



Développement d'un système de caractérisation hyperfréquence de la stabilité de solutions colloïdales fortement absorbantes

Marie Deburghgraeve

► To cite this version:

Marie Deburghgraeve. Développement d'un système de caractérisation hyperfréquence de la stabilité de solutions colloïdales fortement absorbantes. Energie électrique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30364 . tel-04213443

HAL Id: tel-04213443

<https://theses.hal.science/tel-04213443>

Submitted on 21 Sep 2023

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Si vous êtes en cotutelle internationale, remplissez ce champs en notant : Cotutelle internationale avec "nom de l'établissement", sinon effacer ce texte pour qu'il n'apparaisse pas à l'impression

Présentée et soutenue par :

DEBURGHGRAEVE Marie

le mardi 17 mai 2016

Titre :

Développement d'un système de caractérisation hyperfréquence de la stabilité
de solutions colloïdales fortement absorbantes

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Composants et Systèmes de gestion de l'Énergie

Unité de recherche :

LAAS - CNRs

Directeur/trice(s) de Thèse :

DUBUC David

GRENIER Katia

Jury :

SCHMITT Véronique, Rapporteur, Directrice de Recherche au CRPP

PEYRADE David, Rapporteur, Directeur de Recherche au LTM-CEA-LETI

TARIS Thierry, Président de jury, Professeur à l'IMS

Développement d'un système hyperfréquence de caractérisation de solutions colloïdales fortement absorbantes

L'analyse de la stabilité de formulations est primordiale dans de multiples secteurs industriels : pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire... Il existe donc de nombreuses techniques permettant de caractériser la stabilité de solutions colloïdales. Les méthodes les plus communément utilisées reposent sur l'analyse par diffraction de la lumière, comme le Turbiscan, développé par la société Formulacion, qui est un instrument de référence dans ce domaine. Cependant, de par leur principe de mesure, ces techniques ne sont pas suffisamment sensibles pour l'analyse d'échantillons fortement absorbants. Les autres méthodes existantes – l'analyse par ultrasons, par rayons X... - sont quant à elles complexes, requièrent la connaissance de propriétés difficilement accessibles, voire sont insensibles de par leur principe physique aux produits à base de noir de carbone, qui constituent la majeure partie du marché des produits dits noirs.

Il existe donc un besoin concernant une méthode de mesure simple et non-intrusive qui permette d'étudier la stabilité de dispersions fortement absorbantes.

Nous présentons dans ce manuscrit une nouvelle méthode de caractérisation, basée sur l'interaction entre les ondes électromagnétiques hyperfréquences et la dispersion fluide à l'étude.

Dans un premier temps, une modélisation des capteurs ainsi que de l'interaction entre ondes hyperfréquences et liquide est présentée, afin de comprendre les mécanismes de fonctionnement du système développé et d'en optimiser la sensibilité.

Par la suite, nous avons corroboré les résultats de modélisation par des simulations hyperfréquences démontrant la sensibilité de la technique à une variation de permittivité effective du liquide, et par extension à une variation de fraction volumique. Forts de ces résultats, l'intégration du système de mesure complet comportant quatre capteurs a été réalisée puis le fonctionnement de la technique a été validé par mesures de solutions colloïdales modèles.

Enfin, le système de mesure a été testé sur diverses dispersions plus complexes, permettant ainsi de valider la capacité de la technique hyperfréquence à caractériser la stabilité des solutions colloïdales, et par extension la stabilité de solutions colloïdales fortement absorbantes.

Table des matières

Chapitre I

Etat de l'art du projet et motivation des travaux de thèse

Table des matières

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Contexte..... | 14 |
| 1.1.1 | Problématique de la stabilité des solutions colloïdales..... | 15 |
| 1.1.2 | Méthodes standard pour caractériser la stabilité de solutions colloïdales..... | 20 |
| 1.1.3 | Utilisation du Turbiscan™ pour la mesure de stabilité [14] | 25 |
| 1.2 | Techniques existantes de mesure de la stabilité de produits noirs | 28 |
| 1.2.1 | Améliorations de la technique MLS | 28 |
| 1.2.2 | Les techniques de mesure basées sur l'acoustique | 29 |
| 1.2.3 | La technique micromécanique (Resonant Mass Measurement) | 31 |
| 1.2.4 | La spectroscopie à rayons X..... | 32 |
| 1.2.5 | La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire..... | 34 |
| 1.2.6 | Tableau comparatif | 35 |
| 1.3 | Dispositifs hyperfréquences pour l'analyse de liquides | 36 |
| 1.3.1 | Théorie de la spectroscopie diélectrique..... | 37 |
| 1.3.2 | Le câble coaxial | 42 |
| 1.3.3 | Le guide d'onde..... | 45 |
| 1.3.4 | Tableau comparatif | 47 |
| 1.4 | Conclusion et objectifs du travail de thèse | 48 |
| | Table des figures | 49 |
| | Table des tableaux | 50 |

Chapitre II

Présentation des dispositifs de mesure

Table des matières

Table des notations.....54

2.1 Introduction55

2.2 Etude du capteur de fond de fiole56

2.2.1 Modélisation du capteur..... 57

2.2.2 Validation du modèle par simulation électromagnétique..... 65

2.2.3 Optimisation 70

2.3 Etude des capteurs de bord76

2.3.1 Modélisation du capteur..... 76

2.3.2 Validation du modèle par simulation électromagnétique..... 83

2.3.3 Optimisation 87

2.4 Conclusion.....93

Table des figures94

Table des tableaux.....95

Chapitre III

Système d'analyse hyperfréquence de déstabilisation

Table des matières

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.1 | Introduction | 99 |
| 3.2 | Intégration du démonstrateur | 100 |
| 3.2.1 | Partie matérielle | 100 |
| 3.2.2 | Partie logicielle | 103 |
| 3.2.3 | Intégration | 107 |
| 3.3 | Développement du logiciel | 109 |
| 3.3.1 | Fonction Acquisition | 109 |
| 3.3.2 | Fonction Configuration | 111 |
| 3.3.3 | Fonction Analyse | 112 |
| 3.3.4 | Fonctionnement global | 114 |
| 3.4 | Validation du démonstrateur..... | 115 |
| 3.4.1 | Validation du principe de mesure..... | 115 |
| 3.4.2 | Validation du capteur fond de fiole | 119 |
| 3.4.3 | Validation du capteur bord de fiole | 125 |
| 3.4.4 | Répétabilité des mesures hyperfréquences | 127 |
| 3.5 | Conclusion | 129 |
| | Table des figures | 130 |
| | Table des tableaux | 131 |

Chapitre IV

Application de la technique hyperfréquence à l'analyse de solutions colloïdales complexes

Table des matières

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Introduction..... | 136 |
| 4.2 | Déstabilisation de solutions fortement concentrées..... | 137 |
| 4.2.1 | Résultats du capteur en fond de fiole | 137 |
| 4.2.2 | Comparaison avec le Turbiscan | 138 |
| 4.2.3 | Résultats des capteurs en bord de fiole | 141 |
| 4.3 | Caractérisation de produits fortement diffusants..... | 142 |
| 4.3.1 | Analyse par le Turbiscan de la stabilité de solutions diffusantes..... | 142 |
| 4.3.2 | Analyse par le système hyperfréquence de la stabilité de solutions diffusantes | 145 |
| 4.4 | Etude de produits fortement absorbants..... | 147 |
| 4.4.1 | Analyse de solutions de noirs de carbone avec le Turbiscan | 147 |
| 4.4.2 | Analyse de solutions de noirs de carbone avec le système hyperfréquence..... | 148 |
| 4.5 | Stabilité de solutions industrielles..... | 149 |
| 4.5.1 | Analyse de la sédimentation des encres | 149 |
| 4.5.2 | Analyse complémentaire avec les capteurs en bord de fiole..... | 150 |
| 4.6 | Etude de l'impact de la phase continue | 152 |
| 4.6.1 | Caractérisation par Turbiscan de l'impact du NaCl sur la stabilité d'une suspension | 152 |
| 4.6.2 | Analyse de l'impact du NaCl sur les mesures hyperfréquence | 154 |
| 4.7 | Conclusion | 157 |
| | Table des figures | 158 |

| | |
|--------------------------|-----|
| Table des tableaux | 159 |
|--------------------------|-----|

| | |
|---------------------------|-----|
| Conclusion générale | 161 |
|---------------------------|-----|

| | |
|---------------------|-----|
| Bibliographie | 165 |
|---------------------|-----|

Chapitre I

Etat de l'art du projet et motivation des travaux de thèse

Chapitre I

Etat de l'art du projet et motivation des travaux de thèse

Table des matières

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Contexte..... | 14 |
| 1.1.1 | Problématique de la stabilité des solutions colloïdales..... | 15 |
| 1.1.2 | Méthodes standard pour caractériser la stabilité de solutions colloïdales..... | 20 |
| 1.1.3 | Utilisation du Turbiscan TM pour la mesure de stabilité [14] | 25 |
| 1.2 | Techniques existantes de mesure de la stabilité de produits noirs..... | 28 |
| 1.2.1 | Améliorations de la technique MLS..... | 28 |
| 1.2.2 | Les techniques de mesure basées sur l'acoustique | 29 |
| 1.2.3 | La technique micromécanique (Resonant Mass Measurement)..... | 31 |
| 1.2.4 | La spectroscopie à rayons X..... | 32 |
| 1.2.5 | La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire..... | 34 |
| 1.2.6 | Tableau comparatif | 35 |
| 1.3 | Dispositifs hyperfréquences pour l'analyse de liquides..... | 36 |
| 1.3.1 | Théorie de la spectroscopie diélectrique..... | 37 |
| 1.3.2 | Le câble coaxial | 42 |
| 1.3.3 | Le guide d'onde..... | 45 |
| 1.3.4 | Tableau comparatif..... | 47 |
| 1.4 | Conclusion et objectifs du travail de thèse..... | 48 |
| | Table des figures..... | 49 |
| | Table des tableaux..... | 50 |

1.1 Contexte

L'analyse de la stabilité de formulations est primordiale dans de nombreuses industries, telles que la cosmétique, la pharmacie, l'agroalimentaire, le pétrole, les encres...

Il s'agit, pour ces industriels, de définir et de mesurer les paramètres permettant d'évaluer la tenue dans le temps de leurs produits. Dans ce but, de nombreux instruments ont été développés, permettant d'évaluer ce critère. La majorité de ces appareils, dont le fonctionnement est décrit dans la suite de ce document, est basée sur le principe de la dispersion de la lumière.

Cependant, il existe une problématique concernant la caractérisation de solutions fortement absorbantes, par exemple des solutions de couleur noire, qui ne peuvent être analysées par la dispersion de la lumière. Des techniques alternatives ont donc été développées et seront présentées dans ce manuscrit. A l'heure actuelle, ces techniques de mesure n'ont pas apporté satisfaction, pour diverses raisons, telles que la complexité de mise en œuvre, l'intrusivité de la méthode... Il existe donc un besoin concernant une méthode de caractérisation de solutions colloïdales fortement absorbantes, non intrusive et simple d'utilisation, à laquelle ces travaux de thèse tentent d'apporter une réponse, par l'utilisation de capteurs hyperfréquences.

Développées initialement pour caractériser des matériaux solides servant à la conception de substrats ou de résonateurs diélectriques, les techniques de mesure des propriétés diélectriques de matériaux ont ensuite été étendues à la caractérisation de liquides. Ce sont maintenant des méthodes de caractérisation de liquides reconnues et fréquemment utilisées. Ces méthodes de mesure présentent de nombreux atouts, comme le fait d'être large-bande, non-invasive et non-destructive, ce qui présente un avantage important pour l'application que nous visons.

Ainsi, nous débuterons ce manuscrit en donnant une rapide définition de la stabilité d'une solution colloïdale ainsi que des paramètres d'intérêt pour notre mesure, puis nous présenterons différentes méthodes de mesure de la stabilité de ces solutions. Enfin, nous nous intéresserons aux méthodes de caractérisation d'un liquide hétérogène par les ondes hyperfréquences afin d'introduire la méthode de mesure développée lors de ces travaux de thèse.

1.1.1 Problématique de la stabilité des solutions colloïdales

Une solution colloïdale est une suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases distinctes. Les différents types de solutions colloïdales connus sont regroupés dans le tableau 1.

| Milieu/Phase | | Phase dispersée | | |
|-----------------------------|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | Gaz | Liquide | Solide |
| <u>Milieu de dispersion</u> | Gaz | x | <u>Aérosol liquide</u> Ex : spray | <u>Aérosol solide</u> Ex : fumée |
| | Liquide | <u>Mousse</u> Ex : mousse à raser | <u>Emulsion</u> Ex : lait | <u>Solution</u> Ex : encres |
| | Solide | <u>Mousse solide</u> Ex : aérogel | <u>Gel</u> Ex : gélatine | <u>Solution solide</u> Ex : glace |

Tableau 1: Les différents types de solutions colloïdales [1]

Une solution colloïdale peut être thermodynamiquement stable, c'est-à-dire qu'elle n'évolue pas dans le temps si les paramètres thermodynamiques sont stables (pression, température...). Cependant, la plupart des colloïdes sont en fait métastables, c'est-à-dire qu'ils finissent par se déstabiliser, au bout d'un temps plus ou moins long. On considère plusieurs phénomènes de déstabilisation listés et illustrés à la figure 1.

- Sédimentation
- Crémage
- Inversion de phase
- Coalescence
- Agglomération
- Mûrissement d'Oswald

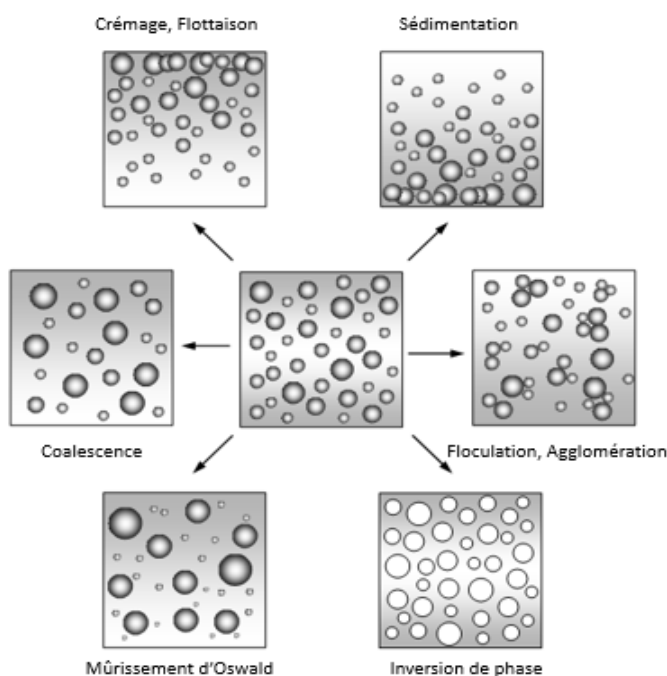


Figure 1 : Les principaux phénomènes de déstabilisation d'une dispersion liquide-liquide ou liquide-solide [2]

Le processus de déstabilisation d'une solution colloïdale peut avoir deux causes :

➤ Les interactions entre les particules (Coalescence, Agglomération, Mûrissement d'Oswald)

Les interactions entre les particules sont décrites par la théorie DLVO, pour Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, qui présente un bilan des forces qui s'appliquent sur deux particules chargées, séparées par un liquide [3].

En résumé, deux types de forces s'appliquent sur un système à deux particules en suspension dans un liquide :

- Le potentiel attractif (V_A), dû aux forces de van der Waals [4] qui peut s'exprimer:

$$V_A = -\frac{A}{6} \cdot \left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2-4}{s^2} \right) \right) \quad (1)$$

$$s = \frac{2a + h}{a} \quad (2)$$

Avec

- A : la constante de Hamaker (J).
- a : le rayon de la particule (m).
- h : la distance entre les particules (m).

- Le potentiel répulsif (V_R), dû à la double couche électronique qui peut s'exprimer [5]:

$$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \Psi_0 \cdot \ln(1 + \exp(-\kappa h)) \quad (3)$$

Avec

- ϵ : la permittivité diélectrique du liquide.
- ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide.
- a : le rayon des particules (m).
- Ψ_0 : le potentiel électrique de surface ($V \cdot m^{-1}$).
- h : la distance entre les particules (m).
- κ : la longueur de Debye, ou épaisseur de double couche, qui est :

$$\kappa = \left(\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Avec

- N_A : le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- e : la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19} J$).
- I : la force ionique de la solution.
- T : la température absolue (K).
- k_B : la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$).

Le potentiel total s'appliquant sur deux particules en solution séparées d'une distance h est alors :

$$V_{tot}(h) = V_A(h) + V_R(h)$$

(5)

La stabilité de la suspension est donc représentée par ce potentiel V_{tot} qui dépend :

- de l'intensité du potentiel attractif,
- de l'intensité du potentiel répulsif,
- de la distance inter-particulaire.

La figure 2 est une représentation schématique du potentiel total s'appliquant sur deux particules sphériques distantes de h , en fonction de la distance les séparant.

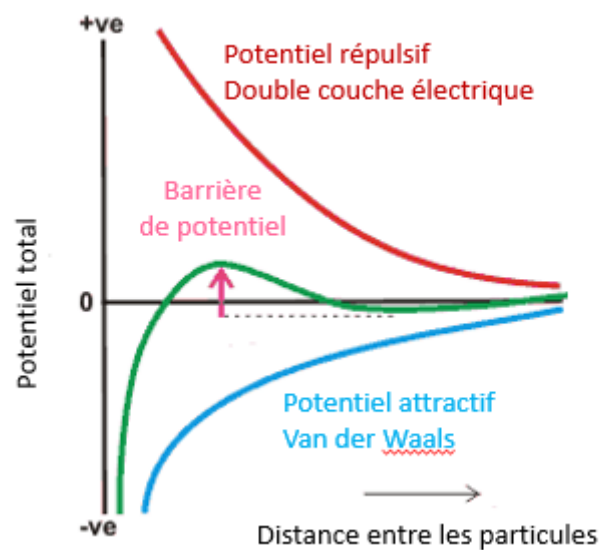


Figure 2 : Schéma des forces d'attraction et de répulsion s'appliquant sur deux particules sphériques séparées d'une distance h [6]

Le potentiel total présente ainsi deux minima, où le potentiel attractif est dominant :

- Un premier minimum, aux faibles distances, où des agrégats forts se forment.
- Un deuxième minimum, aux grandes distances, où des agrégats plus faibles se forment.

Ces deux minima sont séparés par une barrière de potentiel, dont l'intensité dépend de la taille des particules, de la force ionique et du potentiel de surface. Plus le potentiel répulsif sera grand, plus la barrière de potentiel sera élevée et donc plus la solution sera stable.

Il s'agit alors pour le formulateur de maximiser le potentiel répulsif afin de stabiliser la solution en modifiant les paramètres sus-cités.

➤ Les interactions entre la phase dispersée et la phase continue (Crémage, Sédimentation)

Les interactions entre la phase dispersée et la phase continue sont principalement régies par la loi de Stokes. La vitesse de sédimentation d'une particule isolée dans un fluide est :

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{9\eta} \quad (6)$$

- v : la vitesse de sédimentation (m.s^{-1})
- r : le rayon de la particule (m)
- g : la pesanteur (m.s^{-2})
- η : la viscosité du fluide (Pa.s)
- ρ_p : la masse volumique de la particule (kg.m^{-3})
- ρ_f : la masse volumique du fluide

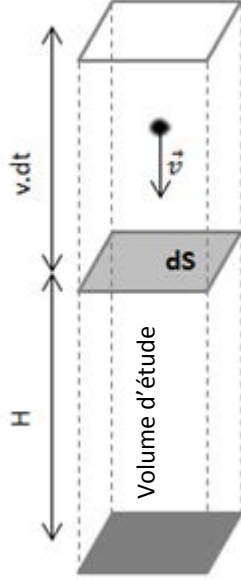
Pour calculer la vitesse de sédimentation d'une particule dans une solution concentrée, il est possible d'utiliser l'équation suivante [8], dérivée de l'équation de Stokes:

$$v = \frac{d^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{18 \cdot \eta} \cdot \frac{1 - \Phi_v}{1 + \frac{4,6 \cdot \Phi_v}{(1 - \Phi_v)^3}} \quad (7)$$

Avec Φ_v , la fraction volumique

Le phénomène de migration des particules va donc généré une variation de la fraction volumique au sein de la solution.

Afin d'estimer la variation de fraction volumique dans un volume (on considère ici un phénomène de sédimentation en fond de fiole), on utilise un modèle simplifié [7]. On note H la hauteur du volume d'étude. On cherche à évaluer le nombre de particules traversant la limite supérieure de ce volume, de surface dS , au cours du temps :



$$dN = C_0 \cdot v \cdot dt \cdot dS \quad (8)$$

Avec C_0 la concentration initiale en particules.

Au bout d'un certain temps, le nombre de particules ayant atteint le volume est :

$$N = C_0 \cdot v \cdot t \cdot S \quad (9)$$

La concentration dans le volume d'étude est donc la somme de la concentration initiale C_0 et de la concentration en particules ayant traversé la surface dS dans le volume $H.S$:

$$C(t) = C_0 + \frac{N(t)}{H.S} = C_0 \left(1 + \frac{N(t)}{C_0.H.S} \right) = C_0 \left(1 + \frac{v.t}{H} \right) \quad (10)$$

Cette expression illustre le phénomène en début de sédimentation, qui semble linéaire avec une pente :

$$\frac{d(C(t))}{dt} = C_0 \cdot \frac{v}{H} \quad (11)$$

Figure 3 : Schéma du volume sondé par le capteur HF

En combinant les équations (7) et (11), on obtient la relation qui décrit la variation de fraction volumique dans un volume en fonction des caractéristiques de la dispersion :

$$\frac{d\Phi_v}{dt} = \frac{\Phi_0}{H} \cdot \frac{d^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{18 \cdot v} \cdot \frac{1 - \Phi_0}{1 + \frac{4,6 \cdot \Phi_0}{(1 - \Phi_0)^3}} \quad (12)$$

Ainsi, la caractérisation de la stabilité d'un échantillon peut correspondre à la mesure de la variation de la fraction volumique en certains points de l'échantillon, à la mesure de la variation de taille des particules ou encore une méthode combinant ces deux mesures, comme nous allons le présenter par la suite.

1.1.2 Méthodes standard pour caractériser la stabilité de solutions colloïdales

La méthode de mesure la plus couramment utilisée pour caractériser la stabilité d'une solution colloïdale est l'étude de la dispersion de la lumière par cette solution. La dispersion de la lumière est une modification de la propagation de la lumière à l'interface entre deux milieux dont les propriétés optiques diffèrent. Par exemple, les interactions possibles d'un faisceau lumineux avec une particule isolée sont illustrées figure 4.

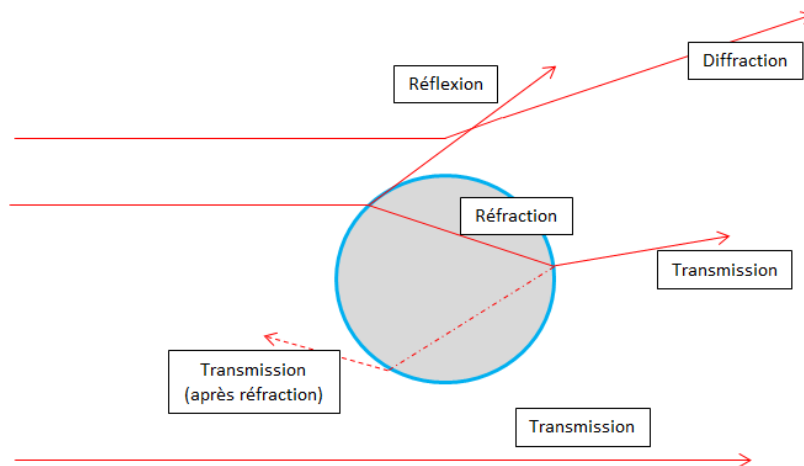


Figure 4 : Interactions entre un faisceau lumineux et une particule isolée

Les deux types de mesures les plus répandus utilisant la diffusion de la lumière sont les suivants :

- Les techniques de mesure « statiques », qui s'appuient sur la théorie de Mie [9] :
 - Static Light Scattering,
 - Multiple Static Light Scattering.
- La technique de mesure « dynamique », qui s'appuie sur la théorie de Stokes-Einstein [10] :
 - Dynamic Light Scattering.

Ces techniques seront présentées dans les paragraphes suivants.

Static Light Scattering (SLS)

La technologie SLS permet de mesurer le rayon de particules en solution ; il est ainsi possible de suivre l'évolution de la taille des particules et donc avoir une indication sur la stabilité du système [11].

Théorie

La technique de mesure SLS s'appuie sur la théorie de Mie. La théorie de Mie concerne la diffraction de la lumière par des particules sphériques dont le diamètre est plus grand que la longueur d'onde. D'après la théorie de Mie, l'intensité de la lumière diffusée par une particule isolée est fonction de la longueur d'onde λ , du diamètre de la particule d , de l'indice de réfraction n de la particule et de la phase continue dans laquelle se trouve la particule

Principe de mesure

L'échantillon est éclairé par un faisceau cohérent monochromatique, et un détecteur est placé en sortie de l'échantillon. Le détecteur se déplace autour de l'échantillon d'un angle θ . L'intensité lumineuse diffusée par la solution est alors mesurée pour chaque θ . On obtient ainsi le profil de l'intensité en fonction de l'angle de diffusion θ qui permet ensuite de remonter au rayon des particules

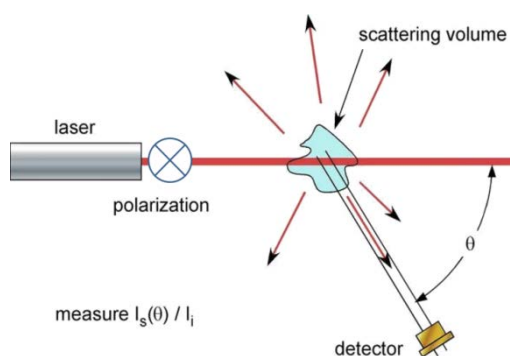


Figure 5 : Exemple de montage d'un appareil de mesure SLS

Cette technique est couramment utilisée car elle est simple d'utilisation et permet de mesurer une large gamme de rayons de particules. On obtient avec cette méthode de mesure la distribution de taille de particules dans l'échantillon étudié.

Cependant, cette technique nécessite de travailler à très faible fraction volumique. En général, il faut diluer l'échantillon ; la mesure ne se fait alors plus dans des conditions normales d'utilisation de la solution colloïdale. Enfin, de par l'utilisation d'un faisceau lumineux, cette technique est inefficace pour caractériser les solutions fortement absorbantes ou diffusantes.

