, p. 4261, 1996.
[174] Xu, Y.L. : Applied Optics, **34**, p. 4573, 1995. (voir aussi : J of Computational Physics **127**, p. 285, 1996.)
[175] S. di Stasio, P.Massoli, Partec 98, 7th European Symposium Particle Characterization, 1, 1998.69 (voir aussi réference [91])
[176] Adachi, Y. ; Cohen-Stuart, M.A. ; Fokkink, R. : J. Coll. Int. Sci., **167**, p. 346, 1994.
[177] Williams, R.A. ; Peng, S.J., Naylor, A. : Powder Technology, 73, 1992.
[178] Peng, S.J. ; Williams, R.A. : J. Coll. Int. Sci., **166**, p. 321, 1994.
[179] Spicer, P.T. ; Keller, W. ; Pratsinis, S.E. : J. Coll. Int. Sci., **184**, p. 112, 1996.
[180] Wessely, B. ; Stintz, M. ; Ripperger, S. : Filtrieren und Separieren, 10, p. 162, 1996.
[181] Spicer, P.T. ; Pratsinis, S.E. : AIChE J., **42**, p. 1612, 1996.
[182] Wilke, H.-P. : Rührtechnik, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991.
[183] VDI-Wärmeatlas, p. Db 1, 4ème édition, 1984.
[184] Bergström, L. : Adv. Coll. Int. Sci., **70**, p.125, 1997.

Glossaire de la deuxième partie

symbole	unité	description
a, a_i, a_j	m	rayon d'une particule
a_1	m	rayon d'une particule primaire
a_{lim}	m	rayon limite d'un agglomérat
A	J	constante de Hamaker
C, C_1, C_2	-	constante
C_A	-	nombre adimensionné attractif
C_Q	-	correction du coefficient d'efficacité de diffusion due à la diffusion dans l'angle d'ouverture du détecteur
c	$m\ s^{-1}$	vitesse de la lumière
c_i	$mol\ L^{-1}$	concentration d'ions d'espèce i
d	m	diamètre moyen des particules
d_{ag}	m	diamètre de l'agitateur
d_F	-	dimension fractale
d_{lim}	m	diamètre limite d'un agglomérat
D'	m	diamètre de la cuve agitée
D_{ij}	$m^2\ s^{-1}$	coefficient de diffusion mutuelle
e_0	C	charge d'un électron
h	m	distance de séparation des surfaces des particules
h_0	m	rayon d'action
$\hbar$	J s	constante de Planck
H	m	hauteur de remplissage de la cuve agitée
$i_i(\theta)$	$W\ m^{-2}\ rad^{-1}$	intensité angulaire
I	$mol\ L^{-1}$	force ionique de la solution
$I(\lambda)$	$W\ m^{-2}$	intensité du faisceau transmis
I_0	$W\ m^{-2}$	intensité du faisceau incident
I_b	$W\ m^{-2}$	intensité rétrodiffusée
J_{ij}	$s^{-1}\ m^{-3}$	nombre de collisions entre agglomérats i et j par unité de temps et de volume

J_{ij}^{b}	$s^{-1}\ m^{-3}$	nombre de collisions browniennes entre agglomérats i et j par unité de temps et de volume
J_{ij}^{t}	$s^{-1}\ m^{-3}$	nombre de collisions turbulentes entre agglomérats i et j par unité de temps et de volume
k_B	$J\ K^{-1}$	constante de Boltzmann
K_{ij}	$m^3\ s^{-1}$	noyau d'agglomération (constante cinétique)
K_{ij}^{0}	$m^3\ s^{-1}$	noyau d'agglomération sans interactions physico-chimiques ou hydrodynamiques
K_{ij}^{f}	s^{-1}	noyau de fragmentation
L	m	chemin optique
$\tilde{\ell}^*$	m	libre parcours moyen de transport
$\tilde{\ell}^*_{I,max}$	m	libre parcours moyen de transport correspondant au maximum de l'intensité rétrodiffusée mesurée
m	-	indice de réfraction relatif
m'	-	indice de réfraction relatif pondéré
m_{eff}	-	indice de réfraction relatif effectif
m_s	kg	masse de solide
n_i, n_j, n_k	m^{-3}	nombre agglomérats contenant particules i (j, k) particules primaires par unité de volume
n_{ci}	m^{-3}	nombre de charges de valence z_i par unité de volume
N	m^{-3}	nombre de particules par unité de volume
N_A	mol^{-1}	nombre d'Avogadro
N_p	-	nombre de puissance
Q_{sca}	[-]	coefficient d'efficacité de diffusion
q_0	m^{-1}	densité de distribution en nombre
q_3	m^{-1}	densité de distribution en volume
r	[m]	distance par rapport au centre d'une particule ou d'un agglomérat
S	-	facteur de structure
t	s	temps
T	K	température
u_e	$m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$	mobilité électrophorétique
V	m^3	volume d'une cuve agitée