Multiple Static Light Scattering

Théorie

La diffusion multiple de la lumière consiste à envoyer des photons dans l'échantillon, qui, après avoir été diffusés de multiples fois par les particules de la dispersion, sortent de l'échantillon et sont détectés. Cette mesure fonctionne en transmission, pour l'analyse d'échantillons non opaques, et en rétrodiffusion, pour l'analyse d'échantillons plus opaques. Dans les deux cas, le signal, transmis ou réfléchi, est proportionnel à la taille des particules et à la fraction volumique de l'échantillon.

Principe de mesure

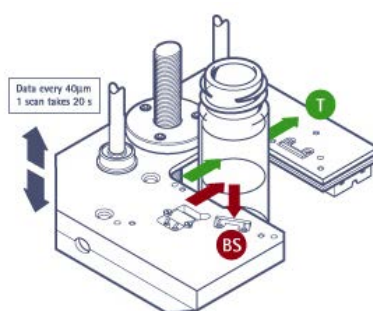


Figure 6 : Exemple de montage d'un appareil de mesure MLS (Turbiscan™, fabriqué par Formulaction)

On éclaire la solution avec un faisceau cohérent monochromatique et on place :

- un détecteur en face du faisceau incident pour mesurer le flux transmis par l'échantillon,
- un détecteur à un angle de 135° par rapport au faisceau incident, afin de mesurer le faisceau rétrodiffusé.

Cette méthode d'analyse est la plus utilisée. Elle est en effet simple d'utilisation et permet d'analyser la stabilité d'un échantillon en conditions normales d'utilisation, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite pas de dilution. Cette technologie permet également de mesurer une variation de taille des particules dans la solution, mais seulement une taille moyenne de particules ; on n'obtient pas la distribution des tailles de particules dans l'échantillon.

La limitation de cette technologie, et de l'ensemble des technologies optiques, est qu'elle ne permet pas d'analyser des échantillons optiquement absorbants ou des échantillons très fortement diffusants.

C'est cette technique de mesure qui est mise en œuvre par le Turbiscan™ fabriqué par Formulaction. Le paragraphe 1.1.3 décrira plus en détails cet appareil de mesure.

Dynamic light scattering (DLS ou Photon Correlation Spectroscopy ou Quasi-Elastic Light Scattering)

La technologie DLS permet de mesurer le rayon hydrodynamique de particules en solution. Le rayon hydrodynamique est le rayon d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule considérée.

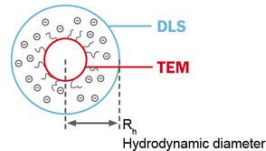


Figure 7 : Représentation du rayon hydrodynamique

Théorie

Les particules en solution sont soumises au mouvement brownien dû à l'agitation thermique. On éclaire la solution avec un faisceau monochromatique cohérent ; le mouvement des particules se traduit par des fluctuations temporelles de l'intensité. En mesurant l'intensité lumineuse diffusée par l'échantillon, il est possible, par un traitement mathématique du signal, d'obtenir le coefficient de diffusion des particules [12]. L'équation de Stokes-Einstein permet alors de remonter de la constante de diffusion au rayon hydrodynamique des particules :

$$R_h = \frac{K_b \cdot T}{6\pi\eta D} \quad (13)$$

Avec

- R_h : le rayon hydrodynamique (m)
- K_b : la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$)
- T : la température (K)
- η : la viscosité du fluide (pI)
- D : la constante de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

Principe de mesure

L'échantillon contenant les particules est éclairé par une source cohérente monochromatique. On mesure en sortie de l'échantillon l'intensité lumineuse diffusée, qui varie, dû au mouvement brownien des particules.

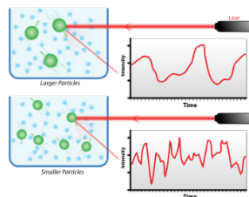


Figure 8 : Schéma de fonctionnement de la technique DLS [13]

Cette technologie est utilisée car elle est simple à mettre en place. Cependant, il est nécessaire de diluer l'échantillon ce qui pose le problème de la comparaison avec les conditions normales d'utilisation de la solution. De plus, la gamme de rayons mesurable est plus réduite qu'avec la technologie SLS. Enfin, comme l'ensemble des techniques de mesure par diffusion de la lumière, elle est inefficace sur les solutions fortement absorbantes.

1.1.3 Utilisation du Turbiscan™ pour la mesure de stabilité [14]

Théorie de la rétrodiffusion

Lorsqu'un flux lumineux est envoyé dans une dispersion optiquement épaisse, contenue dans une cellule de mesure, une tâche de lumière rétrodiffusée composée de deux parties est obtenue :

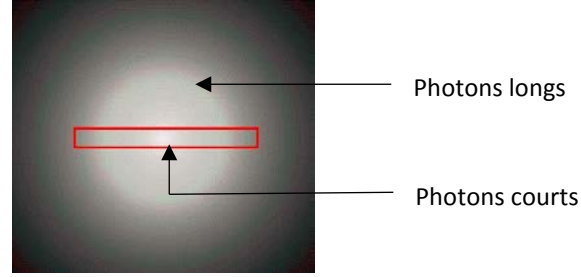


Figure 9 : Tâche de lumière rétrodiffusée

La partie centrale correspond aux photons courts, c'est-à-dire aux photons qui subissent peu d'événements de diffusion avant de ressortir du milieu. La partie périphérique correspond aux photons longs, c'est-à-dire aux photons qui subissent un grand nombre d'événements de diffusion avant de ressortir du milieu.

En optique diffusive, l^* , la longueur de transport du photon, correspond à la distance de pénétration du photon dans la dispersion. A cet égard, nous savons que la partie centrale de la tâche de lumière rétrodiffusée possède un rayon de $4l^*$.

Le Turbiscan™ analyse principalement cette partie centrale. Par conséquent, le flux rétrodiffusé mesuré R peut être lié à l^* . En première approximation, R est inversement proportionnel à la racine carrée de l^* :

$$R \approx \frac{1}{\sqrt{l^*}} \quad (14)$$

D'après la théorie de Mie, l^* est inversement proportionnel à la fraction volumique des particules Φ_v et proportionnel à leur diamètre moyen d :

$$l^*(d, \Phi_v) = \frac{2d}{3\Phi_v (1 - g)Q_s} \quad (15)$$

Où g et Q_s sont des paramètres optiques donnés par la théorie de Mie.

Par conséquent, la mesure de rétrodiffusion réalisée par le Turbiscan™ est directement dépendante du diamètre moyen des particules d et de leur fraction volumique Φ_v .

Théorie de la transmission

En optique diffusive, l , le libre parcours moyen du photon, représente la distance moyenne parcourue par les photons avant de subir un phénomène de diffusion.

La mesure est réalisée par le TurbiscanTM en envoyant un rayon lumineux à travers la cellule et en détectant les photons qui traversent la dispersion, sans être diffusés. Par conséquent, plus il y a de photons qui traversent la cellule, plus la valeur de l sera importante. Sur la figure 10, nous pouvons observer que le rayon lumineux traversant la cellule s'atténue progressivement.

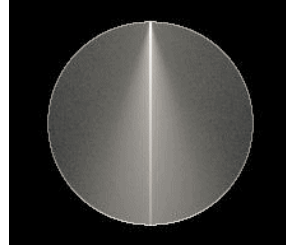


Figure 10 : Simulation Monte Carlo d'un rayon lumineux traversant la cellule

La loi de Beer-Lambert donne une expression analytique du flux transmis T mesuré par le TurbiscanTM comme fonction de la longueur de transport du photon l :

$$T(l, r_i) = T_0 \cdot \exp(-2 \cdot r_i / l) \quad (16)$$

Avec

$$l(d, \Phi_v) = \frac{2d}{3\Phi_v Q_s} \quad (17)$$

Où

- r_i : le rayon de la cellule de mesure (m).
- T_0 : la transmittance de la phase continue.
- Les autres paramètres étant décrits lors de la présentation de la théorie de la rétrodiffusion de ce paragraphe.

Par conséquent, comme pour la rétrodiffusion, la transmission est directement dépendante du diamètre moyen des particules d et de leur fraction volumique Φ_v .

Principe de mesure

La dispersion analysée est contenue dans une cellule de verre cylindrique. La source lumineuse est une diode électroluminescente dans le proche infrarouge ($\lambda_{air} = 880nm$). Deux détecteurs optiques synchrones reçoivent respectivement la lumière transmise à travers

l'échantillon (180° à partir de la lumière incidente, détecteur de transmission) et la lumière rétrodiffusée par l'échantillon (45° à partir du rayon incident, détecteur de rétrodiffusion). Ce principe de mesure est illustré à la figure 11.

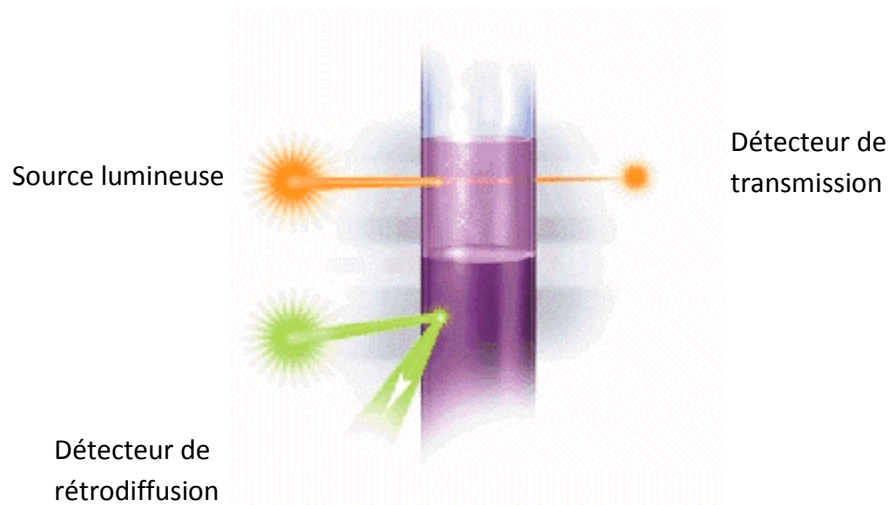


Figure 11 : Principe de mesure du TurbiscanTM

Le TurbiscanTM peut fonctionner en mode balayage : la tête de lecture optique balaye la longueur de l'échantillon (jusqu'à 55mm), acquérant les données de transmission et rétrodiffusion tous les $40\mu\text{m}$ (voir figure 6). On obtient donc des informations temporelles et spatiales sur l'échantillon, ce qui permet une bonne caractérisation des inhomogénéités.

1.2 Techniques existantes de mesure de la stabilité de produits noirs

Nous avons vu dans le paragraphe précédent les techniques optiques les plus couramment utilisées pour la caractérisation de solutions colloïdales. Ces techniques de mesure n'étant pas efficaces pour analyser des solutions fortement absorbantes, nous allons maintenant présenter de nouvelles méthodes, qui ont été développées dans le but de caractériser ce type de solutions.

1.2.1 Améliorations de la technique MLS

Une alternative existe, qui permet de caractériser des solutions colloïdales fortement absorbantes en utilisant les techniques de diffusion de la lumière. Cette technique consiste à réduire l'épaisseur de l'échantillon à analyser. Il est ainsi possible d'analyser la taille des particules en solution, par étude du signal rétrodiffusé par l'échantillon. Un exemple du dispositif proposé par Cordouan Technologies [15] est présenté en figure 12.

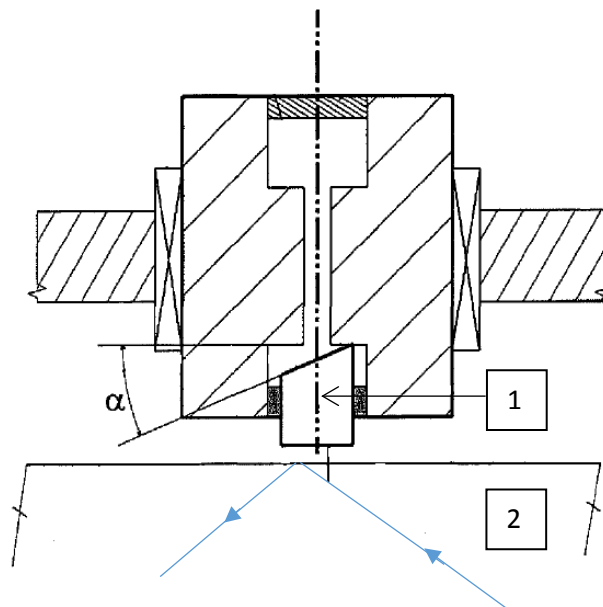


Figure 12 : Exemple de montage avec épaisseur d'échantillon réduite

Un doigt mobile (1) permet de régler la hauteur de l'échantillon à analyser, qui se trouve entre le doigt (1) et la surface (2). Le faisceau incident passe par (2), est rétrodiffusé et analysé en sortie de (2).

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'analyser la taille de particules en solution par des théories connues, maîtrisées et simple d'utilisation. Le fait de réduire l'épaisseur d'analyse permet également de limiter les problèmes d'échauffement dus au laser. Cependant, varier l'épaisseur de l'échantillon risque de rompre les liaisons faibles type agrégation ; l'échantillon n'est plus alors analysé en conditions normales d'utilisation.

1.2.2 Les techniques de mesure basées sur l'acoustique

Spectroscopie à ultrasons

La spectroscopie à ultrasons permet de mesurer la fraction volumique en particules dans l'échantillon et la taille des particules. Ces deux paramètres sont extraits de la mesure de l'atténuation et de la vitesse des ondes ultrasonores au passage dans une solution colloïdale. [16]

Théorie

L'atténuation des ondes ultrasonores dans un milieu présente quatre composantes dues à :

- la viscosité,
- la montée en température,
- la diffraction (ou scattering),
- l'interaction avec les particules et le milieu, à l'échelle moléculaire.

On a donc :

$$\alpha = \alpha_{vis} + \alpha_{th} + \alpha_{sc} + \alpha_{int} \quad (18)$$

Les expressions des coefficients d'atténuation ne sont pas explicitées ici car elles sont très complexes. Elles dépendent, entre autres, de la fraction volumique, de la densité des particules et du milieu, de la fréquence, du rayon des particules, et des coefficients d'atténuation des particules et du milieu, ainsi que d'autres paramètres physiques.

Principe de mesure

L'échantillon à analyser est positionné entre deux piézo-cristaux, un émetteur et un récepteur. Le capteur mesure les pertes énergétiques induites par l'échantillon. L'expression de l'atténuation des ondes ultrasons permet ensuite de remonter au paramètre d'intérêt.

Cette technologie permet d'une part d'analyser des solutions sans les diluer et d'autre part d'étudier la stabilité de solutions fortement absorbantes. Cependant, c'est une technique difficile à utiliser car elle nécessite une bonne connaissance au préalable de l'échantillon à analyser (beaucoup de paramètres physiques à implémenter pour pouvoir interpréter les résultats de mesure).

Spectroscopie électro-acoustique

La spectroscopie électro-acoustique permet de mesurer la taille des particules dans l'échantillon ainsi que la fraction volumique. Cette technique est basée sur l'interaction entre les champs électriques et acoustiques [16].

Théorie et principe de mesure

Il existe deux méthodes de spectroscopie électro-acoustique :

- la méthode CVI (Colloid Vibration Current),
- la méthode ESA (Electronic Sonic Amplitude).

La méthode CVI consiste à exciter l'échantillon avec un champ acoustique et à mesurer le champ électrique généré. En effet, sous l'influence du champ acoustique, les particules vont entrer en mouvement. Ce mouvement va créer un déplacement des charges constituant la double couche électronique présente autour des particules [17], qui va générer un champ électrique proche de la particule. Un champ électrique macroscopique va donc apparaître, qui est dû à la superposition de tous les micro-champs.

Réciproquement, la méthode ESA consiste à appliquer un champ électrique sur l'échantillon. Dû à l'électrophorèse, les particules vont se mettre en mouvement, ce qui va générer un champ acoustique. On mesure alors le champ acoustique généré.

De même que pour la spectroscopie ultrasons, la méthode électro-acoustique permet d'analyser tout type de solution, y compris les solutions fortement absorbantes, sans dilution. Elle présente cependant le même défaut de complexité de mesure.

1.2.3 La technique micromécanique (Resonant Mass Measurement)

La mesure par micro-poutre est bien connue. L'originalité de cette méthode est qu'elle permet de mesurer la masse et la taille de nanoparticules en solution.

Théorie

On s'intéresse dans cette méthode à la modification de la fréquence de résonance d'une micro-poutre au passage du fluide contenant des nanoparticules en suspension [18]. La fréquence de résonance du système est sensible à la présence de particules, dont la densité diffère de celle du fluide. La fréquence de résonance du système suit l'équation suivante :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^* + \alpha \Delta m}} \quad (19)$$

Avec

- k : constante de raideur du résonateur ($N \cdot m^{-1}$)
- m^* : masse effective (kg)
- α : constante numérique, dépend de la position de la variation de masse Δm

Ainsi, au passage d'une particule, la masse effective sera modifiée, et donc la fréquence de résonance. On mesure cette fréquence, ce qui permet de remonter à m^* , puis à la masse de la particule et finalement à sa taille.

Principe de mesure

Un micro canal est intégré à l'intérieur d'un cantilever, permettant ainsi le passage du fluide.

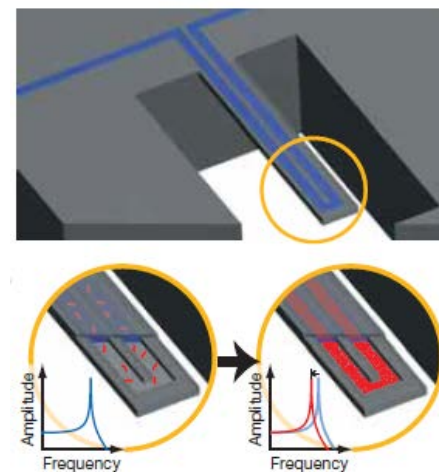


Figure 13 : Dispositif du système Resonant mass measurement

Cette technique de mesure permet d'analyser des échantillons optiquement absorbants et de fournir une information précise sur la taille des particules en solution. Cependant, elle nécessite que la solution ait une faible viscosité et une relativement faible fraction volumique pour pouvoir s'écouler dans les canaux micro fluidiques.

1.2.4 La spectroscopie à rayons X

Cette technologie permet la mesure de la stabilité de solutions colloïdales via l'étude de la variation de fraction volumique en particules sur toute la hauteur d'un échantillon. Cette technique a été mise au point par l'entreprise LUM, principal concurrent de Formulaction.

Théorie

L'analyse d'échantillon de solutions colloïdales par rayons X se fait via la mesure de l'absorption des rayons X au passage dans l'échantillon [19]. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un matériau homogène, son intensité I est modifiée suivant la loi :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot x\right) \quad (20)$$

Avec

- I : l'intensité du rayon X.
- I_0 : l'intensité initiale du faisceau.
- x : l'épaisseur de masse traversée.
- μ : coefficient d'atténuation massique du matériau traversé.
- ρ : la densité du matériau traversé.

Pour un matériau hétérogène, le coefficient d'atténuation massique effectif du matériau traversé s'exprime :

$$\mu/\rho_{eff} = \sum_i w_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad (21)$$

Avec

- w_i : la fraction massique du composant i .
- μ : coefficient d'atténuation massique du matériau traversé
- ρ : la densité du matériau traversé.

Cette équation permet donc de retrouver la concentration massique dans un échantillon à partir de l'atténuation des rayons X.

Principe de mesure

Un ensemble de faisceaux traverse la fiole sur toute sa longueur. L'intensité est mesurée en sortie de la solution. Le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise renseigne sur la fraction volumique à différents niveaux de la solution.

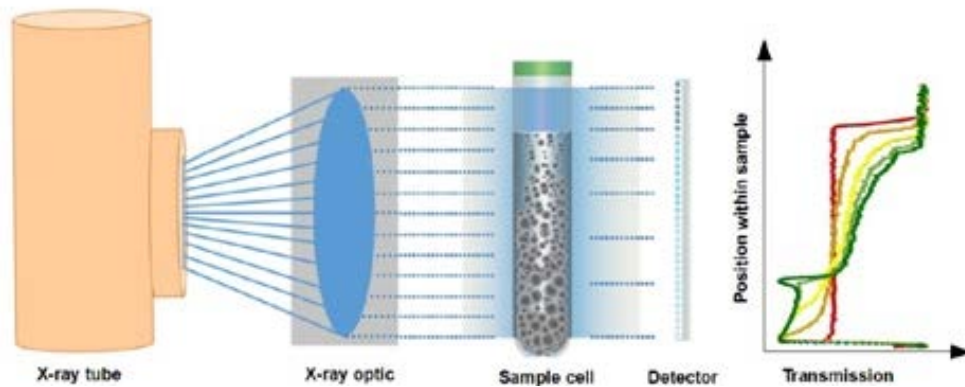


Figure 14 : Schéma de fonctionnement du LUMiReader® X-Rays

Cette technique de mesure a été récemment industrialisée. Elle permet d'analyser la stabilité de solutions colloïdales, même fortement absorbantes. Cependant, les rayons X sont insensibles aux produits à base de carbone, alors que ceux-ci constituent la majeure partie du marché des produits noirs. Enfin, un élément limitant de cette technique de mesure est la dangerosité des rayons X.

1.2.5 La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

Cet instrument a été développé afin de mesurer la taille de particules ou gouttes dans des solutions colloïdales

Théorie

Le principe de la mesure consiste à utiliser un champ électromagnétique afin d'orienter les spins nucléaires des atomes [20].

L'échantillon à mesurer est placé au centre d'une bobine, elle-même placée entre deux aimants permanents. Le champ électromagnétique généré par les deux aimants permanents va orienter les spins nucléaires des atomes. Les spins sont ensuite excités par une onde radiofréquence à la fréquence de résonance, ou fréquence de Larmor, ce qui va les faire basculer. Après excitation, les spins reviennent à leur état initial, après un temps de relaxation.

On mesure donc l'écho de spin de l'échantillon en fonction du temps entre deux pulses de l'intensité du champ électromagnétique. L'atténuation de l'écho de spin en fonction du temps est relié au coefficient de diffusion des particules et donc à la taille des particules en suspension. [21]

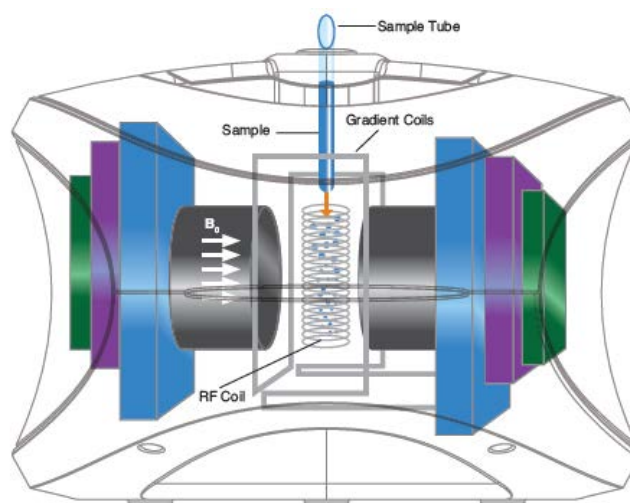


Figure 15 : Illustration du spectromètre à résonance magnétique nucléaire [20]

Cette technologie, récemment commercialisée, permet de suivre l'évolution de la taille de particules en solution, pour des échantillons fortement concentrés ou non, clairs ou absorbants... sans dilution. Cependant, cette méthode de mesure présente le désavantage de ne pas être sensible aux particules dont la taille est comprise entre 500nm et 1µm.

1.2.6 Tableau comparatif

Nous avons montré dans ce paragraphe que de nombreuses techniques existent, qui permettent de caractériser la stabilité de solutions colloïdales, certaines via des mesures de tailles des particules en solution, d'autres par mesure de la fraction volumique dans l'échantillon et enfin certaines combinant les deux informations. Ces différentes méthodes de mesure sont présentées dans le tableau 2.

En ce qui concerne l'analyse de produits dits noirs (c'est-à-dire fortement absorbants), plusieurs méthodes répondent à cet enjeu mais sont complexes à utiliser, intrusives ou encore insensibles aux produits à base de carbone.

| Technologie | Produits Noirs | Sensibilité | | Avantages | Inconvénients |
|--------------------------------------|----------------|--------------------|----------|--|--|
| | | Fraction Volumique | Diamètre | | |
| SLS | | | x | Simple Large gamme de taille | Dilution Analyse des agglomérats |
| MLS | | x | x | Simple Large gamme de taille Pas de dilution | Taille moyenne Limites en concentration |
| DLS | | | x | Simple | Dilution Faible gamme de taille |
| MLS à hauteur d'échantillon variable | x | x | x | Technique maîtrisée | Echantillon aminci : modification de l'état de l'échantillon |
| Ultrasons | x | x | x | Pas de dilution | Complexité de mesure |
| Electro-acoustique | x | x | x | Pas de dilution | Complexité de mesure |
| Resonant Mass Measurement | x | | x | Mesure précise de taille | Dilution nécessaire : modification de l'état de l'échantillon |
| Spectro Rayons X | x | x | | Pas de dilution | Complexité de mesure Insensibilité aux produits carbonés Dangerosité |
| RMN | x | | x | Pas de dilution | Limites en taille de particules |

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyse de la stabilité de solutions colloïdales existantes

Il existe donc un besoin concernant un système permettant de caractériser des solutions noires par une méthode simple, non-intrusive, sans modification de l'état naturel de l'échantillon et qui soit sensible aux composés carbonés.

1.3 Dispositifs hyperfréquences pour l'analyse de liquides

Nos travaux de recherche visent à démontrer la pertinence de l'utilisation d'une analyse de stabilité de solutions noires par ondes hyperfréquences, comblant ainsi le besoin précédemment identifié, sur tous les critères définis.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les systèmes d'analyse de liquides par méthodes hyperfréquences existantes. Cette étude nous permettra de choisir le système le plus adapté à la mesure de la stabilité de solutions colloïdales.

Selon les caractéristiques du liquide à analyser, comme par exemple sa permittivité diélectrique, sa taille, sa viscosité... on utilise différentes techniques pour caractériser un liquide. Les dispositifs les plus couramment utilisés sont les suivants :

- le câble coaxial, utilisé en transmission ou en réflexion,
- le guide d'onde, utilisé en transmission ou en réflexion,
- les résonateurs.

Le câble coaxial et le guide d'onde sont deux dispositifs large bande, alors que le résonateur, plus sensible à la mesure de la permittivité de liquides, ne fonctionne qu'à la fréquence de résonance du dispositif (et éventuellement aux harmoniques de cette fréquence de résonance). Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes limités aux dispositifs large bande afin de garder toute latitude sur le choix de la fréquence ou de la bande de fréquence optimale pour la mesure. Pour cette raison, les dispositifs résonants ne seront pas détaillés dans ce manuscrit.