V_A	J	potentiel d'interaction attractif
V_{cra}	J	potentiel à court rayon d'action
V_B	J	potentiel de Born
V_i	m^3	volume d'un agglomérat contenant *i* particules primaires
V_R	J	potentiel d'interaction répulsif
V_T	J	potentiel total d'interaction
W	-	facteur de stabilité
x	m	distance à la surface
y	-	exposant décrivant la répartition de solide dans l'agglomérat
z_i	-	valence d'un ion
α	m^3	polarisabilité
α_{ij}	-	coefficient d'efficacité de collision
β_i	-	rayon de collision adimensionné pour un agglomérat contenant *i* particules primaires
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	vitesse de cisaillement
$\overline{\dot{\gamma}}$	s^{-1}	vitesse moyenne de cisaillement
δ	-	facteur correctif qui rend compte de l'inhomogénéité de la turbulence dans une cuve agitée
ε_d	$C\ V^{-1}\ m^{-1}$	permittivité du milieu
ε_m	$m^2\ s^{-3}$	taux de dissipation d'énergie globale par unité de masse
ζ	V	potentiel zêta
κ	m^{-1}	longueur inverse de Debye-Hückel
κ_i	m^2	perméabilité de l'agglomérat
λ	m	longueur d'onde
λ_0	m	longueur d'onde dans le vide
λ_i	m	longueur d'onde d'ionisation
λ_{KO}	m	échelle de Kolmogorov
μ	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$	viscosité dynamique
ν	$m^2\ s^{-1}$	viscosité cinématique
ξ	-	rayon adimensionné de Debye
$\overline{\xi}$	-	facteur d'écran moyen

ρ_{eff}	$kg\ m^{-3}$	masse volumique effective d'un agglomérat
ρ_i	$C\ m^{-3}$	densité volumique de charge
σ_{agg}	$N\ m^{-2}$	pression de cohésion de l'agglomérat
σ_{sca}	m^2	section efficace de diffusion
τ	m^{-1}	turbidité
τ_{agg}	$N\ m^{-2}$	contrainte de cisaillement
ω	s^{-1}	vitesse d'agitation
Φ	-	fraction volumique en solide
Φ_{agg}	-	fraction volumique de solide en un point de l'agglomérat
$\overline{\Phi}_{agg}$	-	fraction volumique moyenne de solide dans l'agglomérat
ψ	V	potentiel électrostatique
ψ_0	V	potentiel électrostatique de surface
ψ_δ	V	potentiel (électrostatique) de Stern
Ω	rad	demi-angle d'acceptance d'un capteur

Annexe 1 : Mise en oeuvre de l'approximation de diffusion suivant Ishimaru

Notre but a été d'appliquer l'approximation de diffusion à notre ensemble de mesure. Pour ce faire, nous reproduisons les détails du calcul d'Ishimaru [6,12], car l'auteur n'a pas présenté la totalité de sa démarche dans la littérature. Nous décrivons dans cette annexe la résolution de l'équation de transfert radiatif dans le cadre de l'approximation de diffusion suivant Ishimaru [6,12] appliquée à un faisceau collimaté incident sur un récipient contenant des particules (voir figure A1).

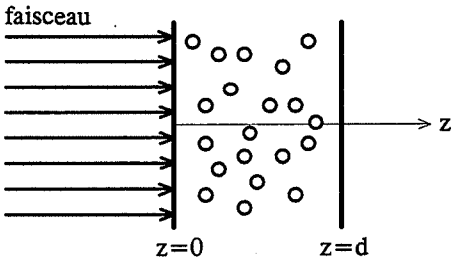


Figure A1 : schéma du système considéré par Ishimaru [6,12]

Quand le système suspension de particules ne présente pas de source d'énergie, l'équation de transfert radiatif (équation 1.27) associée à l'approximation de diffusion s'écrit :

$$\nabla^2 U_d(\vec{r}) - q^2 U_d(\vec{r}) = -Q_0(\vec{r}) \qquad \text{(A1)}$$

pour q, Q_0 voir annexe 2

avec la condition aux limites :

$$-h\vec{n}\cdot\nabla U_d(\vec{r}) + U_d(\vec{r}) = \frac{Q_1(\vec{r})}{2\pi}\left(-\vec{n}\cdot\vec{i}\right) \qquad \text{(A2)}$$

où $\vec{n}$: normale entrante à la surface
$\vec{i}$: vecteur unitaire (axe z)
pour h voir annexe 2

La solution de l'équation A1 est obtenue en appliquant les propriétés des fonctions de Green. Nous présenterons d'abord le principe de cette méthode de résolution d'équations différentielles :
On cherche la solution $u(x, y)$ d'un problème aux limites à deux dimensions, tel que :

$$L[u] = g(x,y) \quad \text{(avec des conditions aux limites données)} \qquad \text{(A3)}$$

où : L : opérateur différentiel
u : fonction de x et y

On définit un opérateur M tel que la différence suivante donne l'opérateur divergence :

$$vL[u] - uM[v] = \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} \qquad \text{(A4)}$$

L'intégration de (A4) conduit à l'aide de la formule de Green à :

$$\iint_D vL[u]dxdy = \iint_D uM[v]dxdy + \int_C Ady - Bdx \qquad \text{(A5)}$$

avec: D : domaine

C : contour

On détermine d'abord les solutions $G(x,y,x',y')$ du problème aux limites plus facile :

$$M[v] = \delta(x - x', y - y') \qquad \text{(A6)}$$

Les conditions aux limites qui permettent pour ν sont choisies de façon à rendre calculable l'intégrale sur C dans (A5). $G(x,y,x',y')$ est appelée fonction de Green. En prenant $v = G(x,y,x',y')$ dans l'équation A5, on obtient finalement :

$$\iint_D G(x,y,x',y')g(x,y)dxdy = \iint_D \delta(x-x',y-y')u(x,y)dxdy + K$$
$$= u(x',y') + K \qquad \text{(A7)}$$

où K est donc connu. Appliquons la technique des fonctions de Green à un problème constitué par les équations A1 et A2. L'équation A1 s'écrit formellement :

$$L[U_d(\vec{r})] = -Q_0(\vec{r}) \qquad \text{(A8)}$$

où $L = \Delta - q^2$

Δ : laplacien ($\Delta = \nabla^2$)

avec la condition aux limites (A2). Supposons qu'il existe une fonction de Green $G(\vec{r},\vec{r}')$ telle que :

$$L[G(\vec{r},\vec{r}')] = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \qquad \text{(A9)}$$

avec la condition à la limite :

$$G(\vec{r},\vec{r}') + h \cdot G'(\vec{r},\vec{r}') = 0 \qquad \text{(A10)}$$

On multiplie (A8) par $G(\vec{r},\vec{r}')$ et (A9) par $U_d(\vec{r})$. On soustrait ensuite (A9) de (A8) (comme montré dans (A4)) puis, on intègre sur le volume :

$$\int_V \left[L[U_d(\vec{r})] \cdot G(\vec{r},\vec{r}') - L[G(\vec{r},\vec{r}')] \cdot U_d(\vec{r})\right] dV$$
$$= -\int_V Q_0(\vec{r}) \cdot G(\vec{r},\vec{r}')\, dV + \int_V U_d(\vec{r}) \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}')\, dV \qquad \text{(A11)}$$

On peut appliquer les propriétés de la fonction de Dirac :

$$\int_V U_d(\vec{r}) \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}')\, dV = U_d(\vec{r}') \qquad \text{(A12)}$$

En introduisant (A12) dans (A11), il s'ensuit :

$$U_d(\vec{r}') = \int_V Q_0(\vec{r}) \cdot G(\vec{r},\vec{r}')dV + \int_V \left[\left(\Delta U_d(\vec{r}) - q^2 U_d(\vec{r})\right)G(\vec{r},\vec{r}')\right.$$
$$\left. - \left(\Delta G(\vec{r},\vec{r}') - q^2 G(\vec{r},\vec{r}')\right) U_d(\vec{r})\right] dV \qquad \text{(A13)}$$

qui se simplifie en :

$$U_d(\vec{r}') = \int_V Q_0(\vec{r}) \cdot G(\vec{r},\vec{r}')dV + \int_V \left[G(\vec{r},\vec{r}')\Delta U_d(\vec{r}) - U_d(\vec{r})\Delta G(\vec{r},\vec{r}')\right]dV \quad \text{(A14)}$$