Ainsi, nous aborderons dans un premier temps la théorie de la spectroscopie diélectrique, puis nous présenterons différents dispositifs existants, en transmission et en réflexion, leurs avantages et inconvénients.

1.3.1 Théorie de la spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique de mesure permettant d'obtenir la permittivité et la conductivité d'échantillons en fonction de la fréquence. Cette technologie est souvent utilisée, par exemple pour l'étude de la teneur en eau d'échantillons, la composition chimique d'aliments [22] [23]. On trouve également dans la littérature de la spectroscopie diélectrique pour contrôler le taux d'humidité dans des sols [24] ou encore caractériser des émulsions ou des solutions colloïdales [25] [26] [27]. Cette méthode de mesure présente de nombreux avantages, comme le fait d'être simple de mise en œuvre, non-invasive et non-destructive.

Permittivité électrique d'un matériau homogène

La matière, lorsqu'elle est soumise à un champ électromagnétique, va se polariser. La densité volumique de polarisation P représente la densité de dipôles permanents ou induits par le champ dans un diélectrique. Cette polarisation se superpose au champ électrique E (multiplié par la permittivité du vide ε_0) pour donner le déplacement électrique total D :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (22)$$

On introduit la permittivité complexe relative du matériau :

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon^* \cdot E \quad (23)$$

Qui se traduit par :

$$\varepsilon^* = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 \cdot E} \quad (24)$$

D'une manière générale, la permittivité d'un matériau soumis à un champ électromagnétique est fonction de la fréquence et s'exprime :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f) \quad (25)$$

La partie réelle de la permittivité complexe ($\varepsilon'(f)$) traduit la polarisation du matériau par le champ tandis que la partie imaginaire ($\varepsilon''(f)$) représente l'absorption d'énergie.

Ces résultats sont valables lorsqu'un matériau homogène est soumis à un champ électromagnétique extérieur. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons à des milieux hétérogènes (des particules en suspension dans une phase continue). Nous allons donc présenter ici les équations régissant le comportement des milieux hétérogènes lorsqu'ils sont soumis à un champ électromagnétique.

Permittivité électrique d'un matériau hétérogène : cas d'une suspension de particules

Nous nous intéresserons ici aux différentes lois de mélange exprimant la permittivité effective $\varepsilon_{eff}^*(f)$ en fonction des propriétés électromagnétiques des particules $\varepsilon_p^*(f)$ et de la phase continue $\varepsilon_c^*(f)$ ainsi que de la fraction volumique en particules Φ_v du mélange.

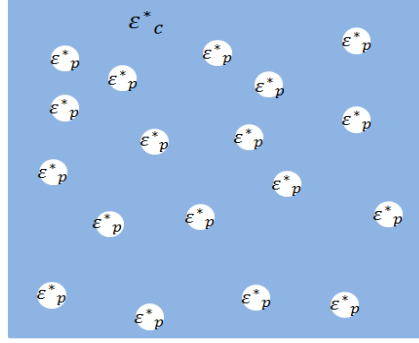


Figure 16 : Inclusions de permittivité ε_p^* de fraction volumique Φ_v dans le milieu hôte, de permittivité ε_c^*

Ces différents formalismes reposent tous sur un principe commun : décrire les particules comme autant de dipôles microscopiques dont la moyenne est la polarisation électrique macroscopique.

Modèle de Maxwell-Garnett

La permittivité effective d'un milieu est définie comme le rapport de proportionnalité entre la moyenne du déplacement électrique $\langle D \rangle$ et la moyenne du champ électrique $\langle E \rangle$.

$$\langle D \rangle = \varepsilon_{eff}^* \cdot \langle E \rangle \quad (26)$$

Ces quantités moyennes s'écrivent comme la somme des champs dans les particules et le milieu hôte, pondérés par la fraction volumique :

$$\langle D \rangle = \Phi_v \cdot \varepsilon_p^* \cdot E_p + (1 - \Phi_v) \cdot \varepsilon_c^* \cdot E_c \quad (27)$$

$$\langle E \rangle = \Phi_v \cdot E_p + (1 - \Phi_v) \cdot E_c \quad (28)$$

De ces deux relations, nous déduisons que la permittivité effective est :

$$\varepsilon_{eff}^* = \frac{\Phi_v \cdot \varepsilon_p^* \cdot A + (1 - \Phi_v) \cdot \varepsilon_c^*}{\Phi_v \cdot A + (1 - \Phi_v)} \quad (29)$$

Le terme A [28] représente le rapport des champs des particules et du milieu hôte : $A = E_p / E_c$.

$$A = \frac{3\varepsilon_c}{2\varepsilon_c + \varepsilon_p} \quad (30)$$

De son expression, on déduit finalement :

$$\varepsilon_{eff}^* = \varepsilon_c^* + 3 \cdot \Phi_v \cdot \varepsilon_c^* \cdot \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_c^*}{\varepsilon_p^* + 2 \cdot \varepsilon_c^* - \Phi_v (\varepsilon_p^* - \varepsilon_c^*)} \quad (31)$$

Le modèle de Maxwell-Garnett n'est valable que lorsque les interactions entre les particules sont négligeables. On suppose donc qu'elles sont de petite taille et bien espacées (Φ_v faible).

Modèle de Clausius-Mossotti

Dans cette approche, nous cherchons à déterminer la permittivité effective en fonction de la polarisabilité des particules. La permittivité effective est toujours définie de la même manière :

$$\langle D \rangle = \varepsilon_{eff}^* \cdot \langle E \rangle \quad (32)$$

mais nous posons en plus :

$$\langle D \rangle = \varepsilon_c^* \cdot \langle E \rangle + \langle P \rangle \quad (33)$$

La polarisation moyenne $\overline{\langle P \rangle} = n \cdot \overline{p_i}$ est la somme des polarisations microscopiques des n sphères présentes par unité de volume. Les polarisations microscopiques $\overline{p_i} = \alpha \cdot \overline{E_i}$ s'alignent sur le champ local $\overline{E_i}$ qui se calcule avec [29]:

$$\overline{\langle E_i \rangle} = \overline{\langle E \rangle} + \frac{1}{3 \cdot \varepsilon_c^*} \cdot \overline{\langle P \rangle} \quad (34)$$

Le facteur 1/3 qui apparait correspond au facteur de dépolérisation pour une sphère.

On aboutit à la relation de Clausius-Mossotti, dite aussi de Lorenz-Lorentz, en combinant les relations précédentes :

$$\frac{\varepsilon_{eff}^* - \varepsilon_c^*}{\varepsilon_{eff}^* + 2 \cdot \varepsilon_c^*} = \frac{n \cdot \alpha}{3 \cdot \varepsilon_c^*} \quad (35)$$

L'utilisation de l'expression de la polarisabilité permet de trouver la formulation de Rayleigh, qui est équivalente à la loi de Maxwell-Garnett :

$$\frac{\varepsilon_{eff}^* - \varepsilon_c^*}{\varepsilon_{eff}^* + 2 \cdot \varepsilon_c^*} = \Phi_v \cdot \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_c^*}{\varepsilon_p^* + 2 \cdot \varepsilon_c^*} \quad (36)$$

Modèle des puissances

Le modèle des puissances est un modèle couramment utilisé. Dans ce modèle, la permittivité effective s'écrit comme une combinaison linéaire des puissances des permittivités des particules et du milieu hôte et de leur fraction volumique :

$$(\varepsilon_{eff}^*)^\beta = \Phi_v \cdot (\varepsilon_p^*)^\beta + (1 - \Phi_v) \cdot (\varepsilon_c^*)^\beta \quad (37)$$

Les modèles de Silberstein ($\beta = 1$), Birchak ($\beta = 1/2$) et Looyenga ($\beta = 1/3$) sont les modèles particuliers les plus connus.

Comparaison des différents modèles

Nous avons tracé la variation de la permittivité en fonction de la fraction volumique, calculée avec les différents modèles. Nous avons considéré $\varepsilon_p^* = 4$ et $\varepsilon_c^* = 50$, ce qui représente des billes de silice en suspension dans de l'eau à environ 4 GHz. Les résultats obtenus sont ensuite normalisés par rapport à ε_c^* (qui est la valeur de la permittivité effective pour la fraction volumique $\phi_v = 0$).

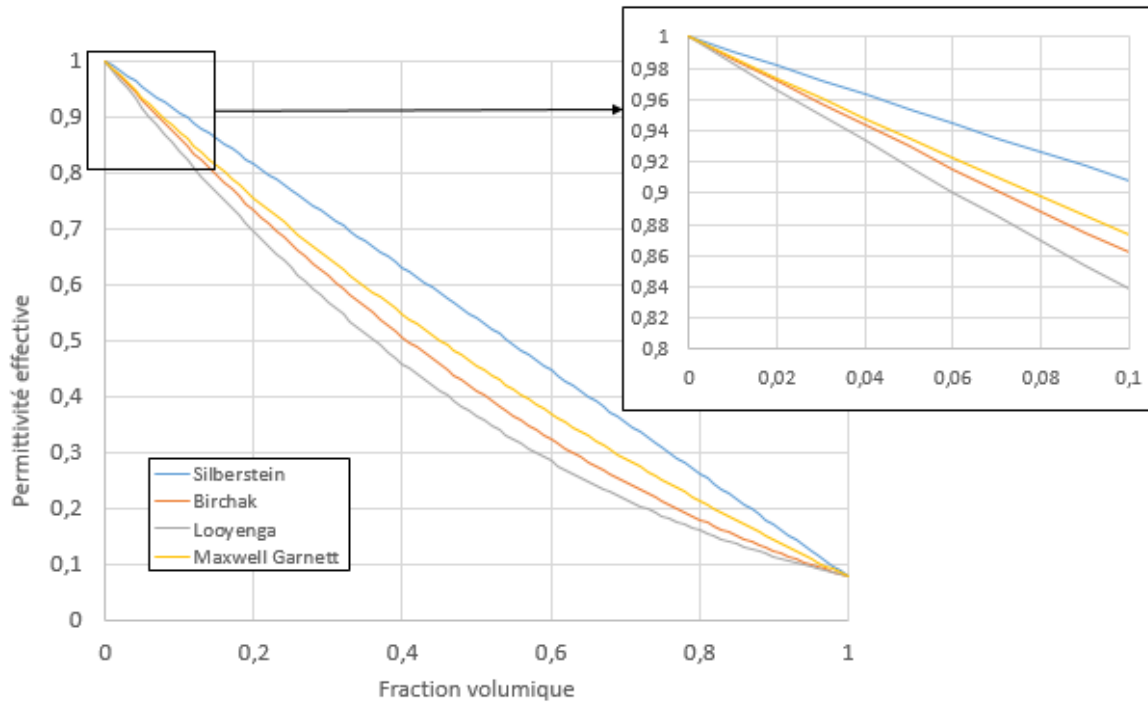


Figure 17 : Variations de la permittivité effective d'un mélange en fonction de la fraction volumique

Le modèle de calcul de la permittivité effective le plus couramment utilisé est le modèle de Maxwell-Garnett. Cependant, dans le cas de solutions à faible fraction volumique ($\phi_v < 10\%$) le modèle de Silberstein, plus simple, représente une bonne approximation. Dans ces conditions d'étude, l'erreur entre la permittivité effective calculée avec le modèle de Maxwell-Garnett et celle calculée avec le modèle de Silberstein ne dépasse pas 5% ; nous utiliserons donc le modèle de Silberstein pour calculer la permittivité effective du milieu à l'étude dans la suite de nos travaux.

Il existe plusieurs dispositifs hyperfréquences de spectroscopie diélectrique de liquide et chacun est employé en fonction des caractéristiques du fluide à analyser, comme par exemple sa viscosité ou encore le volume de liquide disponible... Nous présentons ici les dispositifs les plus couramment utilisés : le câble coaxial et le guide d'onde.

1.3.2 Le câble coaxial

Le câble coaxial en réflexion

Utilisées au départ pour l'analyse large bande non-destructive de liquides biologiques [30] [31], les sondes coaxiales ouvertes sont maintenant un système de mesure très répandu pour l'analyse non-invasive de liquides. On peut par exemple citer des travaux concernant l'analyse d'aliments [23], la teneur en eau de composants [32] ou encore la caractérisation d'émulsions [26].

Le câble coaxial ouvert a également été largement utilisé pour l'analyse de liquides polyphasiques, et notamment pour analyser la fraction de phase de produits de gisement pétroliers [33] [34].

Le principe de mesure est le suivant : une onde se propage le long de la ligne et est réfléchi à l'interface entre l'extrémité du câble et l'échantillon testé. Une partie des lignes de champ pénètrent dans l'échantillon. L'amplitude et le retard de l'onde réfléchi sont fonction des propriétés diélectriques du liquide testé. On peut ainsi déterminer la permittivité diélectrique de l'échantillon.

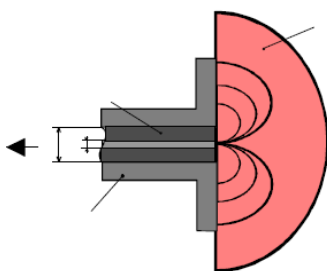


Figure 18 : Géométrie d'une sonde coaxiale [35]

Pour l'analyse de liquides, une alternative au design présenté figure 18 existe, qui permet de confiner le liquide dans un volume restreint au niveau de l'ouverture du câble coaxial. Cette géométrie, présentée figure 19, a l'avantage de proposer une meilleure répétabilité du positionnement du fluide.

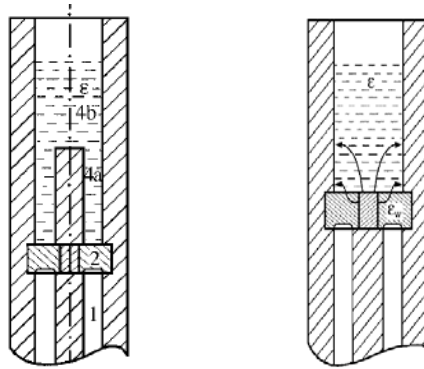


Figure 19 : Exemples de géométries de sondes coaxiales [36]

La sonde coaxiale ouverte est une méthode de mesure très appréciée car elle est relativement simple à mettre en place et à utiliser et permet de réaliser des mesures large bande [1 MHz – 50 GHz]. Pour cela, il existe de nombreuses solutions commerciales « plug and play », comme par exemple la sonde agilent [37]. Cette technique est tout à fait adaptée pour caractériser des matériaux à fortes pertes mais présente une faiblesse pour la mesure de matériaux dont les coefficients de pertes sont faibles .

Le câble coaxial en transmission

Le principe de mesure est le suivant : une cellule de longueur L est insérée dans le câble coaxial, et remplace le diélectrique du câble. Cette cellule est ensuite remplie par le fluide à caractériser et le système est analysé en transmission.

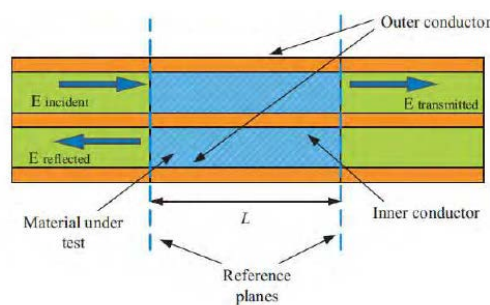


Figure 20 : Schéma de fonctionnement du câble coaxial en transmission [38]

Cette technique d'analyse est appréciée car elle est considérée comme étant plus précise que les méthodes d'analyse en réflexion pour une même complexité de mise en œuvre. On peut citer ici par exemple Andrea Cataldo et. al. [22], qui utilisent un câble coaxial en transmission pour

l'analyse de la qualité et du frelatage d'huiles. Elle présente tout de même des inconvénients, notamment au niveau du remplissage et du nettoyage de la chambre contenant le liquide.

Les dispositifs coaxiaux n'ont cependant pas été retenus pour nos travaux car nous souhaitons maîtriser la géométrie de notre capteur, et pouvoir facilement la modifier et l'optimiser, ce qui est relativement compliqué avec les géométries coaxiales.

1.3.3 Le guide d'onde

Le guide d'onde volumique en transmission

Le principe de mesure est proche de celui utilisé pour les mesures en transmission avec un câble coaxial. Une cellule est insérée à l'intérieur du guide d'onde, qui sera remplie par le fluide à analyser.

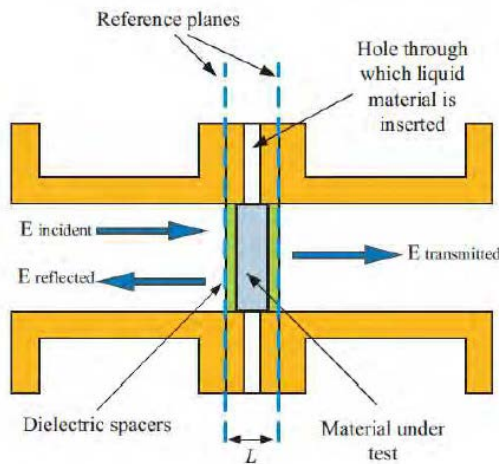


Figure 21 : Schéma de fonctionnement du guide d'onde volumique en transmission [38]

Ce dispositif a par exemple été utilisé par H. Esteban et. al. [39], qui ont mis au point un guide d'onde rectangulaire traversé perpendiculairement par un tube rempli du liquide à analyser.

Le guide d'onde volumique en réflexion

Comme pour les sondes coaxiales, la configuration de mesure en réflexion est possible avec le guide d'onde volumique. La géométrie la plus couramment utilisée est le guide d'onde rectangulaire, dont la figure 22 présente un schéma. Le liquide à analyser est placé à l'extrémité du guide d'onde.

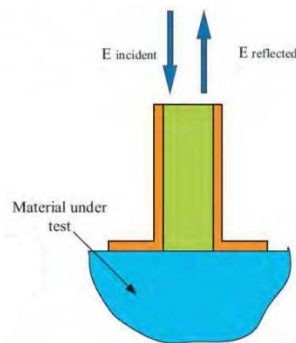


Figure 22 : Schéma d'un guide d'onde rectangulaire [38]

Les guides d'onde ont par exemple été utilisés pour l'analyse de béton, afin de déterminer de manière non-destructive leur résistance aux forces de pression. [24].

Cependant, les guides d'onde volumiques, qu'ils soient utilisés en transmission ou en réflexion, présentent le désavantage de fonctionner en bande limitée, en raison des nombreux modes de propagation, et d'être plus encombrants que le câble coaxial.

Le guide d'onde planaire en transmission

Les guides d'onde planaire sont adaptés pour la miniaturisation de systèmes hyperfréquences et sont souvent utilisés pour l'analyse des liquides au sein de microsystemes combinant un guide d'onde et un canal micro fluide positionné sur ce dernier.

La figure 23 présente un guide d'onde :

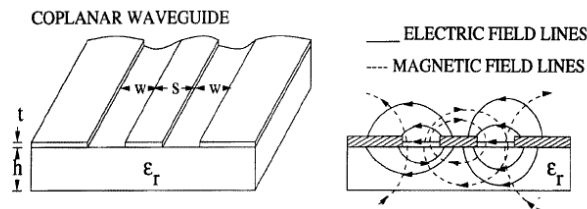


Figure 23 : Dispositif de guide d'onde coplanaire [40]

La propagation du champ électromagnétique sera perturbée par la présence du fluide, placé directement au-dessus du guide d'onde, aux propriétés différentes de celles de l'air.

Plusieurs études ont montré la capacité de tels dispositifs à analyser des fluides. Citons par exemple, parmi les pionniers, les travaux de Stuchly et Bassey [40] qui ont utilisé un guide d'onde pour mesurer la permittivité complexe de liquides de référence (eau, éthanol, méthanol), et plus récemment les travaux de Raj et. al. [41] ou encore pour l'analyse de liquides biologiques, comme les travaux de K.Grenier et D.Dubuc [42].

1.3.4 Tableau comparatif

Les deux paragraphes précédents présentent différents dispositifs hyperfréquences large bande, utilisés pour l'analyse de liquides, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 3.

| Dispositif | Encombrement | Modification du design | Placement fluide | Méthode intrusive | Fréquence d'analyse |
|--|--------------|------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| Câble coaxial en réflexion | Modéré | Complexe | L'extrémité du câble | Non | Bande large |
| Câble coaxial en transmission | Fort | Complexe | A la place du diélectrique | Oui | Bande large |
| Guide d'onde volumique en transmission | Fort | Complexe | A l'intérieur du guide | Oui | Bande limitée |
| Guide d'onde volumique en réflexion | Modéré | Complexe | A l'extrémité du guide | Non | Bande limitée |
| Guide d'onde planaire en transmission | Faible | Simple | En face supérieure | Non | Bande large |

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différents types de dispositifs hyperfréquence présentés

Nous avons recherché pour notre instrument un dispositif :

- non-intrusif, afin de ne pas altérer l'état de la dispersion à analyser,
- large bande, pour conserver le maximum de latitude sur le choix de la fréquence ou de la bande de fréquence d'analyse,
- ayant un encombrement relativement faible nous permettant d'analyser plusieurs « zones » de notre échantillon : le fond pour étudier la sédimentation ou la clarification et la zone de transition air/fluide pour étudier la clarification ou la sédimentation,
- dont la géométrie est facilement modifiable, afin de pouvoir optimiser nos capteurs pour la mesure de la stabilité.

L'ensemble de ces critères nous a permis de sélectionner le guide d'onde coplanaire pour notre instrument.

1.4 Conclusion et objectifs du travail de thèse

Ce chapitre présente la problématique de la caractérisation de solutions colloïdales fortement absorbantes. Plusieurs techniques de mesures sont actuellement commercialisées, dont nous avons présenté le fonctionnement, les avantages et les inconvénients. Finalement, nous avons montré qu'aucune de ces techniques n'est parfaitement satisfaisante. Le but de nos travaux de recherche consiste donc à proposer une nouvelle technique, fonctionnant avec des ondes électromagnétiques hyperfréquences, permettant une caractérisation simple, rapide et non-intrusive de solutions dites « noires », sans altérer la composition de la solution.

Nous avons vu que la spectroscopie diélectrique est une technique non invasive et non destructive permettant de mesurer la permittivité diélectrique d'un échantillon. De plus, nous avons montré que la permittivité complexe d'une solution colloïdale de particules sphériques dépend de la permittivité complexe des particules, de la permittivité complexe du milieu et finalement de la fraction volumique de particules en solution.

Nous destinons notre capteur à caractériser la stabilité de solutions colloïdales. Or on sait que lors de la sédimentation, du crémage ou de la clarification d'une solution colloïdale, la fraction volumique en particules varie de façon graduelle dans l'échantillon à analyser. La spectroscopie diélectrique est donc un moyen qui semble particulièrement bien adapté au suivi de la stabilité d'une solution colloïdale car elle va permettre de mesurer la variation de fraction volumique dans la solution.

Des travaux préliminaires ont été réalisés au sein de l'équipe MH2F avec le support de la société Formulaction afin de valider le principe de mesure. Nos travaux de thèse consistent alors à développer le dispositif de mesure, à modéliser les interactions entre les ondes hyperfréquences et la solution colloïdale à l'étude et enfin à valider l'utilisation de cet instrument sur des applications industrielles.

Ainsi, ce manuscrit présente dans le deuxième chapitre les différents capteurs mis au point, leur conception et leur modélisation. Dans le chapitre trois, nous nous intéresserons à la réalisation de l'instrument comportant les différents capteurs, et sa validation sur des solutions colloïdales modèles. Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit présente les résultats obtenus avec des produits plus complexes, et certaines solutions fournies par des industriels désireux de connaître les caractéristiques de stabilité de leurs solutions « noires ».

Table des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Les principaux phénomènes de déstabilisation d'une dispersion liquide-liquide ou liquide-solide [2] . | 15 |
| Figure 2 : Schéma des forces d'attraction et de répulsion s'appliquant sur deux particules sphériques séparées d'une distance h [6] | 17 |
| Figure 3 : Schéma du volume sondé par le capteur HF..... | 19 |
| Figure 4 : Interactions entre un faisceau lumineux et une particule isolée..... | 20 |
| Figure 5 : Exemple de montage d'un appareil de mesure SLS..... | 21 |
| Figure 6 : Exemple de montage d'un appareil de mesure MLS (Turbiscan TM , fabriqué par Formulaction)..... | 22 |
| Figure 7 : Représentation du rayon hydrodynamique | 23 |
| Figure 8 : Schéma de fonctionnement de la technique DLS [13]..... | 23 |
| Figure 9 : Tâche de lumière rétrodiffusée | 25 |
| Figure 10 : Simulation Monte Carlo d'un rayon lumineux traversant la cellule | 26 |
| Figure 11 : Principe de mesure du Turbiscan TM | 27 |
| Figure 12 : Exemple de montage avec épaisseur d'échantillon réduite | 28 |
| Figure 13 : Dispositif du système Resonant mass measurement..... | 31 |
| Figure 14 : Schéma de fonctionnement du LUMiReader® X-Rays..... | 33 |
| Figure 15 : Illustration du spectromètre à résonance magnétique nucléaire [20]..... | 34 |
| Figure 16 : Inclusions de permittivité $\varepsilon * p$ de fraction volumique Φv dans le milieu hôte, de permittivité $\varepsilon * c$ | 38 |
| Figure 17 : Variations de la permittivité effective d'un mélange en fonction de la fraction volumique | 41 |
| Figure 18 : Géométrie d'une sonde coaxiale [35] | 42 |
| Figure 19 : Exemples de géométries de sondes coaxiales [36] | 43 |
| Figure 20 : Schéma de fonctionnement du câble coaxial en transmission [38] | 43 |
| Figure 21 : Schéma de fonctionnement du guide d'onde volumique en transmission [38] | 45 |
| Figure 22 : Schéma d'un guide d'onde rectangulaire [38] | 45 |
| Figure 23 : Dispositif de guide d'onde coplanaire [40]..... | 46 |

Table des tableaux

| | |
|---|-----------|
| <i>Tableau 1: Les différents types de solutions colloïdales [1]</i> | <i>15</i> |
| <i>Tableau 2 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyse de la stabilité de solutions colloïdales existantes</i> | <i>35</i> |
| <i>Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différents types de dispositifs hyperfréquence présentés</i> | <i>47</i> |

Chapitre II

Présentation des dispositifs de mesure

Chapitre II

Présentation des dispositifs de mesure

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Table des notations..... | 54 |
| 2.1 Introduction | 55 |
| 2.2 Etude du capteur de fond de fiole..... | 56 |
| 2.2.1 Modélisation du capteur..... | 57 |
| 2.2.2 Validation du modèle par simulation électromagnétique..... | 65 |
| 2.2.3 Optimisation..... | 70 |
| 2.3 Etude des capteurs de bord | 76 |
| 2.3.1 Modélisation du capteur..... | 76 |
| 2.3.2 Validation du modèle par simulation électromagnétique..... | 83 |
| 2.3.3 Optimisation..... | 87 |
| 2.4 Conclusion | 93 |
| Table des figures | 94 |
| Table des tableaux..... | 95 |

Table des notations

| | |
|-------------------|---|
| ε_0 | la permittivité diélectrique du vide. |
| ε^* | la permittivité complexe du matériau traversé par le champ électromagnétique. |
| ε_p^* | la permittivité complexe des particules. |
| ε_c^* | la permittivité complexe de la phase continue. |
| ω | la pulsation ($\omega = 2\pi \cdot f$, avec f la fréquence). |
| $ E ^2$ | la norme au carré du champ électrique. |
| Φ_0 | la fraction volumique du mélange, à l'état initial. |
| Φ_v | la fraction volumique du mélange, à un instant t . |
| %wt | la fraction massique d'une suspension. |

2.1 Introduction

Le précédent chapitre a montré que plusieurs systèmes hyperfréquences permettant de caractériser des liquides hétérogènes existent, tels que le câble coaxial ou encore le guide d'onde coplanaire, utilisés en réflexion ou en transmission.