Examinons la deuxième intégrale dans le membre de droite de (A14). En utilisant une propriété de l'opérateur de Laplace ($x\Delta y = \nabla \cdot (x\nabla y) - (\nabla y) \cdot (\nabla x)$) on obtient :

$$\int_V \left[G(\vec{r},\vec{r}')\Delta U_d(\vec{r}) - U_d(\vec{r})\Delta G(\vec{r},\vec{r}')\right]dV$$
$$= \int_V \left[\nabla(G(\vec{r},\vec{r}')\nabla U_d(\vec{r})) - \nabla(U_d(\vec{r})\nabla G(\vec{r},\vec{r}'))\right]dV \quad \text{(A15)}$$

Et en remplaçant l'intégrale sur le volume par un intégrale de surface à l'aide de la formule de Green :

$$\int_V \left[\nabla(G(\vec{r},\vec{r}')\nabla U_d(\vec{r})) - \nabla(U_d(\vec{r})\nabla G(\vec{r},\vec{r}'))\right]dV$$
$$= \int_S \left[\left(G(\vec{r},\vec{r}')\nabla U_d(\vec{r})\right) - \left(U_d(\vec{r})\nabla G(\vec{r},\vec{r}')\right)\right] \cdot \vec{n}'\,ds \quad \text{(A16)}$$

avec $\vec{n}' = -\vec{n}$

On peut encore simplifier (A16) compte tenu de la géométrie du système (figure A1) seulement variable dans la direction z :

$$\int_S \left[\left(G(\vec{r},\vec{r}')\nabla U_d(\vec{r})\right) - \left(U_d(\vec{r})\nabla G(\vec{r},\vec{r}')\right)\right] \cdot \vec{n}'\,ds$$
$$= \int r dr \left[G\frac{\partial U_d}{\partial z}\bigg|_d - U_d\frac{\partial G}{\partial z}\bigg|_d - G\frac{\partial U_d}{\partial z}\bigg|_0 + U_d\frac{\partial G}{\partial z}\bigg|_0 \right] \quad \text{(A17)}$$

Pour les conditions aux limites on obtient avec (A2) :

$$U_d - h\frac{\partial U_d}{\partial z} = -\frac{Q_1(\vec{r})}{2\pi} \qquad \text{pour } z = 0 \qquad \text{(A18a)}$$

$$U_d + h\frac{\partial U_d}{\partial z} = +\frac{Q_1(\vec{r})}{2\pi} \qquad \text{pour } z = d \qquad \text{(A18b)}$$

Pour $G(\vec{r},\vec{r}')$, on définit des conditions aux limites semblables :

$$G(\vec{r},\vec{r}') - h\frac{\partial G}{\partial z} = 0 \qquad \text{pour } z = 0 \qquad \text{(A19a)}$$

$$G(\vec{r},\vec{r}') + h\frac{\partial G}{\partial z} = 0 \qquad \text{pour } z = d \qquad \text{(A19b)}$$

L'introduction de (A18a) - (A19b) dans (A17) conduit à :

$$\int r dr \left[G\frac{\partial U_d}{\partial z}\bigg|_d - U_d\frac{\partial G}{\partial z}\bigg|_d - G\frac{\partial U_d}{\partial z}\bigg|_0 + U_d\frac{\partial G}{\partial z}\bigg|_0 \right]$$
$$= -\frac{1}{2\pi h}\int_0^\infty \left[G(r,r',z,0)Q_1(r,0) - G(r,r',z,d)Q_1(r,d)\right]r dr \quad \text{(A20)}$$

Pour trouver les deux fonctions de Green $G(r,r',z,0)$ et $G(r,r',z,d)$ apparaissant dans (A20), il faut résoudre l'équation A9 :

$$\Delta G(\vec{r},\vec{r}') - q^2 G(\vec{r},\vec{r}') = -\delta(\vec{r}-\vec{r}') \qquad \text{(A9)}$$

$$\text{avec : } \Delta G = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial G}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \qquad \text{(A21)}$$