Notre choix s'est porté sur le guide d'onde coplanaire, en raison de la contrainte d'encombrement du dispositif, de notre volonté de travailler en large bande fréquentielle et de la simplicité de modification de la géométrie et donc des caractéristiques de ce composant. Nous nous sommes intéressés à deux types de guide d'onde coplanaire, utilisés pour deux applications différentes :

- Un guide d'onde positionné sous l'échantillon, qui analyse la transmission des ondes électromagnétiques au travers de la solution colloïdale en fond de l'échantillon. Dans cette configuration, la variation de fraction volumique traduira une sédimentation ou un crémage de la solution colloïdale.
- Un guide d'onde positionné sur le côté de l'échantillon, qui analyse la réflexion des ondes électromagnétiques par la solution colloïdale à proximité du capteur. Cette topologie permet d'analyser le passage d'un front de clarification, de crémage ou de sédimentation, suivant la position du capteur.

La première partie de ce chapitre traitera du guide d'onde coplanaire disposé sous l'échantillon. Le capteur sera dans un premier temps modélisé, puis son principe de fonctionnement sera validé par simulations. Enfin, une étude sera menée concernant l'optimisation de ce dispositif pour la mesure de la sédimentation de solutions colloïdales.

Dans la seconde partie, nous présenterons les études menées sur le capteur disposé sur le côté de l'échantillon. Le fonctionnement de ce capteur sera d'abord présenté puis nous validerons son utilisation pour caractériser la stabilité d'échantillons, par simulations. Une étude portant sur l'optimisation du capteur sera présentée pour conclure ce chapitre.

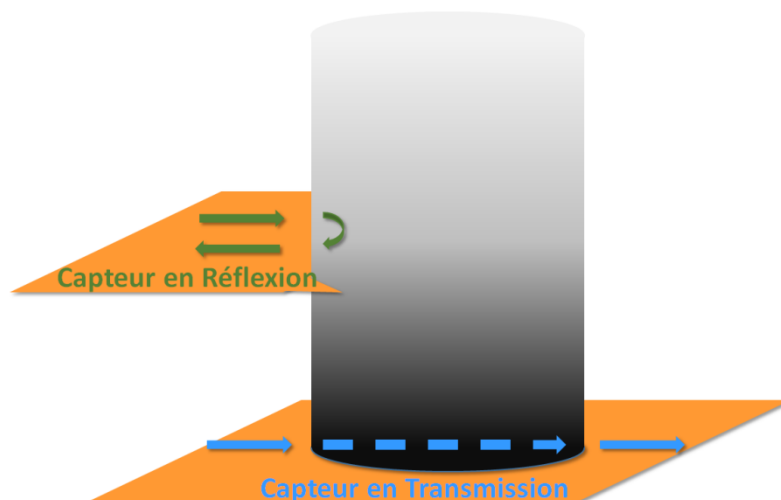


Figure 1 : Schéma de principe du système

2.2 Etude du capteur de fond de fiole

Ce paragraphe présente le premier capteur développé, dont le but est de mesurer la sédimentation d'une solution colloïdale. Une première version de ce capteur avait été développée par l'équipe MH2F, lors d'un stage de fin d'étude [7]. Nous avons, par la suite, amélioré ce capteur et présentons ici la version finale.

La mesure de la sédimentation avec ce capteur doit respecter les caractéristiques suivantes :

- être non intrusive, de façon à ne pas dégrader l'état naturel de la solution, et donc sa dynamique de déstabilisation,
- être sensible sur tout le fond du contenant. En effet, la sédimentation n'étant pas nécessairement homogène sur l'ensemble de la fiole, notamment au cours des premiers instants de mesure, le capteur doit déclencher dès les premiers dépôts d'agrégats en fond de fiole,
- couvrir quelques millimètres de hauteur, afin d'être sensible sur toute la durée de la sédimentation.

Dans un premier temps, le modèle mathématique décrivant le comportement du capteur sera développé. Par la suite, le fonctionnement du capteur sera validé par simulations. Enfin, une étude sera réalisée portant sur l'optimisation de la géométrie du capteur, afin de satisfaire au mieux le cahier des charges cité ci-dessus.

2.2.1 Modélisation du capteur

Le but de cette étude est de déterminer la relation entre les variations d'états de la solution colloïdale [2] et les modifications engendrées sur les paramètres microondes [43]. Nous chercherons dans un premier temps à établir la relation entre le champ électromagnétique rayonné et le liquide à l'étude, en statique, puis nous nous intéresserons au cas particulier du guide d'onde coplanaire. Enfin, nous chercherons à déterminer la sensibilité du système à la fraction volumique de l'échantillon à l'étude.

Description de l'interaction champ - matériau

On considère une tranche de longueur dl du champ électromagnétique le long du guide d'onde coplanaire. La puissance électromagnétique incidente, à l'entrée de cette tranche, est $P_i(l)$. La puissance transmise à la sortie de la tranche est $P_t(l + dl)$.

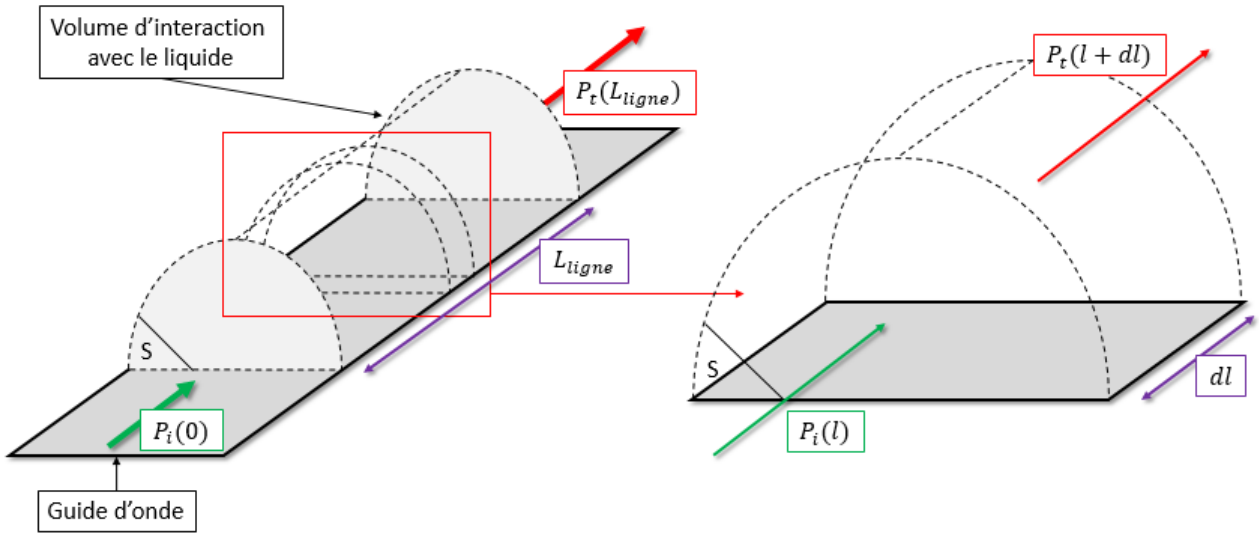


Figure 2 : Champ électromagnétique le long du guide d'onde (à gauche) et tranche du champ électromagnétique de longueur dl (à droite)

On note P_{loss} la puissance perdue dans le volume $(S \cdot dl)$ décrit figure 2, qui se calcule par :

$$P_{loss}(l) = P_t(l + dl) - P_i(l) \quad (1)$$

Sachant que l'expression des pertes est :

$$P_{loss}(l) = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \iint_S \epsilon'' \cdot |E|^2 \cdot dS \quad (2)$$

Avec S , la surface de la section du champ (voir figure 2).

Et celle de la puissance incidente est :

$$P_i(0) = \frac{|V_0|^2}{Z_c} \quad (3)$$

Avec

- V_0 la valeur efficace de l'onde incidente à l'entrée de la ligne,
- Z_c l'impédance caractéristique de la ligne.

On cherche ensuite la relation existant entre $|S_{21}|_{(dB)}$ – le paramètre de transmission des ondes électromagnétiques mesuré – et les puissances exprimées ci-dessus. En normalisant les pertes par la puissance incidente et en intégrant le long de la ligne, on obtient les relations suivantes :

$$\int_{L_{ligne}} \frac{P_{loss}(l)}{P_i(l)} \cdot dl = \int_{L_{ligne}} -\frac{dP_i(l)}{P_i(l)} \cdot dl = [-\ln(P_i(l))]_{l=0}^{l=L_{ligne}} \quad (4)$$

On a donc :

$$\int_{L_{ligne}} \frac{P_{loss}(l)}{P_i(l)} \cdot dl = \ln(P_i(0)) - \ln(P_t(L_{ligne})) \quad (5)$$

$$\int_{L_{ligne}} \frac{P_{loss}}{P_i} \cdot dl = \int_{L_{ligne}} \iint_S \frac{Z_c}{|V|^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' |E|^2 \cdot dS \cdot dl \quad (6)$$

Avec L_{ligne} , la longueur de la ligne.

Or,

$$|S_{21}|^2 = \frac{P_t(L_{ligne})}{P_i(0)} \quad (7)$$

D'où

$$\ln(P_t) - \ln(P_i) = \ln(|S_{21}|^2) = \frac{\ln(10)}{10} \cdot |S_{21}|_{(dB)} \quad (8)$$

On a donc

$$|S_{21}|_{(dB)} = -\frac{10}{\ln(10)} \int_{L_{ligne}} \frac{P_{loss}(l)}{P_i(l)} \cdot dl \quad (9)$$

Il s'agit de la transmission dans la zone où le fluide à caractériser est présent. La prise en compte des lignes d'accès rajoutera un facteur multiplicatif à $|S_{21}|_{(dB)}$ qui sera in fine soustrait par l'approche différentielle.

En remplaçant P_{loss} par (2), on obtient :

$$|S_{21}|_{(dB)} = -\frac{10}{\ln(10)} \cdot \int_{L_{ligne}} \iint_S \frac{Z_c}{|V_0|^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' |E|^2 \cdot dS \cdot dl \quad (10)$$

$$|S_{21}|_{(dB)} = -\frac{10}{\ln(10)} \cdot \frac{Z_c}{|V_0|^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \int_{L_{ligne}} \iint_S \varepsilon'' |E|^2 \cdot dS \cdot dl \quad (11)$$

Finalement, on obtient la relation suivante, liant $|S_{21}|_{(dB)}$ à ε'' :

$$|S_{21}|_{(dB)} = A_{HF} \int_{L_{ligne}} \iint_S \varepsilon'' |E|^2 \cdot dS \cdot dl \quad (12)$$

En posant

$$A_{HF} = -\frac{5}{\ln(10)} \cdot \frac{Z_c}{|V_0|^2} \cdot \omega \cdot \varepsilon_0$$

Cas du guide d'onde coplanaire

Le système à modéliser étant complexe, certaines hypothèses de calcul sont nécessaires :

- On considère que le volume sondé est parallélépipédique : soient D_x, D_y, D_z le développement du champ électromagnétique selon, respectivement, les axes x, y et z.
- Afin de modéliser la sédimentation des particules dans le fond de la fiole, on considère que la fraction volumique dans la zone sondée par le champ électromagnétique est homogène.
- Enfin, on considère que le volume sondé par le champ électromagnétique ne varie pas en fonction du temps et de la sédimentation.

On définit le repère orthonormé (x,y,z) comme suit :

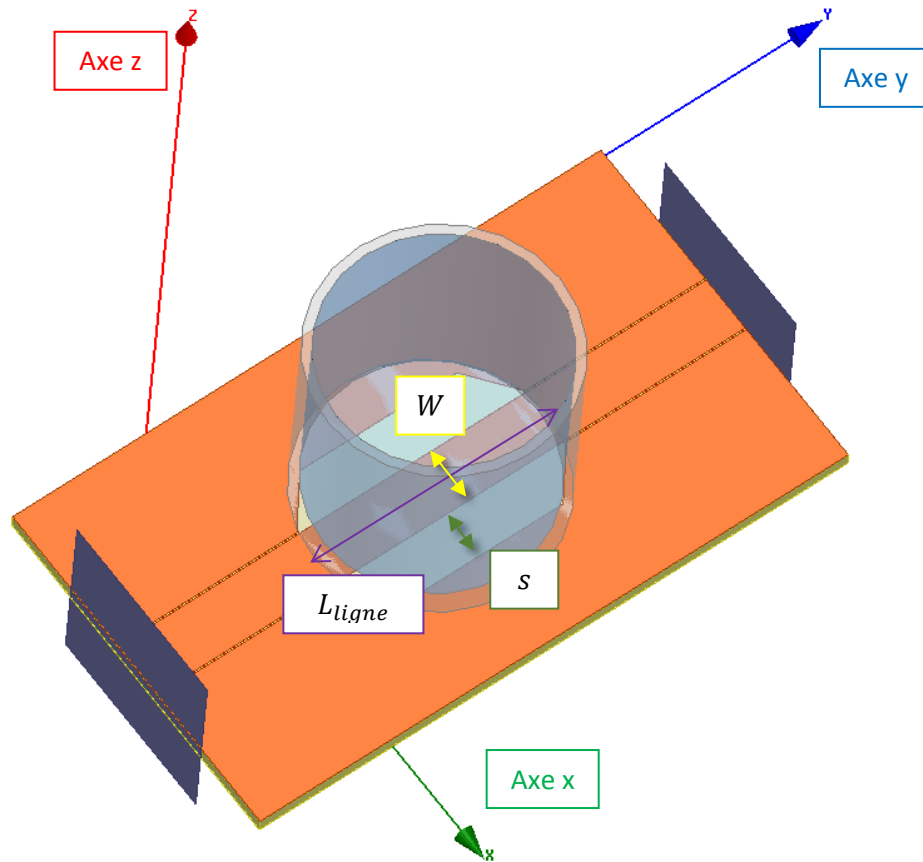


Figure 3 : Repère orthonormé et schéma de l'ensemble capteur en fond de fiole + fiole

On repart ici du résultat (12) :

$$|S_{21}|_{(dB)} = A_{HF} \int_{L_{ligne}} \iint_S \cdot \varepsilon'' |E|^2 \cdot dS \cdot dl \quad (12)$$

En considérant les hypothèses précédemment énoncées, et notamment que la permittivité complexe du mélange est homogène sur tout le volume sondé, on a alors :

$$|S21|_{(dB)} = A_{HF} \cdot \varepsilon'' \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} |E|^2 \cdot dV \quad (13)$$

Le modèle de Silberstein représente une bonne approximation de la permittivité effective d'un mélange, pour des faibles fractions volumiques, comme présenté au chapitre I. D'après l'équation de Silberstein, la permittivité effective de la solution est :

$$\varepsilon_{eff}^* = \Phi_v \cdot \varepsilon_p^* + (1 - \Phi_v) \cdot \varepsilon_c^*$$

D'où le résultat suivant :

$$|S21|_{(dB)} = A_{HF} \cdot (\Phi_v \cdot \varepsilon_p'' + (1 - \Phi_v) \cdot \varepsilon_c'') \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} |E|^2 \cdot dV \quad (14)$$

Approche différentielle

Le but de cette étude est de mettre au point un instrument permettant de mesurer la stabilité d'une solution colloïdale, c'est-à-dire la variation de fraction volumique dans une zone définie de la solution. Pour cela, nous avons choisi de réaliser une mesure différentielle, c'est-à-dire que les résultats de mesure sont normalisés par rapport à une mesure de référence.

On choisit cette mesure de référence comme étant la mesure de l'état initial d'une solution colloïdale, c'est-à-dire la mesure à $t=0$ min.

Le résultat de la mesure de l'état initial est :

$$|S21|_{(dB)}(t = 0) = A_{HF} \cdot (\Phi_0 \cdot \varepsilon_p'' + (1 - \Phi_0) \cdot \varepsilon_c'') \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} |E|^2 \cdot dV \quad (15)$$

Cet enregistrement de l'état initial de la solution servira à normaliser toutes les mesures suivantes. Cette normalisation présente plusieurs avantages :

- Cela permet de soustraire la contribution du montage aux résultats de mesure (erreur due à la longueur des câbles, aux lignes d'accès, à l'impédance de normalisation, à l'épaisseur de verre de la fiole...) Nous pouvons ainsi réduire l'erreur de mesure (pour plus de détails, voir le chapitre III, paragraphe 3.2.2).
- Cela facilite la lecture des résultats de mesure, qui représentent alors une variation de l'état de la solution par rapport à un état initial que l'on force à 0.

Les résultats de mesure s'expriment alors sous la forme suivante :

$$\Delta|S21|_{(dB)} = |S21|(t)_{(dB)} - |S21|(t = 0)_{(dB)} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta|S21|_{(dB)} = & A_{HF} \cdot (\Phi_v \cdot \varepsilon''_p + (1 - \Phi_v) \cdot \varepsilon''_c) \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} |E|^2 \cdot dV \\ & - A_{HF} \cdot (\Phi_0 \cdot \varepsilon''_p + (1 - \Phi_0) \cdot \varepsilon''_c) \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} |E|^2 \cdot dV \end{aligned}$$

En développant les calculs, on obtient :

$$\Delta|S21|_{(dB)} = A_{HF} \cdot (\Phi_v - \Phi_0) \cdot (\varepsilon''_p - \varepsilon''_c) \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} |E|^2 \cdot dV \quad (17)$$

Cette équation traduit le fait que notre système est sensible :

- aux paramètres géométriques du capteur (via A_{HF} et l'intégrale du champ électromagnétique),
- à la fréquence d'analyse (via A_{HF}),
- aux caractéristiques de la solution (permittivités complexes des particules et du milieu hôte, fraction volumique en particules).

Sensibilité du système de mesure

A partir de l'équation de fonctionnement du capteur (17), il est possible de calculer la sensibilité de notre système à la sédimentation d'une solution et ainsi identifier les variables régissant cette sensibilité.

On définit la sensibilité de mesure (S_{mesure}) à la fraction volumique en particules de la solution colloïdale donnée comme étant la réponse du système hyperfréquence $d(\Delta|S21|_{(dB)}(\Phi_v))$ à une faible variation de fraction volumique dans le volume d'analyse ($d\Phi_v$), à une fraction volumique donnée.

$$S_{mesure}(\Phi_v) = \frac{d(\Delta|S21|_{(dB)}(\Phi_v))}{d\Phi_v} \quad (18)$$

On a alors :

$$S_{mesure}(\Phi_v) = \frac{5}{\ln(10)} \cdot \frac{Z_c \omega \varepsilon_0}{|V_0|^2} \cdot [\varepsilon''_p - \varepsilon''_c] \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} |E|^2 \cdot dV \quad (19)$$

E_{max} étant le champ électrique efficace maximum, se situant au niveau des gaps de la ligne coplanaire, on a alors la relation :

$$|V_0| = |E_{max}| \cdot s$$

Avec s la largeur des gaps coplanaires (voir figure 3).

On a donc :

$$S_{mesure}(\Phi_v) = - \frac{5 \cdot \varepsilon_0}{\ln(10)} \cdot \frac{Z_c \cdot \omega}{s^2} \cdot [\varepsilon''_p - \varepsilon''_c] \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{L_{ligne}} \int_0^{D_z} \frac{|E|^2}{|E_{max}|^2} \cdot dV \quad (20)$$

On considère que le champ électrique peut être défini comme :

$$|E|^2 = f_x(x) \cdot f_y(y) \cdot f_z(z) \cdot |E_{max}|^2$$

Avec

$$f_x(0) = f_y(0) = f_z(0) = 1$$

On en déduit que :

$$S_{mesure}(\Phi_v) = - \frac{5 \cdot \varepsilon_0}{\ln(10)} \cdot \frac{Z_c \cdot \omega}{s^2} \cdot [\varepsilon''_p - \varepsilon''_c] \cdot R_x \cdot R_y \cdot R_z \quad (21)$$

Avec

$$R_x = \int_{-D_x/2}^{D_x/2} f_x(x) \cdot dx, \text{ qui quantifie la résolution du champ selon l'axe } x.$$

$$R_y = \int_0^{L_{ligne}} f_y(y) \cdot dy, \text{ qui quantifie la résolution du champ selon l'axe } y.$$

$$R_z = \int_0^{D_z} f_z(z) \cdot dz, \text{ qui quantifie la résolution du champ selon l'axe } z.$$

Finalement, on aboutit au modèle analytique de la sensibilité de mesure suivant :

$$S_{\text{mesure}}(\Phi_v) = -\frac{5 \cdot \varepsilon_0}{\ln(10)} \cdot \frac{Z_c \cdot \omega}{s^2} \cdot [\varepsilon''_p - \varepsilon''_c] \cdot R_x \cdot R_y \cdot R_z \quad (22)$$

On a montré ici que la sensibilité de mesure est dépendante :

- des paramètres géométriques du capteur (Z_c et s),
- de la distribution du champ électromagnétique (R_x , R_y et R_z),
- de la fréquence d'analyse (ω),
- des caractéristiques de la solution ($\varepsilon''_p - \varepsilon''_c$).

En conclusion, on a la relation de fonctionnement du système suivante :

$$\Delta|S_{21}|_{(dB)} = S_{\text{mesure}}(\Phi_v) \cdot (\Phi_v - \Phi_0) \quad (23)$$

2.2.2 Validation du modèle par simulation électromagnétique

Le modèle du capteur ayant été abouti, le but est maintenant de vérifier sa validité, et notamment la capacité du système à mesurer la sédimentation d'une solution.

La validation théorique a été faite en deux temps :

- Dans un premier temps, nous avons cherché à valider le modèle de sensibilité du capteur en induisant une variation contrôlée de permittivité dans la zone de détection. Pour cela, nous avons simulé le dépôt de couches d'éthanol de 1mm d'épaisseur dans de l'air.
- Dans un second temps, le capteur a été validé sur un cas plus réel, en simulant la sédimentation d'une solution de silice dans de l'eau DI.

Ces validations théoriques sont faites par simulations, avec le logiciel de simulation électromagnétique Ansys HFSS.

Validation par simulation de dépôt d'éthanol

Une étude précédente [7] a montré que le système hyperfréquence utilisé atteint un maximum de sensibilité autour de la fréquence 5,5 GHz. Pour cette raison, la permittivité relative de l'éthanol sera considérée à sa valeur à 5,5 GHz (valeur obtenue par mesures sur un banc approprié au LAAS-CNRS), c'est-à-dire :

$$\varepsilon' = 7,58 \text{ et } \varepsilon'' = 6,75$$

Un dépôt d'éthanol dans le fond de la fiole est simulé, 1mm par 1mm, comme présenté sur la figure 4.

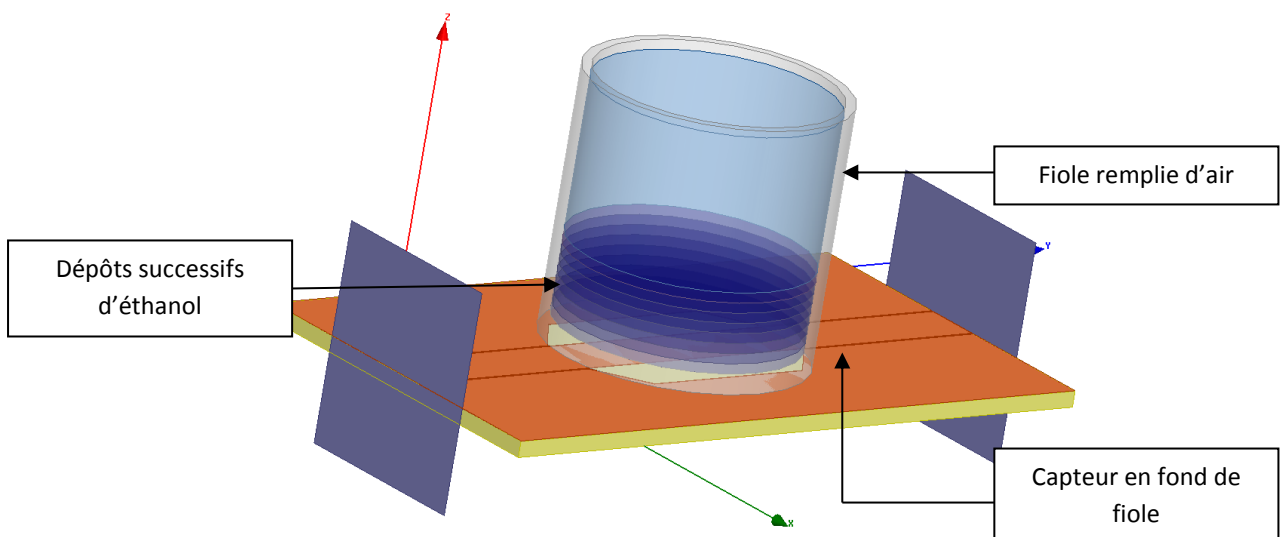


Figure 4 : Système représentant la sédimentation de couches successives d'éthanol dans le fond du contenant - Simulations HFSS

D'après les hypothèses formulées ci-dessus, on a $\Phi_0 = 0$ car initialement la concentration en éthanol est nulle, et ε_c'' , qui est la partie imaginaire de la permittivité de l'air, est nulle.

On considère de plus la fraction volumique en éthanol comme étant :

$$\Phi_v = \begin{cases} h/R_z & \text{si } h < R_z \\ 1 & \text{si } h \geq R_z \end{cases}$$

On aboutit alors à la relation suivante (se référer à l'équation 22) :

$$\Delta|S_{21}|_{(dB)} = \begin{cases} S_{mesure} \cdot \frac{h}{R_z} & \text{si } h < R_z \\ S_{mesure} & \text{si } h \geq R_z \end{cases} \quad (24)$$

$$(25)$$

La courbe figure 5 présente la variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) en fonction de la hauteur d'éthanol, à la fréquence $f = 5,5 \text{ GHz} \pm 0,1 \text{ GHz}$. A noter que le critère de choix de la fréquence d'analyse n'est pas développé dans ce chapitre car il est présenté en détails dans le chapitre III.

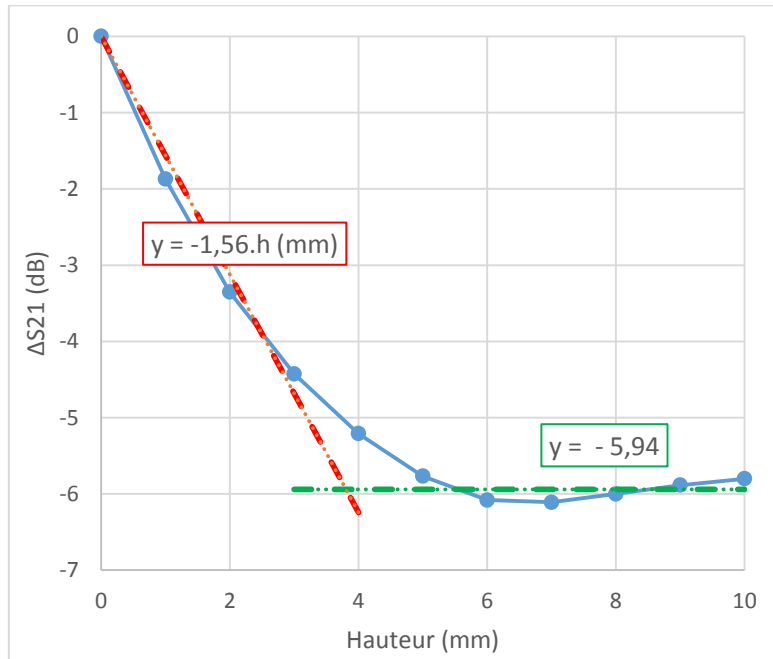


Figure 5 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) en fonction de la hauteur d'éthanol – $f = 5,5 \text{ GHz}$ – Simulations HFSS

On distingue clairement deux zones sur ce graphique :

- Une zone linéaire (pour $h < 2 \text{ mm}$) conforme à la relation (24)

$$\Delta|S_{21}|_{(dB)-simulé} = -1,56 \cdot h$$

- La seconde zone, saturée, pour $h > 6\text{mm}$, qui est en adéquation avec (25)

$$\Delta|S_{21}|_{(dB)-\text{simulé}} = -5,94 \text{ dB}$$

Cette valeur correspond en fait à la sensibilité du capteur qui vaut donc :

$$S_{\text{mesure}} = -5,94 \text{ dB}$$

Pour un contraste de permittivité $\Delta\epsilon'' = 6,75$

Le modèle asymptotique proposé traduit donc bien qualitativement les résultats de simulation, et valide ainsi le modèle analytique proposé. Cette étude nous permet de confirmer que la réponse du capteur en fond de fiole est proportionnelle à une variation de hauteur de sédiment, dans la limite de la résolution du champ selon l'axe z (R_z).

Validation par simulation d'une sédimentation de silice

Le but de cette étude est de valider la capacité du système hyperfréquence développé à mesurer une variation de fraction volumique dans le volume d'analyse. Pour cela, un système modèle a été choisi ; il s'agit d'une solution de silice dans de l'eau DI. Ce système modèle a été sélectionné pour l'ensemble des validations du capteur en fond de fiole car il présente plusieurs avantages, dont les suivants :

- il est relativement monodisperse,
- il se déstabilise rapidement (on peut observer une sédimentation en moins d'une heure),
- il est facilement dispersable dans de l'eau DI,
- il permet de réaliser des mesures comparatives entre la technique hyperfréquence et le Turbiscan.

Pour les simulations, un matériau est créé, noté Silice-[concentration], dont la permittivité relative est calculée à partir de la relation de Silberstein, à 5,5 GHz. Le système modélisé avec Ansys HFSS est identique à celui présenté au paragraphe précédent, les dépôts d'éthanol étant remplacés par un mélange de silice dont on fait varier la fraction volumique.

La variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) en fonction de la fraction volumique, à $f=5,6$ GHz $\pm 0,1$ GHz, est présentée figure 6.

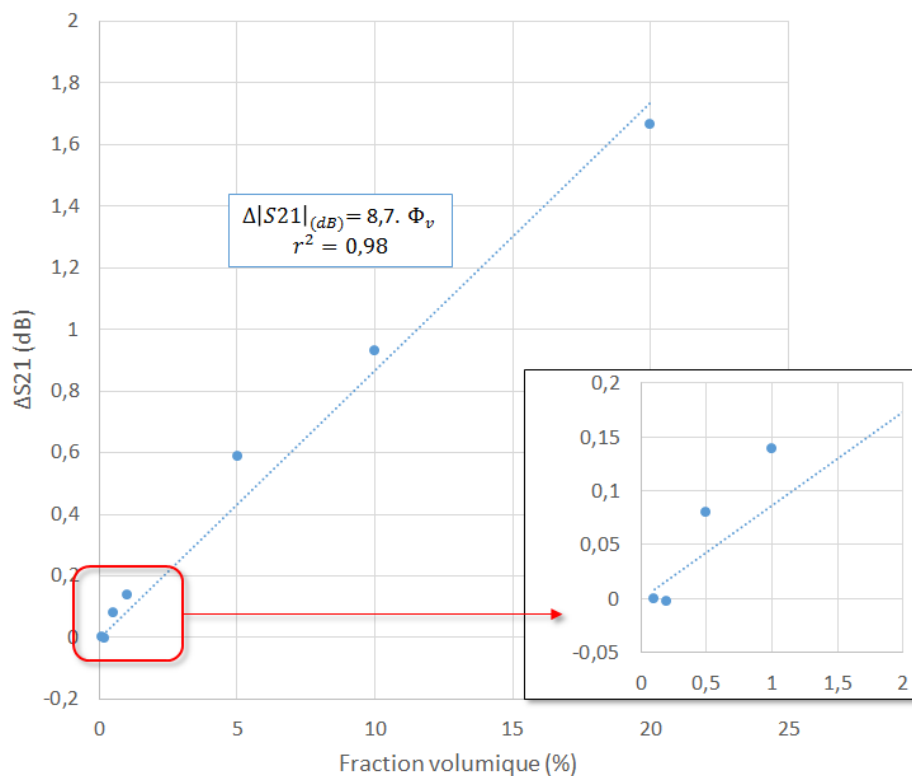


Figure 6 : Variation de $\Delta|S_{21}|$ (dB) en fonction de la fraction volumique - Résultats de simulations Ansys HFSS

Ce graphique montre que la variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ est bien linéaire en fonction de la fraction volumique de la dispersion étudiée, avec une sensibilité simulée de -8,7 dB. Ce résultat nous permet dans un premier temps de valider le modèle analytique établi au paragraphe précédent, mais également de valider la capacité du capteur en fond de fiole à mesurer la sédimentation de solutions modèles de silice.

2.2.3 Optimisation

Le capteur en fond de fiole étant supposé mesurer la sédimentation de solutions dès les premiers dépôts de sédiment, il est important qu'il respecte les conditions suivantes :

- Offrir une « bonne » couverture par le champ électrique de l'ensemble du fond de l'échantillon. Ceci imposera un champ électrique le plus intense possible pour un maximum de sensibilité et une distribution uniforme pour une meilleure reproductibilité.
- Etre sensible sur au moins 2 mm à l'intérieur de la fiole, sachant que le contenant présente un fond en verre incurvé d'une épaisseur d'environ 1,6mm.

Une piste d'amélioration de la première génération de capteurs a donc été d'élargir les gaps du guide d'onde au niveau de la fiole, de façon à couvrir une plus grande surface du fond de fiole. Deux capteurs ont ainsi été modélisés puis testés afin de comparer différentes géométries et de déterminer quel dispositif présente la meilleure sensibilité. Les capteurs testés sont présentés figure 7 et leurs caractéristiques décrites au tableau 1.

| | Capteur A | Capteur B |
|-------------------------|-----------|-----------|
| W (mm) | 6 | 6 |
| S (mm) | 0,16 | 6 |
| L_{ligne} (mm) | 20 | 20 |

Tableau 1 : Caractéristiques des deux géométries de capteurs testées (voir figure 3 pour la définition de S , W et L_{ligne})

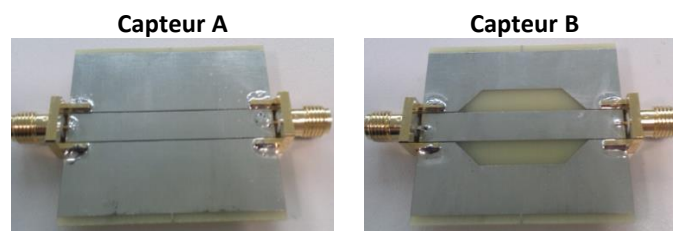


Figure 7 : Masque des deux géométries de capteurs testées

Modélisation électromagnétique

Ces deux capteurs ont été modélisés, afin d'observer le développement du champ dans la fiole en fonction de la largeur des gaps. La configuration de simulation est identique à celle présentée en figure 3, la fiole étant cette fois remplie d'eau DI.

Comme décrit précédemment, les deux conditions à respecter concernant le développement du champ au fond de la fiole sont une couverture homogène du fond du contenant et une bonne sensibilité sur 2mm de profondeur au-dessus du fond en verre. Compte-tenu de ces conditions, les axes d'intérêt pour cette étude sont le développement du champ selon l'axe x et selon l'axe z .

- Couverture maximale et homogène par le champ électrique.

Le développement du champ selon l'axe x est tracé figure 8 pour les deux types de capteur, pour $y=18\text{mm}$ (c'est-à-dire au centre de la fiole) et $z=0\text{mm}$ (c'est-à-dire à la cote de la face supérieure du guide d'onde coplanaire).

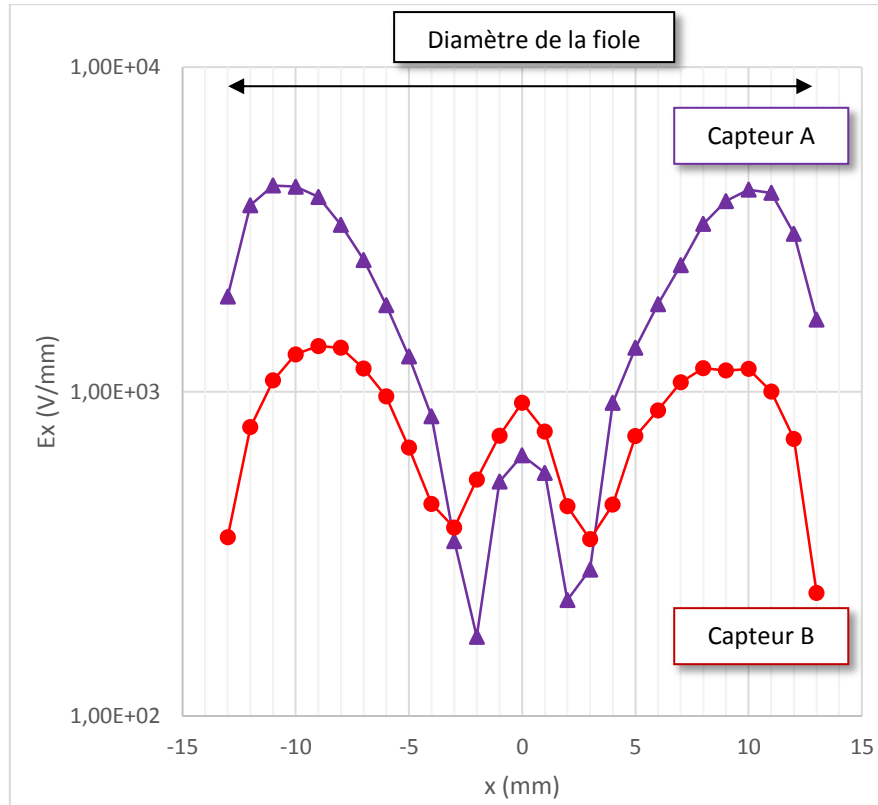


Figure 8 : Développement du champ électromagnétique selon l'axe x, pour les capteurs de type A et B

On pose I_{champ} , défini comme le paramètre caractérisant l'intensité du champ au fond de la fiole selon l'axe x préalablement défini :

$$I_{champ} = \int_{a_{fiole}} |E|^2 \cdot dx$$

On définit également K_{champ} , qui quantifie l'homogénéité du champ au fond de la fiole selon l'axe x :

$$K_{champ} = E_{max}/E_{min}$$

Les valeurs de ces paramètres obtenus avec les capteurs A et B sont présentées au tableau 2.

| | I_{champ} | K_{champ} |
|-----------|-------------------|-------------------|
| Capteur A | $1,76 \cdot 10^8$ | $6,05 \cdot 10^2$ |
| Capteur B | $2,13 \cdot 10^7$ | 3,94 |

Tableau 2 : Caractéristiques du champ électrique en fond de fiole

D'après les résultats du tableau 2, on observe que le champ électrique obtenu avec le capteur A présente l'avantage d'être dix fois plus intense que le champ électrique obtenu avec le capteur B. On s'attend donc à ce que la mesure de sédimentation avec le capteur A soit plus sensible que celle avec le capteur B.

En revanche, d'un point de vue homogénéité du champ au fond de la fiole, le champ électrique obtenu avec le capteur B présente une répartition spatiale beaucoup plus homogène – on observe un écart d'un facteur 100 – que le capteur A.

Il apparaît alors qu'un compromis devra être fait entre la sensibilité et l'homogénéité de la mesure.

➤ Pénétration du champ dans la fiole.

Afin de caractériser la profondeur de pénétration du champ dans la fiole, la variation du champ électromagnétique est tracée selon l'axe z . On choisit de se placer sur un ventre du champ, c'est-à-dire dans une zone où le champ est plus intense, $x=10\text{mm}$ et $y=10\text{mm}$. Le développement du champ selon l'axe z obtenu pour les deux capteurs est présenté à la figure 9.

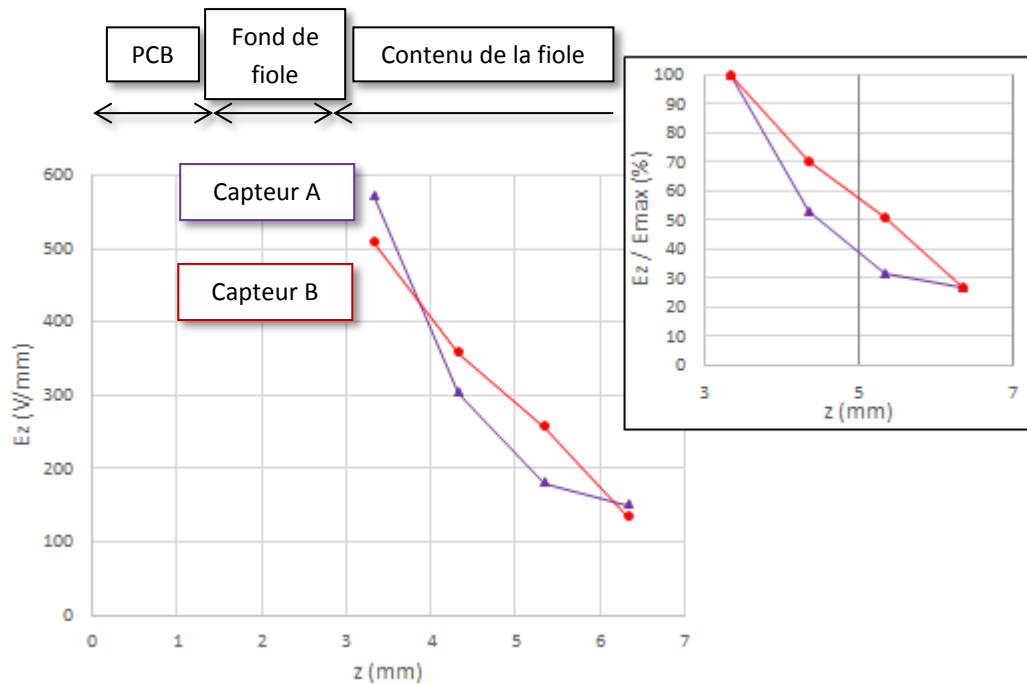


Figure 9 : Développement du champ électromagnétique selon l'axe z pour les capteurs de type A et B

On peut observer sur ce graphique que le capteur A présente un champ plus intense en bord de capteur, mais avec une décroissance plus rapide ; en effet, le champ a perdu la moitié de son intensité dès le premier millimètre de pénétration.

En revanche, on observe que le capteur B permet d'obtenir un champ moins intense, mais de décroissance plus lente ; la moitié de l'intensité maximale du champ est atteinte au deuxième millimètre. En insert de la figure 9, un graphique présente le développement du champ selon l'axe z , normalisé par rapport à la valeur maximale du champ.

Ainsi, cette étude théorique nous permet de présélectionner le capteur B pour répondre aux critères de répétabilité de mesure et de profondeur de pénétration du champ.

Résultats expérimentaux

Afin de déterminer l'impact sur les mesures de l'élargissement des gaps, la sédimentation de solutions de silice de diamètre 500nm et de concentration $C=5\%wt$ et $C=10\%wt$ est mesurée avec les deux géométries de capteurs. Chaque combinaison est mesurée cinq fois, avec le capteur A puis avec le capteur B. Le graphique de la figure 10 représente la variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps mesurée avec chaque circuit, ainsi que l'écart type des mesures, pour les solutions de silice $C=5\%wt$.

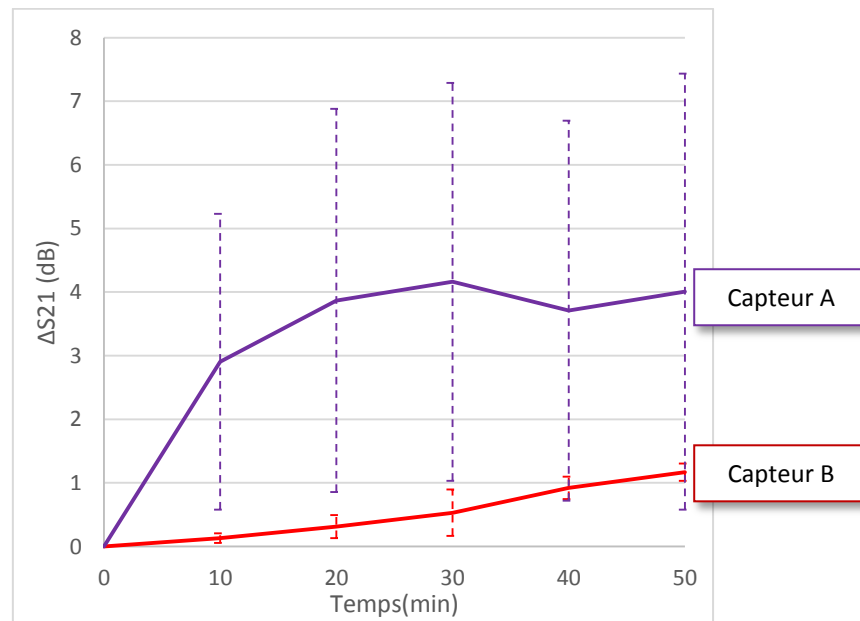


Figure 10 : Variations du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps mesurées avec les capteurs A et B

Mélanges de silice ($d=500nm$ $C=5\%wt$) dans de l'eau DI

On observe sur ce graphique que le capteur A présente une sensibilité plus importante à la sédimentation de la silice que le capteur B.

| | Sensibilité à 10 min (dB/min) | Sensibilité à 50 min (dB/min) |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Capteur A | 0,29 | 0,03 |
| Capteur B | 0,013 | 0,025 |

Tableau 3 : Sensibilité de mesure à la sédimentation de la silice des capteurs A et B à 10min et 50min

Cela correspond aux résultats obtenus par simulations, à savoir que le champ généré par le capteur A est plus intense que celui généré par le capteur B.

Cependant, on observe au tableau 4 que l'écart type de mesure est plus élevé pour le circuit A. De nouveau, ce résultat est cohérent avec les résultats de simulations. En effet, nous avons montré que le circuit B couvre le fond de fiole de façon plus homogène que le circuit A.

| | Ecart type à 10 min (%) | Ecart type à 50 min (%) |
|-----------|----------------------------|----------------------------|
| Capteur A | 80 | 85 |
| Capteur B | 57 | 10 |

Tableau 4 : Ecart type de mesure pour les capteurs A et B à 10min et 50 min de mesure

Les mêmes essais sont réalisés avec une solution de silice $d=500\text{nm}$ et $C=10\%\text{wt}$. Les résultats de mesure sont présentés figure 11.

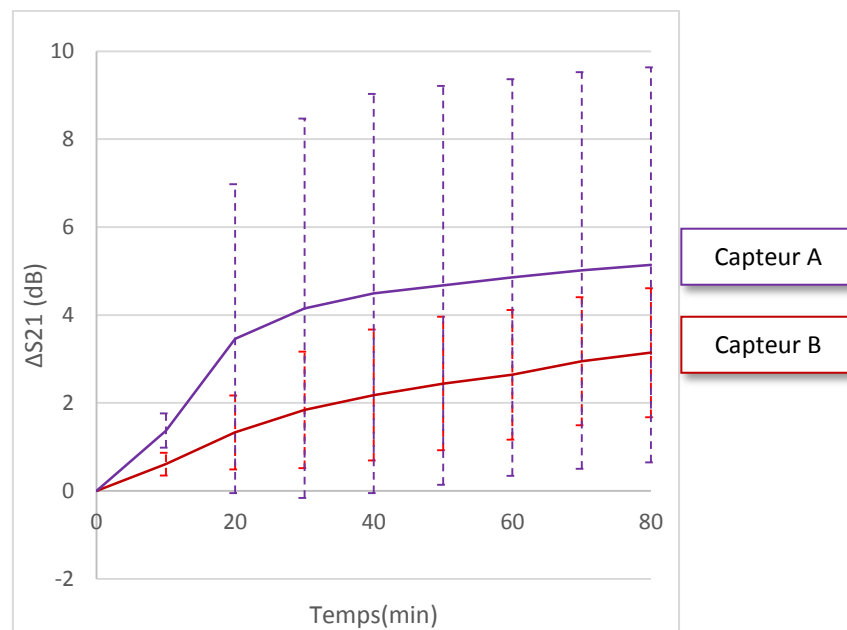


Figure 11 : Variations du paramètre $\Delta|S_{21}|(\text{dB})$ en fonction du temps mesurées avec les capteurs A et B

Mélanges de silice ($d=500\text{nm}$ $C=10\%\text{wt}$) dans de l'eau DI

A nouveau, on observe sur ce graphique que les mesures réalisées avec le capteur A sont plus sensibles à la sédimentation, mais présentent un écart type plus important.

En théorie, le système hyperfréquence développé présente une forte sensibilité aux produits qu'il est destiné à caractériser (par exemple des oxydes métalliques, des noirs de carbone...). Pour cette raison, nous avons décidé de privilégier la répétabilité de mesure à la sensibilité du système à la sédimentation et **nous avons donc sélectionné le capteur B.**

2.3 Etude des capteurs de bord

De même que pour le capteur en fond de fiole, un modèle analytique a été développé pour le capteur en bord de fiole, décrivant l'interaction entre le champ électromagnétique et le liquide à analyser, puis la mesure de stabilité.

2.3.1 Modélisation du capteur

Description de l'interaction champ-matériau

On considère une ligne de longueur L , dont on néglige les pertes, et de coefficient de réflexion Γ_e . Le schéma figure 12 représente le capteur en réflexion, positionné contre la fiole remplie de liquide.

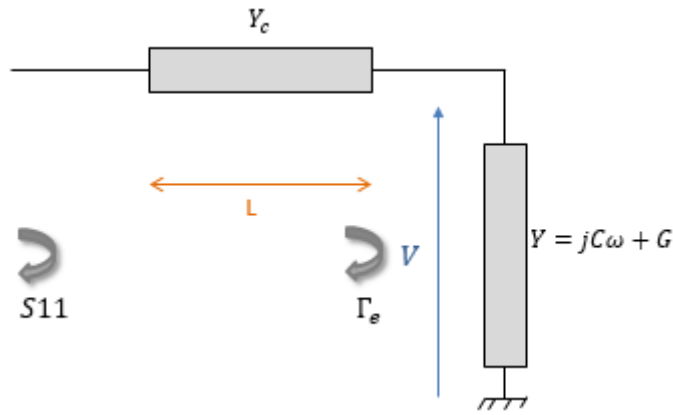


Figure 12 : Schéma électrique du capteur en réflexion

Avec

- Y_c , l'admittance caractéristique de la ligne,
- Y , l'admittance de la charge située en bout de ligne (dans notre cas, il représente la fiole et son contenu).

L'énergie électrique dans l'admittance est :

$$\xi_e = \iiint \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon'}{2} |E|^2 \cdot dV \quad (26)$$

Que l'on peut également exprimer sous la forme :

$$\xi_e = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (27)$$

On a donc :

$$\iiint \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon'}{2} |E|^2 \cdot dV = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (28)$$

Si l'on tient compte dans cette équation des pertes électromagnétiques, représentées par ε'' et G , on obtient alors :

$$\iiint \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^*}{2} |E|^2 \cdot dV = \frac{1}{2} \cdot \left(C + \frac{G}{j\omega} \right) \cdot V^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{Y}{j\omega} V^2 \quad (29)$$

Finalement, on a la relation suivante :

$$Y = j\omega \cdot \frac{1}{V^2} \iiint \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^* |E|^2 dV \quad (30)$$

On considère que $Y \ll Y_c$, c'est-à-dire que l'impédance caractéristique de la ligne est plus importante que la charge apportée par la fiole et son contenu. Dans ce cas, on a la relation (par développement linéaire de l'expression à l'ordre 1) :

$$\Gamma_e = \frac{1 - Y/Y_c}{1 + Y/Y_c} = 1 - 2 \frac{Y}{Y_c} + o\left(\left[\frac{Y}{Y_c}\right]^2\right)$$

Γ_e est le coefficient de réflexion du système, autrement dit le paramètre S11 qui est mesuré avec l'analyseur de réseau vectoriel.