Pour résoudre ce problème à symétrie cylindrique nous faisons appel à la transformation de Hankel [11] :

$$H[F] = f(\lambda) = \int_0^\infty r J_0(\lambda r) F(r)\, dr \qquad \text{(A22)}$$

où $f(\lambda)$: transformée de Hankel de F

A l'aide de cette transformation, on peut transformer le problème (A9) bidimensionnel (r, z) un problème unidimensionnel (z) en utilisant la propriété suivante :

$$H[\Delta F] = -\lambda^2 H[F] = -\lambda^2 f(\lambda) \qquad \text{(A23)}$$

On applique la transformation de Hankel (variable r) à (A9) :

$$H\left[\Delta G(\vec{r},\vec{r}')\right] - H\left[q^2 G(\vec{r},\vec{r}')\right] = -H\left[\delta(\vec{r}-\vec{r}')\right] \qquad \text{(A24)}$$

$$\Rightarrow \quad -\lambda^2 g(\lambda,r',z,z') + \frac{\partial^2 g(\lambda,r',z,z')}{\partial z^2} - q^2 g(\lambda,r',z,z') = -\int_0^\infty r J_0(\lambda r)\delta(\vec{r}-\vec{r}')dr \qquad \text{(A25)}$$

Cette relation ne dépend plus de r. On peut utiliser la propriété suivante de la fonction de Dirac pour simplifier (A24) :

$$\int_0^\infty \delta(r-r')r dr = 1 \qquad \text{(A26)}$$

qui, appliqué à (A26), conduit à :

$$-\int_0^\infty \delta(\vec{r}-\vec{r}')rJ_0(\lambda r)dr = -\int_0^\infty \delta(r-r')\delta(z-z')rJ_0(\lambda r)\,dr$$

$$= -\delta(z-z')J_0(\lambda r') \qquad \text{(A27)}$$

On obtient en introduisant (A27) dans (A25) et en posant $P(\lambda,r',z,z') = g(\lambda,r',z,z')/J_0(\lambda r')$:

$$-\left(\lambda^2 + q^2\right)P(\lambda,r',z,z') + \frac{\partial^2 P(\lambda,r',z,z')}{\partial z^2} = -\delta(z-z') \qquad \text{(A28)}$$

Nous cherchons maintenant la fonction de Green $P(\lambda,r',z,z')$. Nous supposons :

$$P(\lambda,r',z,z') = g_1(z')g_2(z)K \qquad \text{pour } z' > z \qquad \text{(A29 a)}$$

$$P(\lambda,r',z,z') = g_1(z)g_2(z')K \qquad \text{pour } z' < z \qquad \text{(A29 b)}$$

tel que :

$$L_z[g_1(z)] = 0 \qquad \text{(A30a)}$$

$$L_z[g_2(z')] = 0 \qquad \text{(A30b)}$$

où : $L_z = \nabla^2 - \gamma^2$

$\gamma^2 = (\lambda^2 + q^2)$

K est trouvé en appliquant la définition (A9) à $P(\lambda,r',z,z')$:

$$L_z[P(\lambda,r',z,z')] = -\delta(z - z') \qquad \text{(A31)}$$

On intègre ensuite sur z entre z'_- et z'_+. Sachant que l'intégrale sur z entre z'_- et z'_+ de la fonction de Dirac est égale à 1 on obtient :

$$\int_{z'_-}^{z'_+} L_z[P(\lambda,r',z,z')] = -1 \qquad \text{(A32)}$$

Comme la fonction de Green est continue sur z, il s'ensuit de (A32) :

$$\left.\frac{\partial P(\lambda,r',z,z')}{\partial z}\right|_{z'^+} - \left.\frac{\partial P(\lambda,r',z,z')}{\partial z}\right|_{z'^-} = -1 \qquad \text{(A33)}$$

On introduit ensuite (A29a) et (A29b) dans (A33) et on trouve :

$$K = \frac{-1}{g_1'(z')g_2(z') - g_1(z')g_2'(z')} \qquad \text{(A34)}$$

Il faut maintenant déterminer g_1 et g_2. Celles-ci sont solutions des équations différentielles ordinaires homogènes A30 a et b. Posons :

$$g_{1,2}(z) = c_1 e^{-\gamma z} + c_2 e^{+\gamma z} \qquad \text{(A35)}$$

Les constantes c_1 et c_2 peuvent être trouvées à l'aide des conditions aux limites (A19 a) et (A19 b) auxquelles est appliquée préalablement une transformation de Hankel. On a finalement pour la fonction de Green $P(\lambda,r',z,z')$:

$$P(\lambda,r',z,z') = g_1(z')\ g_2(z) / n \qquad \text{pour } z' > z \qquad \text{(A36 a)}$$

$$P(\lambda,r',z,z') = g_1(z)\ g_2(z') / n \qquad \text{pour } z' < z \qquad \text{(A36 b)}$$

pour g_1, g_2 et n voir annexe 2

Sachant que $P(\lambda,r',z,z') = g(\lambda,r',z,z')/J_0\ (\lambda r')$ et en appliquant la formule d'inversion de la transformation de Hankel, on obtient la fonction de Green recherchée :

$$G(r,r',z,z') = \int_0^\infty g(\lambda,r',z,z')\lambda J_0(\lambda r) d\lambda \qquad \text{(A37)}$$

Puis on introduit $G(r,r',z,z')$ dans (A20), (A14) en utilisant (A15) à (A17). Il s'ensuit pour un faisceau incident avec un profil radial de Gauss :

$$U_d(r,z) = \int_0^\infty \frac{J_0(\lambda r)}{\gamma} \lambda d\lambda \left[\frac{C_1 \cdot B(z)}{4\pi h} + \frac{C_0 \cdot A(z)}{2} \right] \int_0^\infty J_0(\lambda r') \exp\left(-\frac{r'^2}{W^2} \right) r' dr' \tag{A38}$$

$$U_d(r,z) = \int_0^\infty \frac{J_0(\lambda r)}{\gamma} \lambda d\lambda \left[\frac{C_1 \cdot B(z)}{4\pi h} + \frac{C_0 \cdot A(z)}{2} \right] \frac{W^2}{2} \exp\left(-\frac{W^2\lambda^2}{4} \right) \tag{A39}$$

où W : rayon du faisceau

pour C_0, C_1, $A(z)$ et $B(z)$ voir annexe 2

Remarque : Nous avons changé r', z' en r, z pour utiliser la même notation que dans [5].

Pour un faisceau cylindrique, (flux lumineux uniforme et non gaussien sur la section du cylindre) on obtient au lieu de (A39) :

$$U_d(r,z) = \int_0^\infty \frac{J_0(\lambda r)}{\gamma} \lambda\, d\lambda \left[\frac{C_1 \cdot B(z)}{4\pi h} + \frac{C_0 \cdot A(z)}{2} \right] \int_0^W J_0(\lambda r') r' dr' \tag{A40}$$

Pour la deuxième intégrale dans (A40), on obtient en substituant $\lambda r'$ par u :

$$\int_0^W J_0(\lambda r') r' dr' = \frac{1}{\lambda^2} \int_0^{W\lambda} J_0(u)\, u\, du = \frac{-1}{\lambda^2} u J_0'(u) \Big|_0^{W\lambda} = \frac{W}{\lambda} J_1(W\lambda) \tag{A41}$$

et en introduisant (A41) dans (A40) :

$$U_d(r,z) = \int_0^\infty \frac{J_0(\lambda r)}{\gamma} \lambda\, d\lambda \left[\frac{C_1 \cdot B(z)}{4\pi h} + \frac{C_0 \cdot A(z)}{2} \right] \frac{W}{\lambda} J_1(W\lambda) \tag{A42}$$

Ayant une solution pour $U_d(r,z)$, on peut trouver une relation pour le flux lumineux $\vec{F}_d^{\,\omega}(\vec{r})$ dans un certain angle solide ω en appliquant (1.1) et (1.26) :

$$\vec{F}_d^{\,\omega}(r,0) = \int_{(\omega)} \left[U_d(\vec{r}) + \frac{3}{4\pi} \vec{F}_d(r,0) \vec{s} \right] \vec{s}\, d\omega \tag{A43}$$

d'où :

$$\begin{aligned} F_{dz}^{\omega}(r) &= \left[\int_{(\omega)} \left[U_d(\vec{r}) + \frac{3}{4\pi} \vec{F}_d(r) \vec{s} \right] \vec{s}\, d\omega \right] \cdot \vec{z} \\ &= \int_{(\omega)} \left[U_d(\vec{r}) + \frac{3}{4\pi} \vec{F}_d(r) \vec{s} \right] s_z\, d\omega \\ &= \int_{(\omega)} \left[U_d(\vec{r}) + \frac{3}{4\pi} F_{dz}(r) s_z \right] s_z\, d\omega \end{aligned} \tag{A44}$$

avec $s_Z = \cos\theta$;