On obtient :

$$\Gamma_e = 1 - \frac{2}{Y_c} \cdot j\omega \cdot \frac{\varepsilon_0}{V^2} \iiint \varepsilon^* |E|^2 dV \quad (31)$$

qui donne :

$$|\Gamma_e|_{(dB)} = 10 \cdot \log \left(\left| 1 - \frac{2}{Y_c} \cdot j\omega \cdot \frac{\varepsilon_0}{V^2} \iiint \varepsilon^* |E|^2 dV \right| \right) \quad (32)$$

et se décompose :

$$|\Gamma_e|_{(dB)} = 10 \cdot \log \left(\left| \left(1 + \frac{2}{Y_c} \cdot \omega \cdot \frac{\varepsilon_0}{V^2} \iiint \varepsilon'' |E|^2 dV \right)^2 + \left(\frac{2}{Y_c} \cdot \omega \cdot \frac{\varepsilon_0}{V^2} \iiint \varepsilon' |E|^2 dV \right)^2 \right| \right) \quad (33)$$

En développant l'expression et en négligeant les termes d'ordre 2, on obtient la relation suivante :

$$|\Gamma_e|_{(dB)} = 10 \cdot \log \left(\left| 1 - \frac{4}{Y_c} \cdot \omega \cdot \frac{\varepsilon_0}{V^2} \iiint \varepsilon'' |E|^2 dV \right| \right) \quad (34)$$

Le développement en série de Taylor à l'ordre 1 de cette expression nous donne la relation :

Note : on rappelle que pour une ligne sans pertes $|\Gamma_e| = |S_{11}|$

$$|S_{11}|_{(dB)} = |\Gamma_e|_{(dB)} = -\frac{40}{Y_c \cdot \ln(10)} \cdot \omega \cdot \frac{\varepsilon_0}{V^2} \iiint \varepsilon'' |E|^2 dV \quad (35)$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$|S_{11}|_{(dB)} = N_{HF} \iiint \varepsilon'' |E|^2 dV \quad (36)$$

Avec

$$N_{HF} = -\frac{40}{Y_c} \cdot \omega \cdot \frac{\varepsilon_0}{V^2}$$

Note :

De même que pour le modèle analytique du capteur en fond de fiole, on a les relations suivantes :

$$V = E_{max} \cdot s$$

$$Y_c = \frac{1}{Z_c}$$

Cas du guide d'onde coplanaire

Dans ce paragraphe, nous présentons la réponse à une sédimentation du capteur situé en bord de fiole. Les hypothèses de calcul sont les mêmes qu'au paragraphe 2.2.1, c'est-à-dire :

- Le volume sondé est parallélépipédique : soient D_x, D_y, D_z le développement du champ électromagnétique à l'intérieur de la fiole selon, respectivement, les axes x, y et z.
- Afin de modéliser la sédimentation des particules dans le fond de la fiole, on considère que la fraction volumique dans la zone sondée par le champ électromagnétique est homogène sur tout le volume sondé.

Un repère orthonormé direct (x,y,z), centré sur le bord de la fiole au contact avec le capteur, est défini. Le capteur est à la hauteur h_0 par rapport au fond de la fiole.

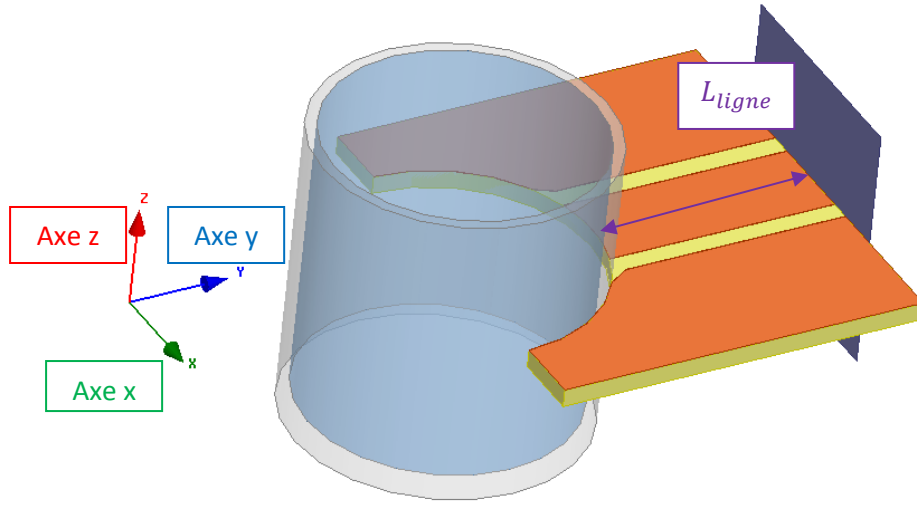


Figure 13 : Schéma du montage d'un capteur en bord de fiole

On repart ici du résultat (36) :

$$|S_{11}|_{(dB)} = N_{HF} \iiint \varepsilon'' |E|^2 dV \quad (36)$$

On considère que la permittivité est constante sur l'ensemble du volume sondé. On peut alors sortir cette constante de l'intégrale. En développant l'expression de la permittivité complexe du mélange suivant le modèle de Silbertsein, on a :

$$\begin{aligned} |S_{11}|_{(dB)} = & N_{HF} \cdot \varepsilon''_{verre} \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{t_{verre}} \int_{-D_z/2}^{D_z/2} |E|^2 \cdot dV \\ & + N_{HF} [(\Phi_v \cdot \varepsilon''_p + (1 - \Phi_v) \cdot \varepsilon''_c) \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_{t_{verre}}^{D_y} \int_{-D_z/2}^{D_z/2} |E|^2 \cdot dV \end{aligned} \quad (37)$$

Approche différentielle

De même que pour le dispositif en fond de fiole, le capteur en bord de fiole réalise une mesure différentielle, c'est-à-dire normalisée par rapport à la mesure à $t=0$ min.

Le résultat de la mesure de l'état initial est :

$$|S11|_{(dB)}(t=0) = N_{HF} \cdot \varepsilon''_{verre} \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_0^{t_{verre}} \int_{-D_z/2}^{D_z/2} |E|^2 \cdot dV \quad (38)$$

$$+ N_{HF} [(\Phi_v \cdot \varepsilon''_p + (1 - \Phi_v) \cdot \varepsilon''_c) \cdot \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_{t_{verre}}^{D_y} \int_{-D_z/2}^{D_z/2} |E|^2 \cdot dV$$

Les résultats de mesure s'expriment alors sous la forme suivante :

$$\Delta|S11|_{(dB)} = |S11|_{(dB)}(t) - |S11|_{(dB)}(t=0) \quad (39)$$

On considère que les variations de la norme du champ sont négligeables lors de la sédimentation. On peut alors développer les calculs comme suit :

$$\Delta|S11|_{(dB)} = N_{HF} \cdot (\Phi_v - \Phi_0) \cdot (\varepsilon''_p - \varepsilon''_c) \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_{t_{verre}}^{D_y} \int_{-D_z/2}^{+D_z/2} |E|^2 \cdot dV \quad (40)$$

De même que précédemment, cette équation traduit le fait que notre système est sensible :

- aux paramètres géométriques du capteur,
- à la fréquence d'analyse,
- aux caractéristiques de la solution (permittivités complexes des particules et du milieu hôte, fraction volumique en particules).

Sensibilité du système de mesure

A partir de l'équation de fonctionnement du capteur, il est possible de calculer la sensibilité de notre système à la sédimentation d'une solution et ainsi identifier les variables régissant cette sensibilité.

On définit la sensibilité de mesure (S_{mesure}) à la fraction volumique des particules de la solution colloïdale donnée comme étant la réponse du système hyperfréquence $d(\Delta|S11|_{(dB)}(\Phi_v))$ à une faible variation de fraction volumique dans le volume d'analyse $d\Phi_v$, à une fraction volumique donnée.

$$S_{mesure}(\Phi_v) = \frac{d(|S11|_{(dB)}(\Phi_v))}{d\Phi_v} \quad (41)$$

On a alors :

$$S_{mesure}(\Phi_v) = - \frac{40 \cdot Z_c \cdot \omega \cdot \varepsilon_0}{|E_{max}|^2 \cdot s^2} \cdot (\varepsilon''_p - \varepsilon''_c) \int_{-D_x/2}^{D_x/2} \int_{t_{verre}}^{D_y} \int_{-D_z/2}^{+D_z/2} |E|^2 \cdot dV \quad (42)$$

On considère que le champ électrique peut être défini comme :

$$|E|^2 = f_x(x) \cdot f_y(y) \cdot f_z(z) \cdot |E_{max}|^2 \quad (20)$$

Avec

$$f_x(0) = f_y(0) = f_z(0) = 1$$

On en déduit que :

$$S_{mesure}(\Phi_v) = - \frac{40 \cdot Z_c \cdot \omega \cdot \varepsilon_0}{s^2} \cdot [\varepsilon''_p - \varepsilon''_c] \cdot R_x \cdot R_y \cdot R_z \quad (43)$$

Avec

$$R_x = \int_{-D_x/2}^{D_x/2} f_x(x) \cdot dx, \text{ qui quantifie la résolution du champ selon l'axe } x.$$

$$R_y = \int_{t_{verre}}^{D_y} f_y(y) \cdot dy, \text{ qui quantifie la résolution du champ selon l'axe } y.$$

$$R_z = \int_0^{D_z} f_z(z) \cdot dz, \text{ qui quantifie la résolution du champ selon l'axe } z.$$

Finalement, on aboutit au modèle analytique de la sensibilité de mesure suivant :

$$S_{mesure}(\Phi_v) = - \frac{40 \cdot Z_c \cdot \omega \cdot \varepsilon_0}{s^2} \cdot [\varepsilon''_p - \varepsilon''_c] \cdot R_x \cdot R_y \cdot R_z \quad (44)$$

On a montré ici que la sensibilité de mesure est dépendante :

- des paramètres géométriques du capteur (Z_c et s),
- de la distribution du champ électromagnétique (R_x, R_y et R_z),
- de la fréquence d'analyse (ω),
- des caractéristiques de la solution ($\varepsilon_p'' - \varepsilon_c''$).

En conclusion, on a la relation de fonctionnement du système suivante :

$$\Delta|S_{11}|_{(dB)} = S_{measure}(\Phi_v) \cdot (\Phi_v - \Phi_0) \quad (45)$$

2.3.2 Validation du modèle par simulation électromagnétique

De même que pour le capteur en fond de fiole, la validation théorique du modèle du capteur en bord de fiole a consisté en la simulation d'un dépôt d'éthanol dans un premier temps, puis par la validation par simulation de la variation de fraction volumique d'une solution de silice. Les simulations sont réalisées avec le logiciel Ansys HFSS.

Validation par simulation de dépôt d'éthanol

Un dépôt d'éthanol est simulé, 1mm par 1mm. La permittivité de l'éthanol est prise à sa valeur à 5 GHz. Le système simulé est présenté figure 14.

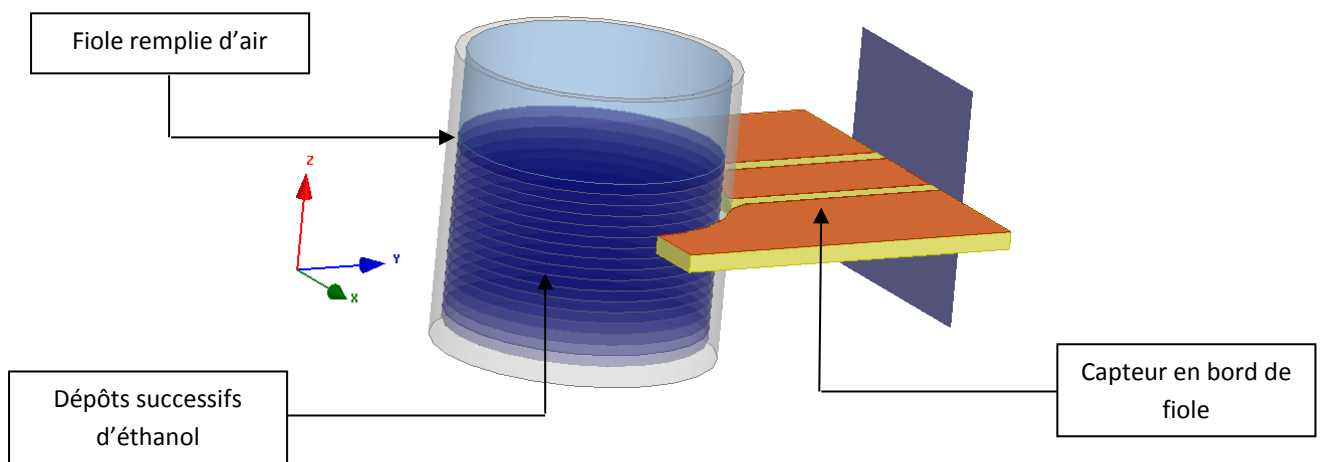


Figure 14 : Schéma de simulation du dépôt successif de couches d'éthanol de 1mm d'épaisseur - Simulations HFSS

La fréquence d'analyse des résultats est de 4 GHz \pm 0,1 GHz car c'est à cette fréquence que l'on observe la plus grande amplitude de variations (pour plus de détails, se référer au chapitre 3). On observe alors la variation du paramètre $\Delta|S_{11}|$ (dB) en fonction de la hauteur d'éthanol déposée, en figure 15.

Le capteur est positionné à une hauteur de $h_0 = 12 \text{ mm}$ au-dessus du fond du contenant, que l'on considère pour cette simulation parfaitement plat.

De nouveau, on observe que la variation du champ sur toute sa zone de sensibilité n'est pas linéaire comme approximé dans nos calculs. Cependant, en se plaçant proche de la zone d'analyse du capteur, il est possible d'approximer la variation d'intensité du champ par une droite, comme le montre le zoom de la figure 15.

D'après les hypothèses formulées ci-dessus, on a $\Phi_0 = 0$ car initialement la concentration en éthanol est nulle, et ε_c'' , qui est la partie imaginaire de la permittivité de l'air, est nulle.

On considère alors la fraction volumique en éthanol comme étant :

$$\Phi_v = \begin{cases} \frac{h - h_0 + R_z/2}{R_z} & \text{si } h < R_z \\ 1 & \text{si } h \geq R_z \end{cases}$$

On aboutit alors à la relation suivante (se référer à l'équation 22) :

$$\Delta|S_{11}|_{(dB)} = \begin{cases} 0 & \text{si } h < h_0 - R_z/2 \\ S_{mesure} \cdot \frac{h - h_0 + R_z/2}{R_z} & \text{si } h_0 - R_z/2 < h < h_0 + R_z/2 \\ S_{mesure} & \text{si } h \geq h_0 + R_z/2 \end{cases} \quad (46)$$

$$\Delta|S_{11}|_{(dB)} = \begin{cases} 0 & \text{si } h < h_0 - R_z/2 \\ S_{mesure} \cdot \frac{h - h_0 + R_z/2}{R_z} & \text{si } h_0 - R_z/2 < h < h_0 + R_z/2 \\ S_{mesure} & \text{si } h \geq h_0 + R_z/2 \end{cases} \quad (47)$$

$$\Delta|S_{11}|_{(dB)} = \begin{cases} 0 & \text{si } h < h_0 - R_z/2 \\ S_{mesure} \cdot \frac{h - h_0 + R_z/2}{R_z} & \text{si } h_0 - R_z/2 < h < h_0 + R_z/2 \\ S_{mesure} & \text{si } h \geq h_0 + R_z/2 \end{cases} \quad (49)$$

La courbe figure 15 présente la variation du paramètre $\Delta|S_{11}|$ (dB) en fonction de la hauteur d'éthanol, à la fréquence $f = 4 \text{ GHz} \pm 0,1 \text{ GHz}$.

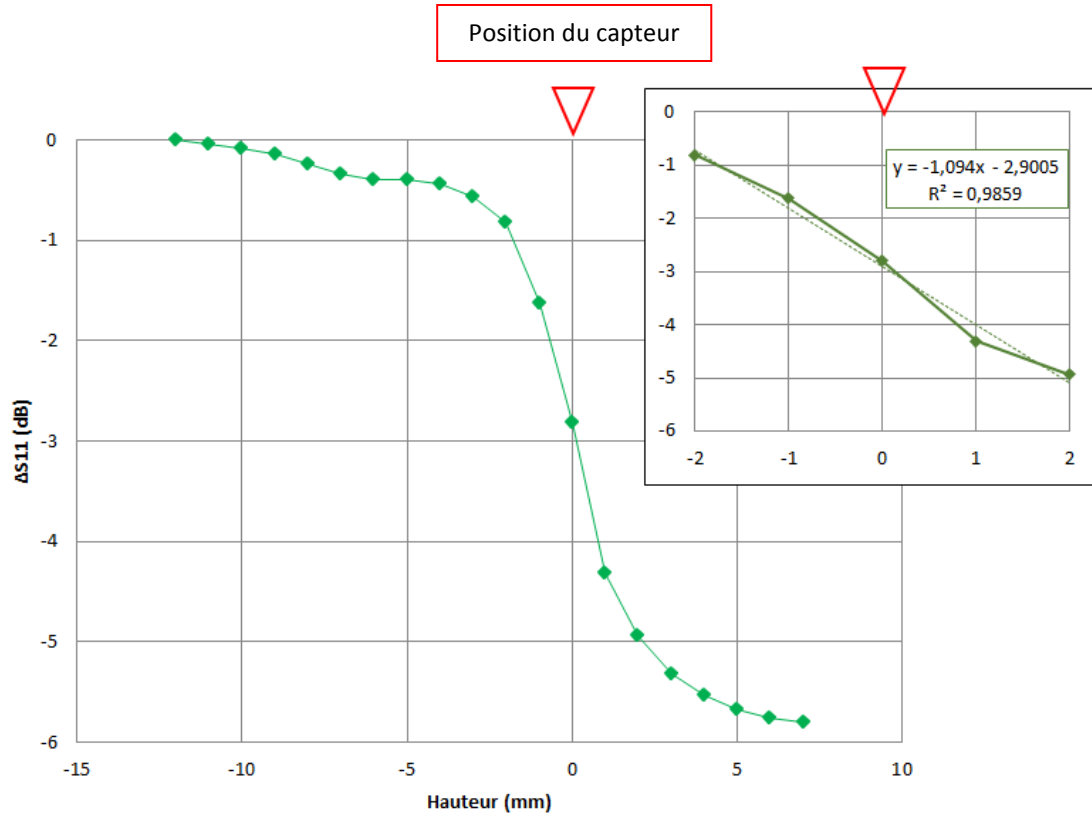


Figure 15 : Résultats de simulation du dépôt d'éthanol, 1mm par 1mm, à $f=4 \text{ GHz} \pm 0,1 \text{ GHz}$

On distingue trois zones sur ce graphique :

- Une première zone en dehors du volume couvert par le champ électromagnétique, dans laquelle la variation du paramètre $\Delta|S_{11}|_{(dB)}$ est nulle, conformément à l'équation (46).
- Une zone linéaire pour $-2 < h - h_0 < 2$ conforme à la relation (47) :

$$\Delta|S_{21}|_{(dB)-simulé} = -1,1. (h - h_0)$$

- La troisième zone, saturée, pour $h - h_0 > 2$, qui est en adéquation avec (48)

$$\Delta|S_{21}|_{(dB)-simulé} = -5,8 \text{ dB}$$

Cette valeur correspond en fait à la sensibilité du capteur qui vaut donc :

$$S_{mesure} = -5,8 \text{ dB}$$

Pour un contraste de permittivité $\Delta\epsilon'' = 6,75$

Le modèle asymptotique proposé traduit donc bien qualitativement les résultats de simulation, et valide ainsi le modèle analytique proposé. Cette étude nous permet de confirmer que la réponse du capteur en bord de fiole est proportionnelle à une variation de hauteur de sédiment, dans la limite de la résolution du champ selon l'axe z ($-\frac{R_z}{2} / \frac{+R_z}{2}$)

Validation par simulation de variation de fraction volumique de silice

Afin de valider la sensibilité du système de capteurs en bord de fiole à une variation de fraction volumique, le capteur est simulé sous Ansys HFSS. On étudie la réponse du système à une variation de fraction volumique d'une solution de silice.

Le graphique 16 présente la variation du paramètre $\Delta|S_{11}|(dB)$ en fonction de la variation de fraction volumique, à la fréquence $f = 4,3 \text{ GHz} \pm 0,1 \text{ GHz}$:

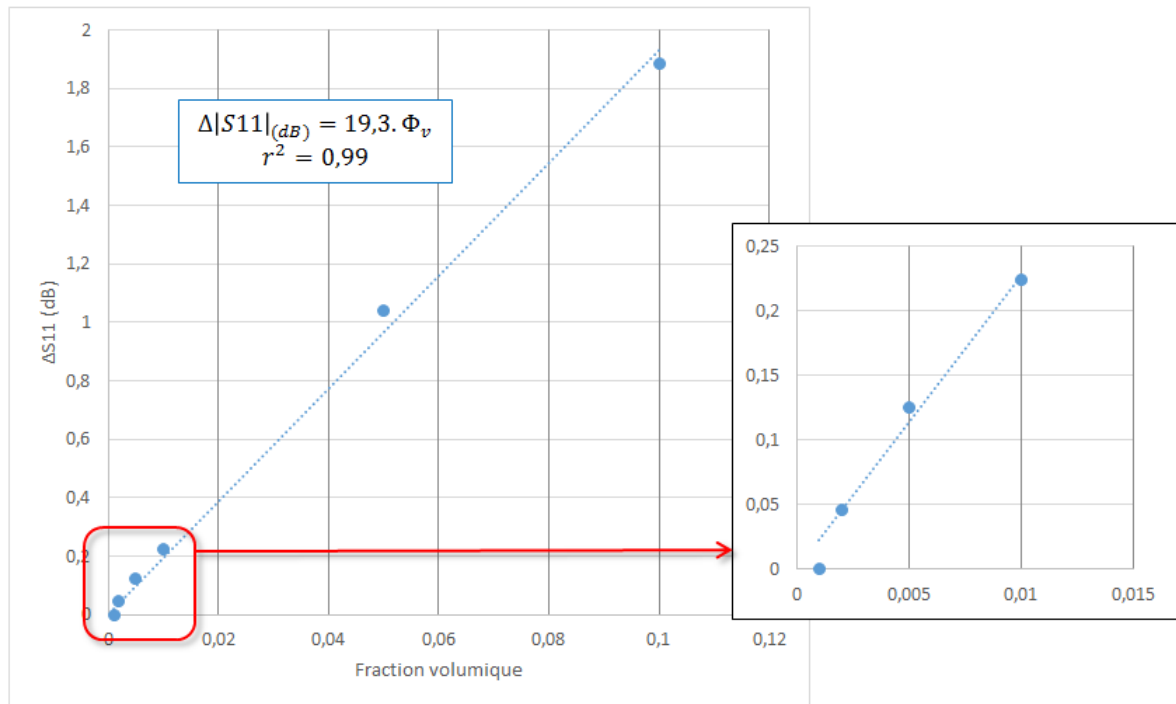


Figure 16 : Variations du paramètre $|S_{11}|(dB)$ en fonction de la fraction volumique, pour de faibles variations de fraction volumique - Résultats obtenus des simulations sur Ansys HFSS à $f = 4,3 \text{ GHz} (\pm 0,1 \text{ GHz})$

Ainsi, ce graphique montre que la variation du paramètre $\Delta|S_{11}|(dB)$ est bien linéaire en fonction de la fraction volumique, avec une sensibilité du système simulé de -19,3 dB. Ce résultat valide le modèle établi précédemment ainsi que la capacité du capteur en bord de fiole à mesurer le passage d'un front de clarification, de sédimentation...

2.3.3 Optimisation

Le capteur en bord de fiole ayant été modélisé et validé par simulations, nous avons cherché par la suite à l'optimiser, de façon à maximiser sa sensibilité. Pour cela, des simulations ont été réalisées, avec les logiciels ADS et Ansys HFSS et les résultats de simulations ont été comparés à des mesures équivalentes.

Modélisation électrique sur ADS

Le montage figure 17 représente le capteur en bord de fiole, la fiole et son contenu. Ce système est simulé sous ADS.

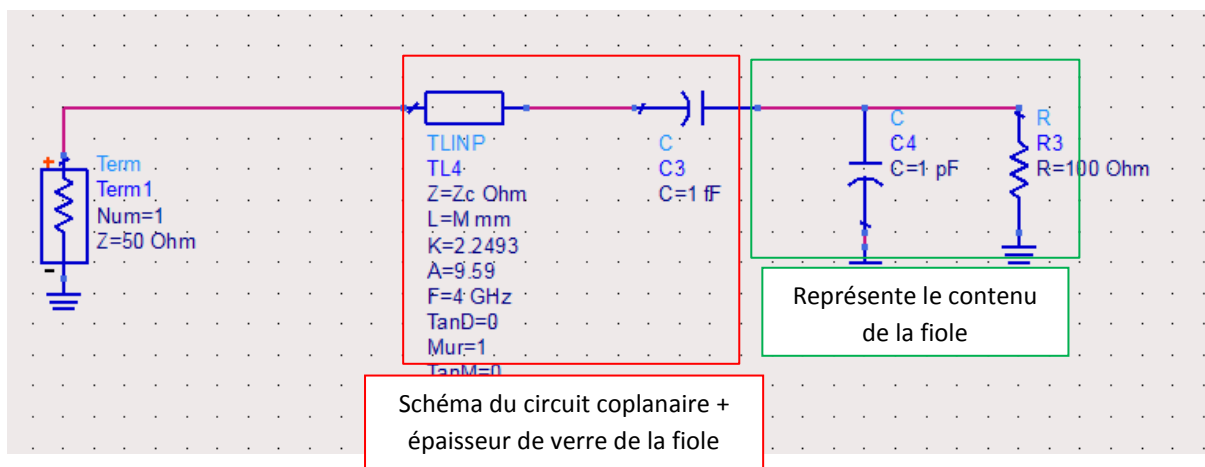


Figure 17 : Schéma du montage représentant le capteur en bord de fiole, la fiole et son contenu

Les paramètres du circuit coplanaire + épaisseur de verre de la fiole sont définis comme suit :

- K est la permittivité effective de la ligne,
- A représente les pertes de la ligne,
- C3 représente l'épaisseur de verre de la fiole et est déterminé en fittant la réponse du capteur avec une mesure à vide du circuit + fiole

Afin de déterminer la sensibilité du capteur, une variation du contenu de la fiole par rapport à un état de référence est simulée. Une première simulation est réalisée avec une configuration qui représente l'état de référence. Les paramètres C4 et R3, qui représentent le contenu de la fiole, sont ensuite modifiés : une légère variation du contenu de la fiole est ainsi générée. On observe alors la variation induite sur le paramètre $|S_{11}|(dB)$.

Cette opération est répétée pour chaque combinaison de paramètres suivants :

- la longueur de ligne $L_{ligne} = [10 - 15 - 20 - 25 - 30 - 32,5 - 35 - 37,5 - 40]$ mm
- l'impédance caractéristique $Z_c = [30 - 40 - 50 - 60]$ ohms
- la largeur de la bande conductrice W, à Z_c constante. Pour cela, on considère que W est proportionnel à C4 et inversement proportionnel à R3. Les largeurs testées sont alors $W = [3 - 6 - 12]$ mm

Les résultats de simulations sont ensuite normalisés par rapport au résultat obtenu pour le circuit nominal. On obtient ainsi la variation de sensibilité de mesure du capteur par rapport au capteur nominal, lorsqu'on modifie une des caractéristiques de ce capteur nominal.