$d\omega = -2\pi d(\cos\theta)$ (voir aussi figure A2) :

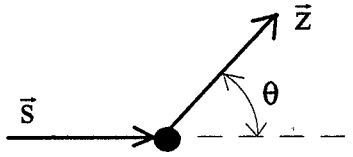


Figure A2 : angle θ

Pour $z = d$ (et $z = 0$; voir figure A1) on peut appliquer la condition à la limite (1.30) et on obtient :

$$F_{dz}^{\omega}(r) = 2\pi U_d(r) \int_{(\omega)} \left[1 + \frac{3}{2}\cos\theta\right] \cos\theta \, d(\cos\theta) \qquad \text{(A45)}$$

Examinons maintenant le flux qui peut être recueilli par un capteur quelconque. L'angle limite à l'intérieur duquel un rayon doit être contenu pour qu'il puisse être reçu par le capteur est l'angle d'acceptance 2Ω du capteur. On obtient alors pour le flux contenu dans l'angle d'acceptance :

$$F_{dz}(r) \approx 2\pi U_d(r) \int_0^{\Omega} \frac{5}{2}\theta d\theta \approx \frac{5}{2}\pi U_d(r)\Omega^2 \qquad \text{(A46)}$$

Le flux total transmis à $z = d$, est la somme du flux diffusé et du flux incident réduit :

$$F(r) = \frac{5}{2}\pi U_d(r)\Omega^2 + F_0(r)e^{-N\sigma_{ext}d} \qquad \text{pour } z = d \qquad \text{(A47)}$$

Annexe 2 : Grandeurs utilisées dans l'approximation de diffusion

Les grandeurs utilisées sont :

$$\alpha = N\sigma_{ext}$$

$$W_0 = \sigma_{sca} / \sigma_{ext}$$

$$q = \sqrt{3(1-W_0)(1-W_0\overline{\mu})\alpha^2}$$

$$h = 2/\left[3(1-W_0\overline{\mu})\alpha\right]$$

$$Q_0 = C_0 \exp(-\alpha z)\exp(-r^2/W^2)I_0 = C_0 \exp(-\alpha z)F_0$$

$$Q_1 = C_1 \exp(-\alpha z)\exp(-r^2/W^2)I_0 = C_1 \exp(-\alpha z)F_0$$

$$C_0 = \frac{3}{4\pi}W_0(1-W_0\overline{\mu}+\overline{\mu})\alpha^2$$

$$C_1 = \frac{W_0\overline{\mu}}{(1-W_0\overline{\mu})}$$

$$g_1(z) = (hg-1)\exp(-gd+gz) + (hg+1)\exp(gd-gz)$$

$$g_2(z) = (hg+1)\exp(gz) + (hg-1)\exp(-gz)$$

$$n = 2g\left[(hg+1)^2\exp(gd) + (hg-1)^2\exp(-gd)\right]$$

$$\gamma = g$$

$$g = \sqrt{\lambda^2+q^2}$$

$$A(z) = \frac{1}{g-\alpha}\left[\exp(-\alpha z)-\exp(-gz)\right] - \frac{1}{g+\alpha}\left[\exp(gz-gd-\alpha d)-\exp(-\alpha z)\right]$$
$$-\frac{g_{11}}{g+\alpha}\left[\exp(-gz-gd-\alpha d)-\exp(-gz)\right] + \frac{g_{12}}{g-\alpha}\left[\exp(-gz+gd-\alpha d)-\exp(-gz)\right]$$
$$+\frac{g_{21}}{g-\alpha}\left[\exp(gz+gd-\alpha d)-\exp(gz)\right] - \frac{g_{22}}{g+\alpha}\left[\exp(gz-gd-\alpha d)-\exp(gz)\right]$$

$$B(z) = \exp(gz-gd-\alpha d) - \exp(-gz) + g_{11}\left[\exp(-gz-gd-\alpha d)-\exp(-gz)\right]$$
$$+ g_{12}\left[\exp(-gz+gd-\alpha d)-\exp(-gz)\right] + g_{21}\left[\exp(gz+gd-\alpha d)-\exp(gz)\right]$$
$$+ g_{22}\left[\exp(gz-gd-\alpha d)-\exp(gz)\right]$$

$$g_{11} = (h^2g^2-1)\exp(gd)/n'$$

$$g_{12} = (hg-1)^2\exp(-gd)/n'$$

$$g_{21} = (h^2g^2-1)\exp(-gd)/n'$$

$$g_{22} = (hg-1)^2\exp(-gd)/n'$$

$$n' = (hg+1)^2\exp(gd) - (hg-1)^2\exp(-gd)$$

Remarques :

- dans [5] il manque I_0 dans les expressions de Q_0 et Q_1
- dans [5] le quatrième terme exponentiel dans $A(z)$ est faux
- les notations dans [5] sont : $\Delta = n$; $\Delta' = n'$

Abstract

Particle size analysis of concentrated fine particle suspensions by light backscattering measurements

Application to the study of aggregation of a titanium dioxide suspension in a stirred vessel

In the first part of this work, the development of a particle sizing probe exploiting light backscattering is shown. Measurements of the backscattered light intensity covering a large range of particle diameters (0,2 µm to 56 µm), relative refraction indices m (1,09 to 1,94) and solids volume fraction Φ (10^{-6} to 0,5) have been carried out.
Experimental results are compared to three different theories: the single backscattering theory describes backscattering in dilute suspensions, the diffusion approximation of the radiative transfer theory can be applied to concentrated suspensions and the statistical Monte Carlo method to all suspensions. It is demonstrated that the backscatter probe allows to determine a mean particle diameter in concentrated suspensions if Φ and m are known. The measuring range is about 0,03 µm to 10 µm for the particle diameter and depends on Φ and m.

The second part of this work is devoted to the improvement of knowledge about fine particles agglomeration in turbulent flow. To this aim, aggregation kinetics are investigated over a large range of volume fractions ($2 \cdot 10^{-6}$ to $5 \cdot 10^{-3}$) in a stirred vessel. Two different *in situ* particle sizing methods are used: turbidimetry and light backscattering.
Analysis of experimental data showed that growth of aggregates in the stirred vessel is limited by shear : aggregation proceeds until a stationary state is reached that corresponds to an aggregate size limit. The proposed model for the aggregation - fragmentation process permits to quantify the influence of the volume fraction and the shear rate on aggregation kinetics and aggregate structure.

Key words: backscattering, turbidimetry, particle size analysis, aggregation, fragmentation, stirred vessel, titanium dioxide.

Résumé

Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière

Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée

La première partie de ce travail est consacrée au développement d'un capteur granulométrique exploitant la rétrodiffusion de la lumière. L'intensité de la lumière rétrodiffusée est mesurée sur une large gamme de diamètre de particules (0,2 µm à 56 µm), indice de réfraction relatif m (1,09 à 1,94) et fraction volumique de solide Φ (10^{-6} à 0,5).
Les résultats expérimentaux sont comparés à trois approches théoriques : la méthode de rétrodiffusion simple qui décrit la rétrodiffusion dans des suspensions peu chargées, l'approximation de diffusion de la théorie du transfert radiatif qui est applicable pour des suspensions chargées et la méthode statistique de Monte Carlo qui peut être utilisée sur toute la gamme de fraction volumique. Il est démontré que le capteur de rétrodiffusion permet de déterminer - quand Φ et m sont connus - le diamètre moyen des particules en suspension chargée. L'étendue de la gamme de mesure est d'environ 0,03 µm à 10 µm pour les diamètres et dépend de Φ et m.

L'objectif de la deuxième partie est l'obtention d'une meilleure connaissance de l'agglomération de particules fines dans un écoulement turbulent. Dans ce but, la cinétique de l'agglomération est examinée sur une large gamme de Φ ($2 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-3}$) dans une cuve agitée. Deux méthodes granulométriques in situ sont utilisées : la turbidimétrie et la rétrodiffusion.
L'étude expérimentale montre que la croissance des agglomérats en cuve agitée est limitée par l'effet du cisaillement hydrodynamique : l'agglomération se poursuit au cours du temps jusqu'à atteindre un état stationnaire auquel correspond une taille limite d'agglomérat. Un modèle d'agglomération - fragmentation est présenté. Il permet de quantifier l'influence de la vitesse de cisaillement et de Φ sur la cinétique de l'agglomération et la morphologie des agglomérats.

Mots-clés : rétrodiffusion, turbidimétrie, granulométrie, agglomération, fragmentation, cuve agitée, dioxyde de titane.