Modélisation électromagnétique sur HFSS

Le système capteur + fiole est simulé, comme présenté au paragraphe précédent, la fiole étant cette fois remplie d'eau DI. On observe la distribution du champ selon trois axes qui sont définis comme suit :

- L'axe x' , qui est curviligne et qui forme un arc de cercle qui suit la fiole à l'intérieur de la paroi de verre. On a ainsi le développement du champ dans la fiole
- L'axe y , dont l'origine est au bord du capteur, et qui pénètre dans la fiole (voir figure 13).
- L'axe z , dont l'origine est au bord du capteur et qui longe la fiole sur sa hauteur (voir figure 13).

Pour les simulations HFSS, le développement du champ électromagnétique selon les trois axes prédéfinis sera analysé après modification d'un des paramètres du circuit. Pour chaque modification du circuit, on calculera alors la valeur $R_x \cdot R_y \cdot R_z$. Ce produit est enfin normalisé par rapport aux résultats obtenus pour le circuit nominal.

Résultats expérimentaux

Quatre circuits sont réalisés, afin de déterminer l'impact de la géométrie d'un circuit sur sa sensibilité. Un premier circuit nominal est réalisé, avec les paramètres $[W, Z_c, L_{ligne}] = [8\text{mm}, 63\text{ ohms}, 20\text{mm}]$. Les paramètres de ce circuit nominal sont un à un modifiés, conformément au tableau 5. Les paramètres L_{ligne} , W et s sont définis figure 13.

| | Circuit 1 | Circuit 2 | Circuit 3 | Circuit 4 |
|-------------------------|-----------|-------------|------------|-----------|
| L_{ligne} (mm) | 20 | 37,5 | 20 | 20 |
| W (mm) | 8 | 8 | 8 | 4 |
| Z_c (Ω) HFSS | 63 | 63 | 41 | 61 |
| s (mm) | 1,8 | 1,8 | 0,5 | 1 |

Tableau 5 : Paramètres des circuits réalisés

Afin de mesurer la sensibilité des circuits, on effectue un dépôt d'éthanol 1mm par 1mm dans la fiole. On obtient ainsi la variation de $|S_{11}|(dB)$ en fonction de la hauteur d'éthanol déposée, qui nous permettra d'obtenir la sensibilité maximale du capteur. Cette sensibilité est enfin normalisée par rapport à celle du circuit de référence.

Synthèse des résultats et interprétation

1 – Sensibilité à Z_c

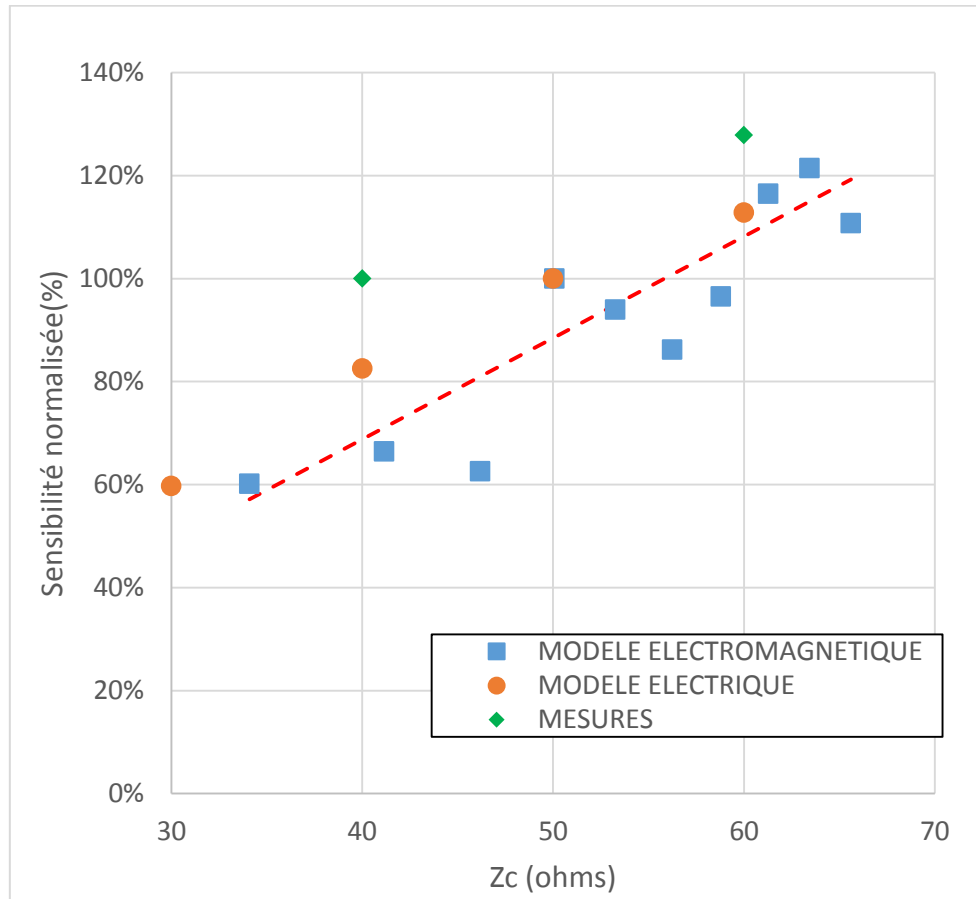


Figure 18 : Variation de la sensibilité en fonction de Z_c

Comparaison entre HFSS, ADS et mesures

On voit ici que, aussi bien pour les simulations HFSS et ADS que pour les mesures, la sensibilité augmente lorsqu'on augmente Z_c .

Interprétation physique : On suppose que le système composé de la fiole et de son contenu est fortement capacitif. La ligne d'accès à forte impédance caractéristique ($Z_c = \sqrt{L/C}$, avec L l'inductance linéique de la ligne et C sa capacité linéique) est par conséquent fortement inductive ce qui permet alors de réaliser une adaptation d'impédance du système ligne + fiole + contenu.

2 – Sensibilité à W

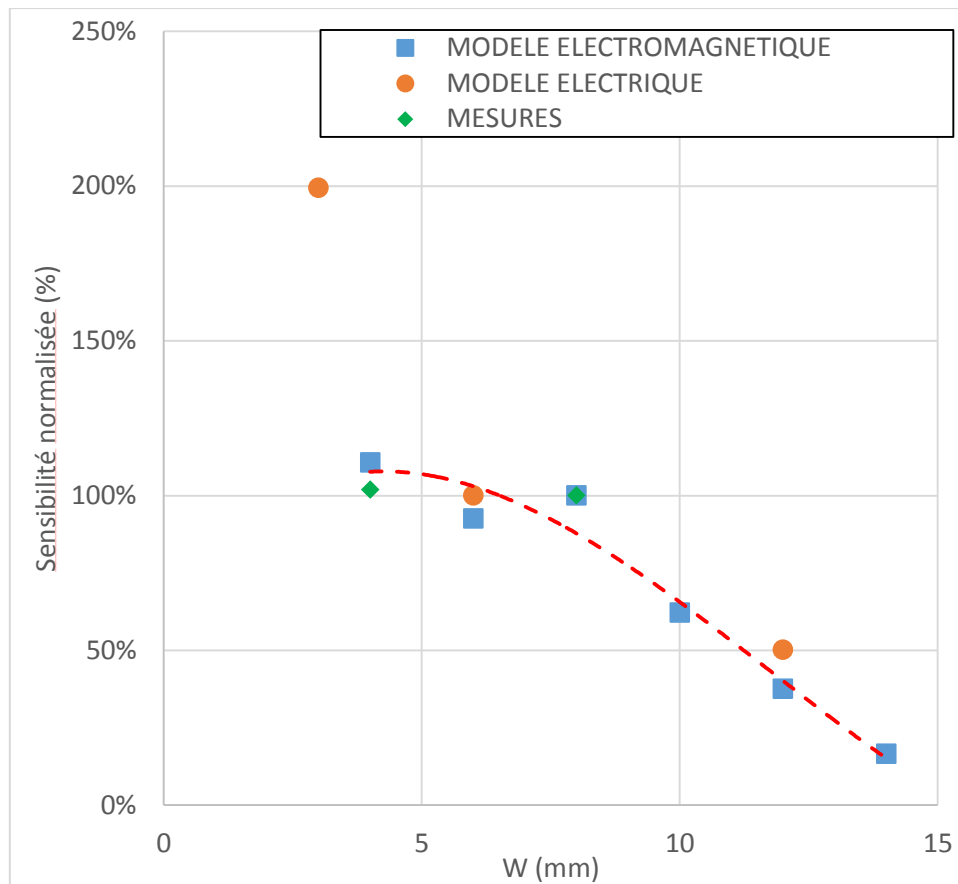


Figure 19 : Variation de la sensibilité en fonction de W

Comparaison entre HFSS, ADS et mesures

Les résultats ADS à $W=6\text{mm}$ et $W=12\text{mm}$ sont cohérents avec les simulations HFSS et les mesures. Le résultat à $W=3\text{mm}$ est plus discutable. On observe ici un plateau pour les faibles valeurs de W (avec un maximum pour $W=8\text{mm}$ avec les simulations HFSS), puis une chute de la sensibilité lorsque l'on augmente W .

Interprétation physique : On voit que plus on augmente W plus la résolution en x , y et z augmente et donc plus le volume sondé augmente. Par contre, plus on augmente W , à Z_c constant, plus on doit augmenter la largeur des gaps : on observe donc ici que le ratio Z_c/s_2 diminue lorsque W augmente ce qui diminue N_{HF} (voir équation 38) et donc la sensibilité. Ainsi on obtient un bon compromis aux alentours de $W=8\text{mm}$.

3 – Sensibilité à L_{ligne}

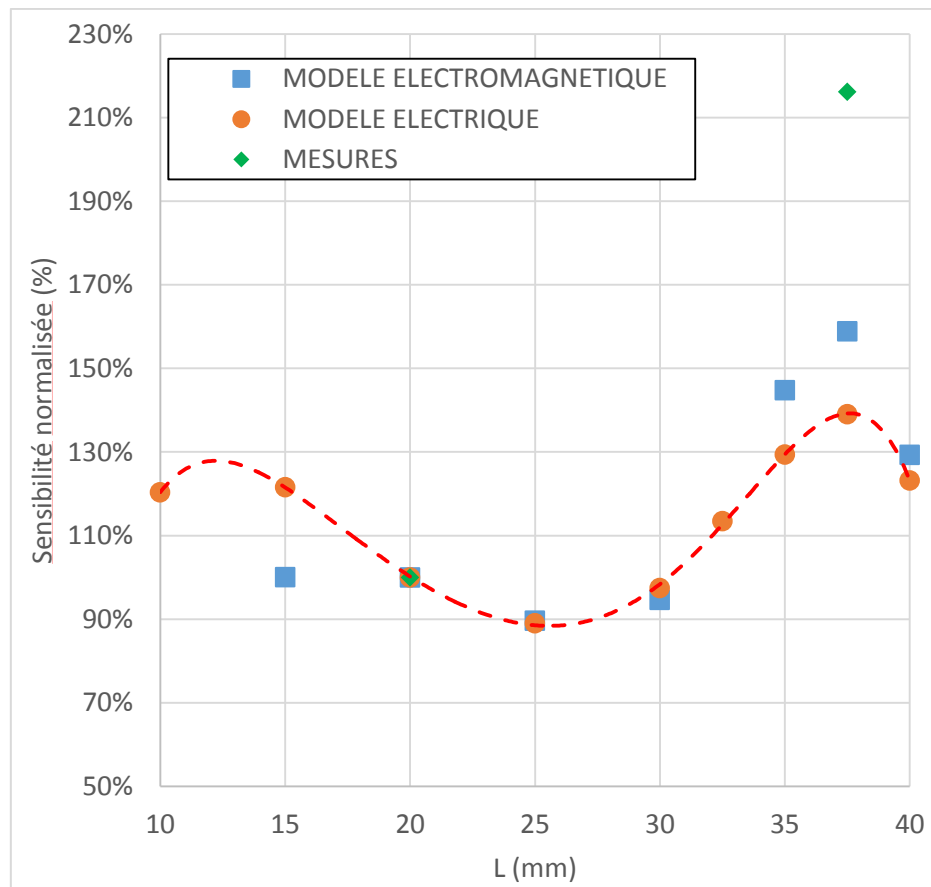


Figure 20 : Variation de la sensibilité en fonction de L_{ligne}

Comparaison entre HFSS, ADS et mesures

Pour HFSS, la sensibilité augmente lorsque la longueur de ligne augmente, jusqu'à atteindre un maximum à $L_{\text{ligne}}=37,5\text{mm}$. Ensuite la sensibilité du capteur chute. (Pour HFSS, on ne descend pas aux très faibles valeurs de L_{ligne} en raison du couplage qui se produit entre le port et la fiole lorsque les distances sont trop courtes). Pour ADS, on observe une oscillation des résultats, avec des maxima à $L_{\text{ligne}}=15\text{mm}$, puis $L_{\text{ligne}}=37,5\text{mm}$, puis $L_{\text{ligne}}=65\text{mm}$... Finalement, les mesures correspondent aux résultats des simulations.

Interprétation physique : On obtient les maxima et minima de sensibilité suivant la longueur de la ligne. Les maxima de sensibilité sont dus à des interférences sur la ligne de transmission, lorsqu'il y a interférences destructives, pour $L_{\text{ligne}} = \frac{\lambda}{4} + k \cdot \frac{\lambda}{2}$, alors la sensibilité est maximisée. Dans notre cas, on obtient cette situation pour $L_{\text{ligne}} = 37,5\text{mm}$, ce qui est choisi comme longueur de notre capteur.

3 – Conclusion de l'étude d'optimisation

On choisit donc un capteur aux dimensions suivantes : $W=8\text{mm}$, $Z_c=60\text{ohms}$ et $L_{\text{ligne}}=37,5\text{mm}$.

2.4 Conclusion

Ce chapitre présente en détails les deux capteurs utilisés pour notre système hyperfréquence de caractérisation de la stabilité de solutions colloïdales.

Dans un premier temps, une étude est réalisée sur le capteur positionné en fond de fiole, dont le but est de mesurer la variation de fraction volumique en fond de l'échantillon et donc la sédimentation (ou le crémage) de la solution colloïdale. Ce capteur a été analytiquement modélisé puis son comportement a été simulé, afin de valider que le paramètre d'intérêt, $\Delta|S_{21}|(dB)$, est effectivement proportionnel à la variation de fraction volumique. Enfin, un travail d'optimisation a été réalisé, permettant d'améliorer la sensibilité du capteur.

Dans un second temps, une étude identique a été menée sur le capteur en bord de fiole. Ce capteur a d'abord été analytiquement modélisé, puis validé par simulation. Enfin, la géométrie du dispositif a été modifiée de façon à obtenir une sensibilité optimale.

Le fonctionnement des deux types de capteurs ayant été validé théoriquement, nous allons nous intéresser à la validation expérimentale de chacun des capteurs puis du dispositif complet, en situation réelle.

Table des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Schéma de principe du système | 55 |
| Figure 2 : Champ électromagnétique le long du guide d'onde (à gauche) et tranche du champ électromagnétique de longueur dl (à droite)..... | 57 |
| Figure 3 : Repère orthonormé et schéma de l'ensemble capteur en fond de fiole + fiole | 60 |
| Figure 4 : Système représentant la sédimentation de couches successives d'éthanol dans le fond du contenant - Simulations HFSS | 65 |
| Figure 5 : Variation du paramètre $\Delta S_{21}(\text{dB})$ en fonction de la hauteur d'éthanol – $f = 5,5 \text{ GHz}$ – Simulations HFSS | 66 |
| Figure 6 : Variation de $\Delta S_{21}(\text{dB})$ en fonction de la fraction volumique - Résultats de simulations Ansys HFSS .. | 68 |
| Figure 7 : Masque des deux géométries de capteurs testées | 70 |
| Figure 8 : Développement du champ électromagnétique selon l'axe x , pour les capteurs de type A et B | 71 |
| Figure 9 : Développement du champ électromagnétique selon l'axe z pour les capteurs de type A et B | 73 |
| Figure 10 : Variations du paramètre $\Delta S_{21} (\text{dB})$ en fonction du temps mesurées avec les capteurs A et B | 74 |
| Figure 11 : Variations du paramètre $\Delta S_{21}(\text{dB})$ en fonction du temps mesurées avec les capteurs A et B | 75 |
| Figure 12 : Schéma électrique du capteur en réflexion | 76 |
| Figure 13 : Schéma du montage d'un capteur en bord de fiole | 79 |
| Figure 14 : Schéma de simulation du dépôt successif de couches d'éthanol de 1mm d'épaisseur - Simulations HFSS | 83 |
| Figure 15 : Résultats de simulation du dépôt d'éthanol, 1mm par 1mm, à $f=4 \text{ GHz} \pm 0,1 \text{ GHz}$ | 84 |
| Figure 16 : Variations du paramètre $ S_{11} (\text{dB})$ en fonction de la fraction volumique, pour de faibles variations de fraction volumique - Résultats obtenus des simulations sur Ansys HFSS à $f=4,3 \text{ GHz} (\pm 0,1 \text{ GHz})$ | 86 |
| Figure 17 : Schéma du montage représentant le capteur en bord de fiole, la fiole et son contenu | 87 |
| Figure 18 : Variation de la sensibilité en fonction de Z_c | 89 |
| Figure 19 : Variation de la sensibilité en fonction de W | 90 |
| Figure 20 : Variation de la sensibilité en fonction de L_{ligne} | 91 |

Table des tableaux

| | |
|---|-----------|
| <i>Tableau 1 : Caractéristiques des deux géométries de capteurs testées (voir figure 3 pour la définition de S, W et L ligne)</i> | <i>70</i> |
| <i>Tableau 2 : Caractéristiques du champ électrique en fond de fiole</i> | <i>71</i> |
| <i>Tableau 3 : Sensibilité de mesure à la sédimentation de la silice des capteurs A et B à 10min et 50min</i> | <i>74</i> |
| <i>Tableau 4 : Ecart type de mesure pour les capteurs A et B à 10min et 50 min de mesure</i> | <i>75</i> |
| <i>Tableau 5 : Paramètres des circuits réalisés</i> | <i>88</i> |

Chapitre III

Système d'analyse hyperfréquence de déstabilisation

Chapitre III

Système d'analyse hyperfréquence de déstabilisation

Table des matières

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.1 | Introduction | 99 |
| 3.2 | Intégration du démonstrateur | 100 |
| 3.2.1 | Partie matérielle..... | 100 |
| 3.2.2 | Partie logicielle | 103 |
| 3.2.3 | Intégration | 107 |
| 3.3 | Développement du logiciel..... | 109 |
| 3.3.1 | Fonction Acquisition | 109 |
| 3.3.2 | Fonction Configuration | 111 |
| 3.3.3 | Fonction Analyse | 112 |
| 3.3.4 | Fonctionnement global | 114 |
| 3.4 | Validation du démonstrateur | 115 |
| 3.4.1 | Validation du principe de mesure..... | 115 |
| 3.4.2 | Validation du capteur fond de fiole | 119 |
| 3.4.3 | Validation du capteur bord de fiole | 125 |
| 3.4.4 | Répétabilité des mesures hyperfréquences | 127 |
| 3.5 | Conclusion | 129 |
| | Table des figures | 130 |
| | Table des tableaux | 131 |

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les fondements de la technique d'analyse hyperfréquence pour deux types de capteurs développés dans le but de caractériser la stabilité de solutions colloïdales.

Chacun de ces capteurs est dédié à un élément de l'analyse de stabilité :

- le capteur disposé sous l'échantillon est destiné à caractériser la variation de fraction volumique dans le fond de la fiole,
- les capteurs de bord d'échantillon ont pour rôle d'observer le passage d'un front de clarification, de sédimentation...

Ce chapitre présente l'assemblage complet de l'instrument, comportant ces deux types de capteurs. Nous nous intéresserons dans un premier temps au montage mécanique du démonstrateur, comportant :

- La structure mécanique, qui doit être suffisamment solide pour permettre de transporter le démonstrateur et suffisamment compact pour être facilement placée sur une paillasse de chimie.
- Les différents éléments hyperfréquences (analyseur de réseau vectoriel, matrice de multiplexage, les 4 capteurs et leur support, et le câblage des capteurs).
- Le système d'alimentation des éléments, le système de ventilation...

Dans une deuxième partie, le logiciel associé au système sera présenté, dont le rôle est de :

- contrôler les différents instruments,
- enregistrer les données de mesure brutes,
- traiter les données et les afficher,
- permettre au manipulateur de modifier ses données et de les retravailler.

Enfin, le démonstrateur sera validé, d'abord pour la caractérisation de la variation de permittivité effective d'un milieu à l'étude, puis pour la mesure de stabilité d'une suspension colloïdale.

3.2 Intégration du démonstrateur

3.2.1 Partie matérielle

Contenant des échantillons

Le but final de ce projet étant de développer un instrument commercialisable, le matériel consommable de cette étude doit être facilement accessible et peu coûteux. Pour cela, il a été décidé d'utiliser les fioles de mesure du Turbiscan et le bouchon associé, présentés ci-dessous.

Le bouchon, développé et breveté par Formulaction, a une forme spéciale qui permet, lorsqu'il est monté sur un support adapté, un repositionnement répétable de la fiole.



Figure 1 : Fiole et bouchon utilisés pour le Turbiscan

Assemblage des capteurs

Une structure rigide est réalisée permettant de maintenir les capteurs et la fiole. Ce support doit permettre un repositionnement répétable de la fiole ainsi qu'un placement optimal des capteurs contre la fiole.

Une première version du support de capteurs et de fiole – appelé prototype - a été réalisée au LAAS-CNRS, puis validée. Une seconde version – le démonstrateur - a ensuite été développée ; cette version permet un meilleur repositionnement de la fiole en utilisant les bouchons mentionnés ci-dessus. Le support de capteurs présente donc une encoche sur sa face supérieure, de la forme du bouchon, qui permet d'assurer un bon repositionnement de la fiole.

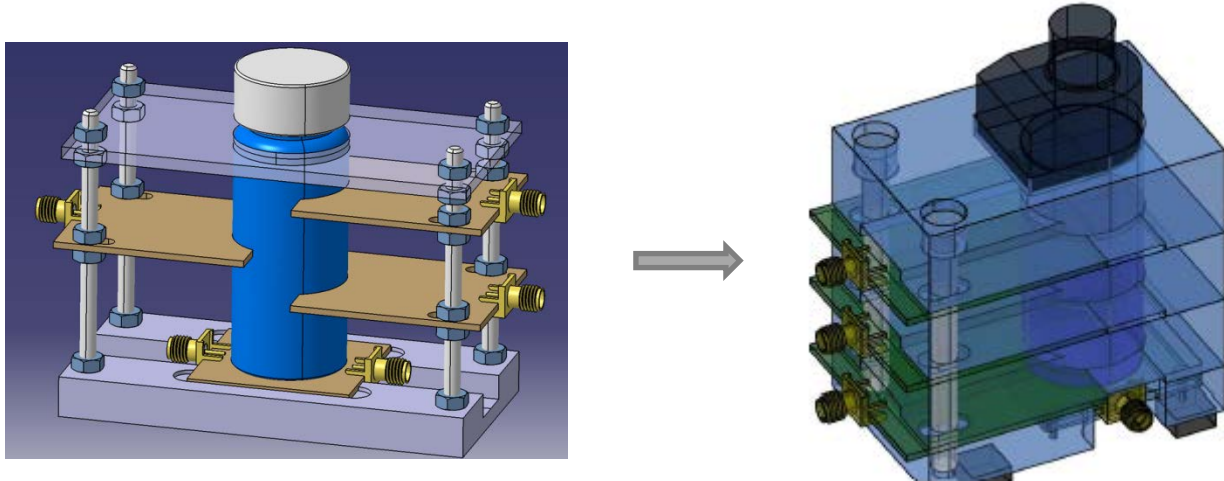


Figure 2 : Schémas du support de fiole et de capteurs

A gauche le prototype et à droite le démonstrateur

Intégration du système

L'instrument présenté dans les paragraphes suivants correspond à une version du démonstrateur ouverte et montée sur un support en bois, pour faciliter sa réalisation. Une version à structure rigide et fermée a été développée, montée et est désormais disponible pour des essais chez des clients. Les points importants à respecter concernant la structure sont les suivants :

- La structure doit être suffisamment solide pour permettre de transporter le démonstrateur et suffisamment compacte pour être facilement placée sur une paillasse de chimie.
- La structure doit être fermée de façon à ce que les éléments la composant ne soient pas accessibles à l'utilisateur.
- Les câbles de connexion hyperfréquence doivent être encapsulés afin :
 - qu'ils ne puissent pas bouger,
 - qu'ils ne soient pas accessibles à l'utilisateur.
- Le bouton On/Off de l'analyseur hyperfréquence doit rester accessible.
- Le bouton On/Off de la matrice de multiplexage doit rester accessible.

Afin de respecter ces caractéristiques, un montage « en empilement » a été réalisé ; les différents éléments du système ont été disposés les uns sur les autres de façon à garantir un encombrement minimal. Le principe de fonctionnement du système complet est décrit schématiquement en page suivante.

Le montage de mesure hyperfréquence comporte donc quatre capteurs, un analyseur de réseau vectoriel (ARV) ainsi qu'une matrice de multiplexage utilisée afin d'effectuer l'adressage des différents capteurs.

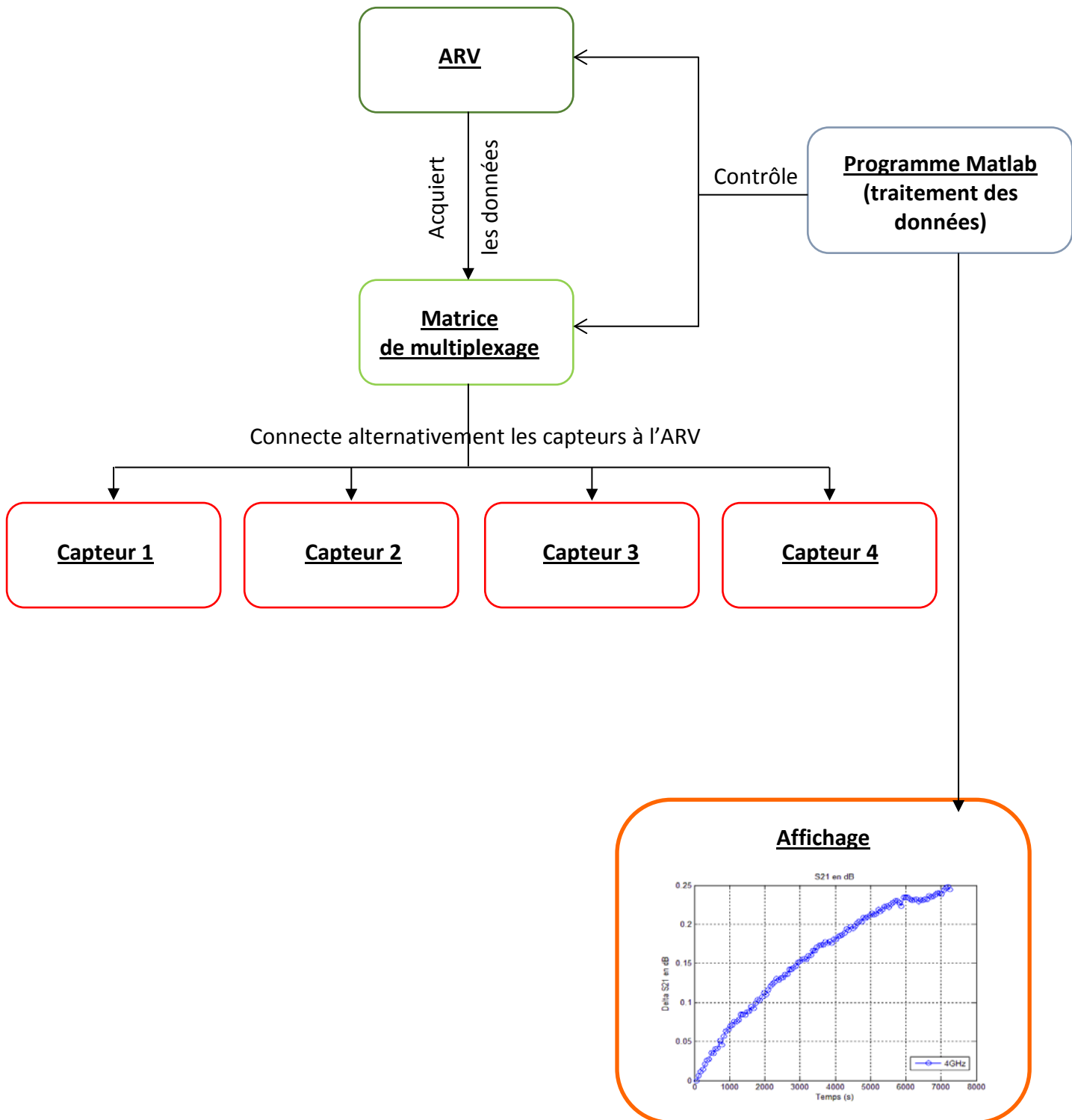


Figure 3 : Montage hyperfréquence ARV - Matrice de multiplexage - Capteurs

Un programme Matlab, décrit au paragraphe suivant, permet de contrôler les éléments hyperfréquences du système – l'analyseur de réseau vectoriel et la matrice de multiplexage – d'enregistrer et de traiter les données de mesure et enfin d'afficher les résultats d'analyse.

3.2.2 Partie logicielle

Calibration du système

Le démonstrateur réalisé doit être utilisable par n'importe qui, connaisseur ou non des techniques hyperfréquences. Dans ces conditions, il est impossible d'envisager une calibration manuelle au niveau de chaque capteur, qui serait réalisée à l'allumage de l'instrument. Une calibration est donc effectuée avant assemblage du système puis est appliquée à chaque démarrage de l'instrument– on réalise ainsi un calibrage grossier.

Le but de notre système de mesure est de caractériser une variation de fraction volumique en différents points de l'échantillon – on ne souhaite pas ici effectuer une mesure absolue de la fraction volumique de l'échantillon. Pour cela, et comme explicité au chapitre II, les mesures réalisées sont normalisées par rapport à la première mesure de l'échantillon (à $t=0\text{min}$). Pour cette mesure de référence, la solution est considérée parfaitement dispersée. Les mesures suivantes caractérisent donc la variation de fraction volumique de l'échantillon par rapport à cet état dispersé. Cette méthode de mesure présente les avantages explicités au chapitre II :

- Cela sert de calibration fine du système, en soustrayant les contributions dues aux lignes d'accès, à l'épaisseur de verre de la fiole ainsi qu'aux dérives du système par rapport au calibrage effectué lors de l'assemblage du système.
- Cela facilite la lecture des résultats de mesure, qui représentent alors une variation de l'état de la solution par rapport à un état initial pris comme référence.

Un filtre passe-bas, de type Butterworth d'ordre 2, est mis en place afin de réduire les ondulations résiduelles présentes sur les spectres dues aux erreurs de notre approche de calibration.

L'étape de calibration étant réalisée, la mesure est lancée. L'étape suivante est alors le traitement des données brutes de mesure, présentée au paragraphe suivant.

Choix de la fréquence de travail

Pour plus de simplicité, les résultats présentés dans la suite de ce paragraphe traiteront du capteur en fond de fiole uniquement. Il est à noter que la même méthode est utilisée pour traiter les mesures des capteurs en bord de fiole.

Les résultats bruts de mesure sont les variations des paramètres $\Delta|S_{21}|(dB)$ et $\Delta|S_{11}|(dB)$ en fonction de la fréquence, pour chaque enregistrement, normalisé par la mesure de référence. Par exemple, la figure 4 présente le spectre de mesure obtenu avec le capteur en fond de fiole, pour une sédimentation de silice $d=3\mu m$ et $C=1\%wt$, chaque courbe représentant une acquisition :

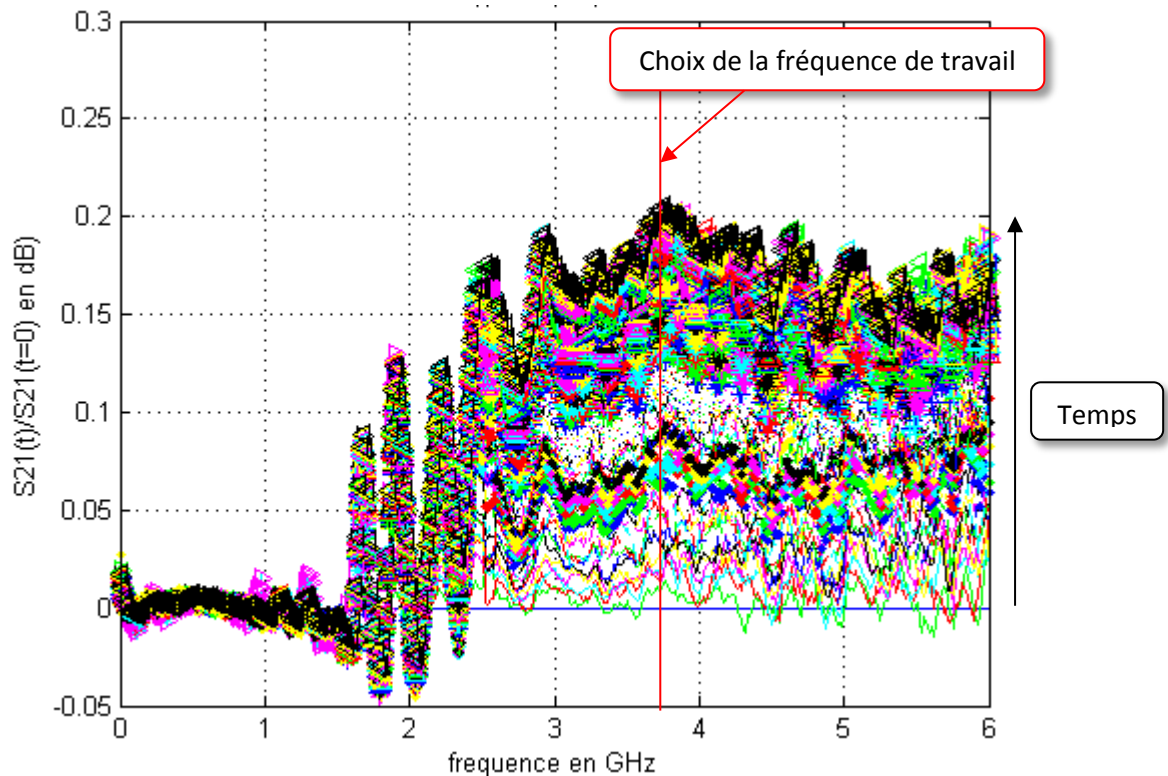


Figure 4 : Spectres sur [0, 6] GHz de la sédimentation d'une dispersion de silice dans l'eau DI

On observe ici que le spectre de mesure présente une zone fréquentielle de 3 à 6 GHz pour laquelle les variations sont de plus forte amplitude et dont les amplitudes sont croissantes dans le temps. Les résultats de mesure sont alors analysés dans cette zone de mesure : une fréquence de travail est choisie dans cette zone, et la variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ est moyennée autour de cette fréquence, sur $+0,1GHz/-0,1GHz$. La même fréquence d'analyse est choisie pour les trois capteurs disposés en bord de fiole, ceux-ci étant identiques. Le capteur de fond de fiole peut, quant à lui, avoir une fréquence de travail différente de celle des capteurs de bord de fiole.

Pour comparer plusieurs échantillons de même type, par exemple des suspensions de silice dans de l'eau DI à différentes fraction volumique, il est par contre important de conserver la même fréquence de travail pour tous les échantillons.

Traitement des données de mesure

Le choix de la fréquence de travail étant réalisé, le paramètre d'intérêt de la mesure ($\Delta|S_{21}|(dB)$) est tracé en fonction du temps, à une fréquence donnée.

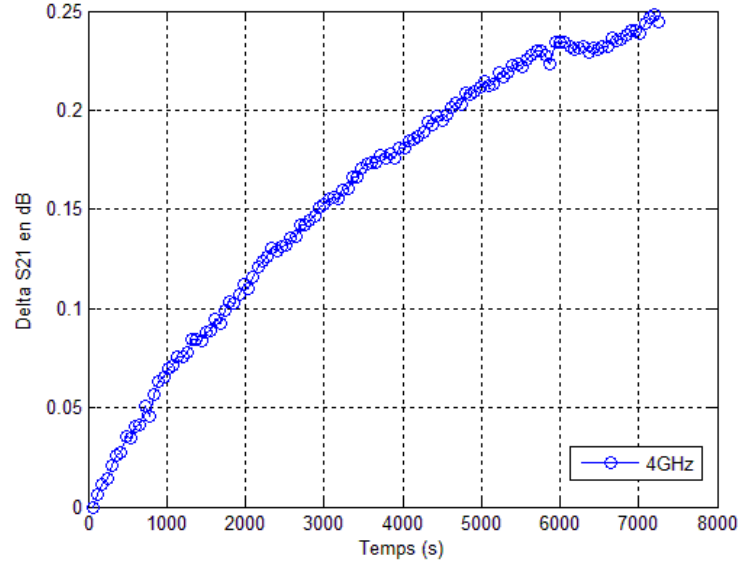


Figure 5 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps, à la fréquence $f=4$ GHz

Capteur en fond de fiole - Dispersion de silice dans l'eau DI $d=3\mu m$ $C=1\%wt$

On a montré au chapitre II que la pente de la courbe $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps est proportionnelle à la variation de fraction volumique :

$$\Delta|S_{21}|_{(dB)} = S_{mesure} (\Phi_v) \cdot (\Phi_v - \Phi_0) \quad (1)$$

C'est-à-dire

$$\frac{d}{dt} [\Delta|S_{21}|_{(dB)}] = S_{mesure} \cdot \frac{d}{dt} [\Phi_v] \quad (2)$$

Le paramètre d'intérêt de cette mesure est donc la pente de la courbe $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps que l'on appellera « indice de déstabilisation ». Ainsi, plus l'indice de déstabilisation est élevé, plus la fraction volumique de la solution augmente rapidement, et donc moins l'échantillon est stable.

Il est alors proposé d'approximer la courbe de mesure avec une fonction du type :

$$f(t) = b \cdot t + \frac{b-a}{S} \cdot \ln \left(\frac{1 + \exp(-S \cdot [t - t_o])}{1 + \exp(S \cdot t_o)} \right) \quad (3)$$

Avec :

- a, qui représente la pente de la première partie de la courbe,
- b, qui représente la pente de la deuxième partie de la courbe,
- S, qui représente la vitesse de la transition,
- t_0 , qui représente la position de la transition.

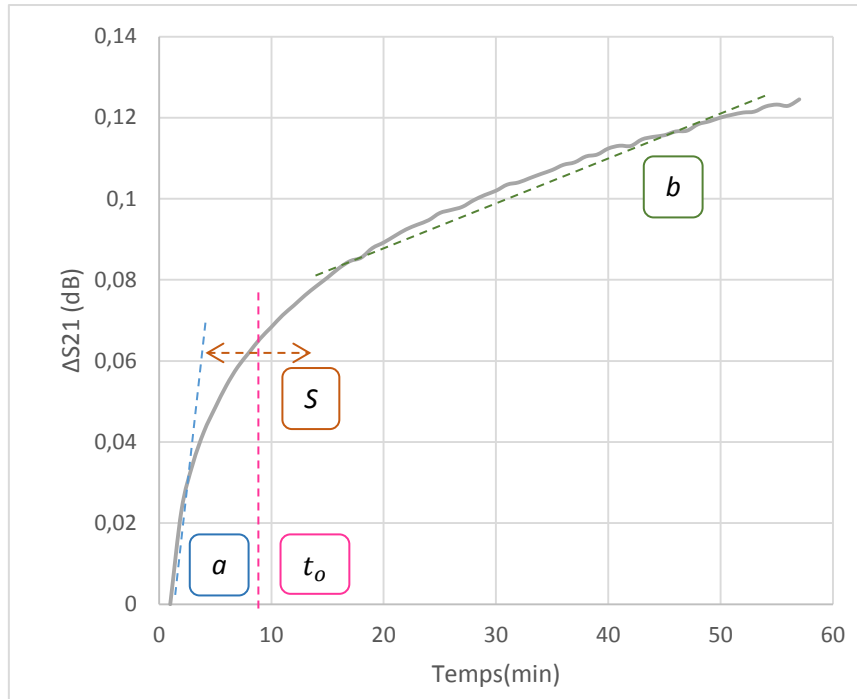


Figure 6 : Exemple d'une courbe de mesure et les paramètres d'approximation associés

Le plus souvent, la première partie de la courbe, de pente a, représente la sédimentation des grosses particules du mélange, des agrégats qui n'ont pas été cassés par les ultrasons ou encore les poussières, qui sédimentent précocement. Cette zone peut présenter un intérêt pour certaines applications. Cependant, dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons majoritairement à la deuxième partie de la courbe, de pente b, qui représente la sédimentation des particules de taille nominale.

Ainsi, chaque mesure réalisée sur un échantillon est représentée par la courbe de variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ (pour une certaine fréquence d'analyse) en fonction du temps, ainsi que l'indice de déstabilisation de la solution (le paramètre b). Ces données permettent ensuite de comparer des échantillons d'une même famille entre eux (à une même fréquence de travail), sachant qu'il est actuellement impossible avec ce système de comparer la stabilité d'échantillons de composition complètement différente (phase continue et phase dispersée différentes).

3.2.3 Intégration

Plusieurs configurations d'assemblage ont été testées sur Autocad afin de déterminer la version la plus compacte. Finalement, un montage en empilement a été sélectionné, dans lequel les différents éléments sont positionnés les uns au-dessus des autres.

Le montage comporte les éléments suivants :

- Un analyseur vectoriel réseau (ARV), qui génère le signal et mesure les paramètres S11 et S21.
- Une matrice de multiplexage qui distribue le signal alternativement sur les 4 capteurs.
- Un support de capteurs, chargé de maintenir les 4 capteurs fixes. Le support de capteur est également chargé de garantir un placement répétable de la fiole.
- Un ensemble de câbles hyperfréquence rigides, qui connectent la matrice de multiplexage à l'ARV et aux capteurs.
- Un système d'alimentation.
- Un système de connexion USB.

La première version du démonstrateur est présentée ci-dessous :

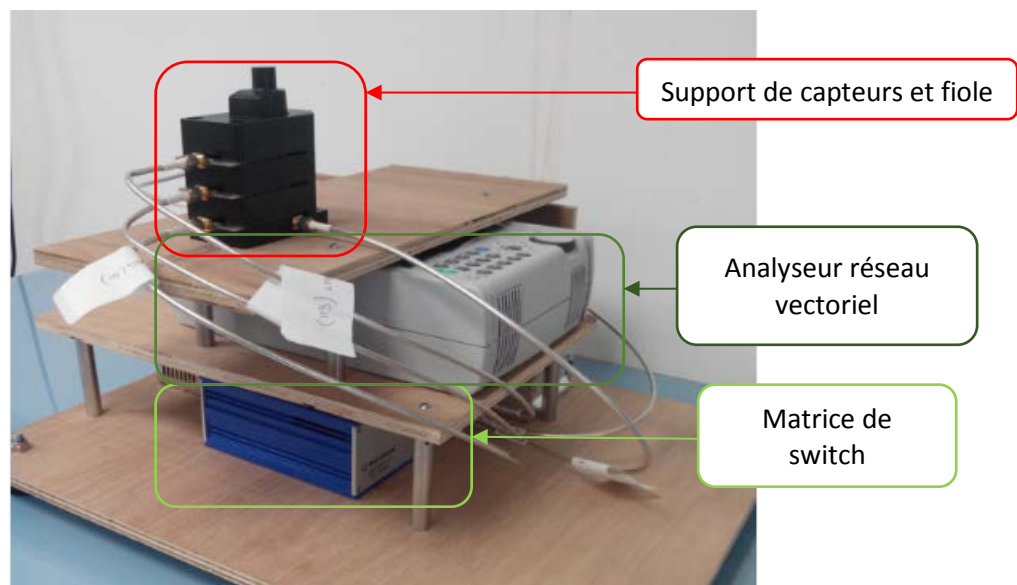


Figure 7 : Vue face-avant du démonstrateur

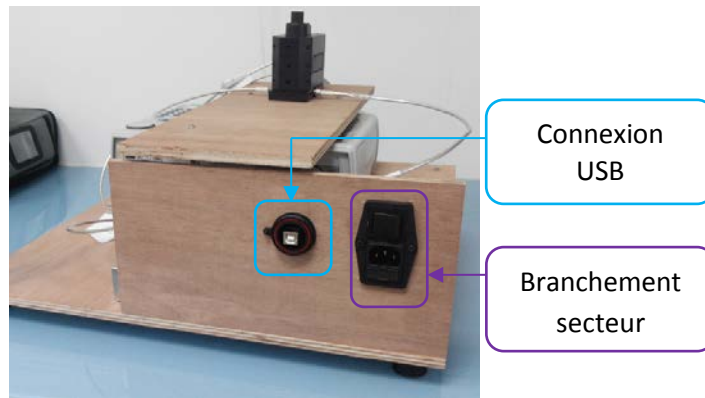


Figure 8 : Vue face-arrière du démonstrateur

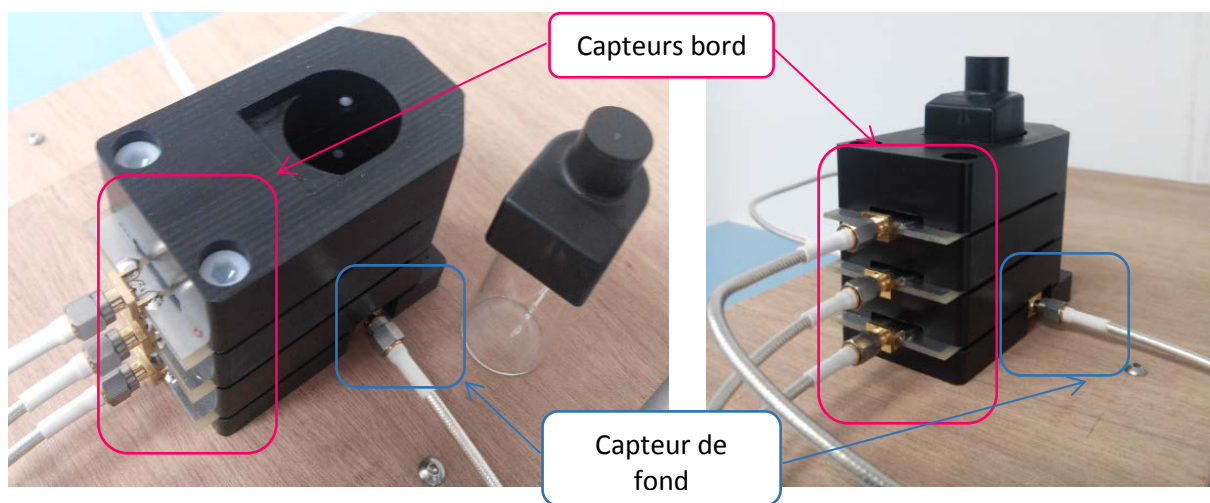


Figure 9 : Le support de capteurs

3.3 Développement du logiciel

Le démonstrateur présenté au paragraphe précédent est accompagné d'un logiciel qui permet :

- de contrôler les différents éléments du montage,
- d'enregistrer les données brutes des quatre capteurs en fonction de la fréquence et du temps,
- de traiter ces données brutes afin d'obtenir la variation de $\Delta|S_{11}|(\text{dB})$ ou $\Delta|S_{21}|(\text{dB})$ en fonction du temps à une fréquence donnée,
- d'obtenir l'indice de déstabilisation de la solution pour chaque capteur,
- de comparer les résultats de mesure avec des résultats précédents.

Ce logiciel est composé de trois grandes fonctions, qui seront décrites par la suite. Chacune de ces fonctions gère un des points explicités ci-dessus, c'est-à-dire le contrôle et l'enregistrement, le traitement des données brutes, l'obtention de l'indice de déstabilisation et la comparaison avec d'autres mesures.

3.3.1 Fonction Acquisition

Cette fonction génère la page d'accueil du logiciel. Elle permet de contrôler les différents éléments qui constituent le démonstrateur, à savoir l'ARV, la matrice de multiplexage et les quatre capteurs.

Lors du lancement du logiciel, deux fonctions sont proposées :

- Lancer une nouvelle mesure : un nouveau dossier de mesure est généré, et l'utilisateur doit entrer les paramètres de la mesure.
- Charger les résultats d'une ancienne mesure : des données préalablement enregistrées et traitées sont affichées.

Les données brutes pour chacun des quatre capteurs sont enregistrées et stockées dans un dossier de mesure. Les données sont traitées, par défaut à 5 GHz pour le capteur de sédimentation et à 5,5 GHz pour les trois capteurs en bord de fiole, et affichées au fur et à mesure.

La mesure terminée, le logiciel propose trois fonctionnalités :

- Passer directement à l'analyse des résultats de mesure, sans modification de la fréquence de travail (bouton Stability index).
- Affiner le choix de fréquence de travail avant de passer à l'analyse des données (bouton Raw data).
- Quitter la mesure (bouton Quit the measurement).

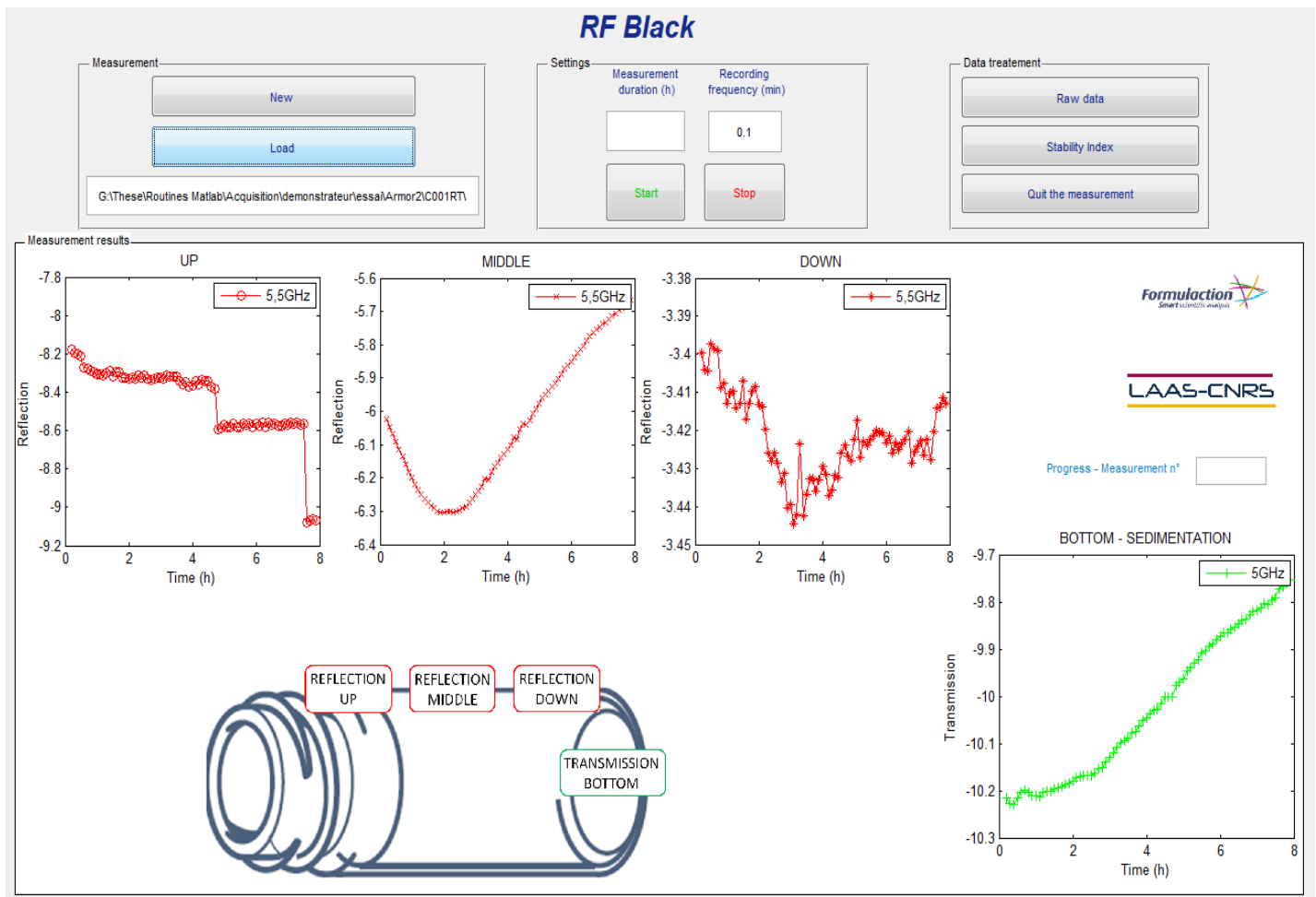


Figure 10 : Face-avant de la fonction Acquisition

3.3.2 Fonction Configuration

Une fonction a été développée, qui permet d'affiner le choix de la fréquence de travail. Cette fonction affiche l'ensemble des spectres de mesure pour les quatre capteurs. L'utilisateur peut alors sélectionner la zone dans laquelle les spectres présentent la plus forte variation régulière en fonction du temps. Une même fréquence est choisie pour les 3 capteurs en bord de fiole. La fréquence d'analyse pour le capteur en fond de fiole est indépendante. Un curseur permet de se déplacer le long des spectres et ainsi de faire le choix optimal des fréquences d'analyse.

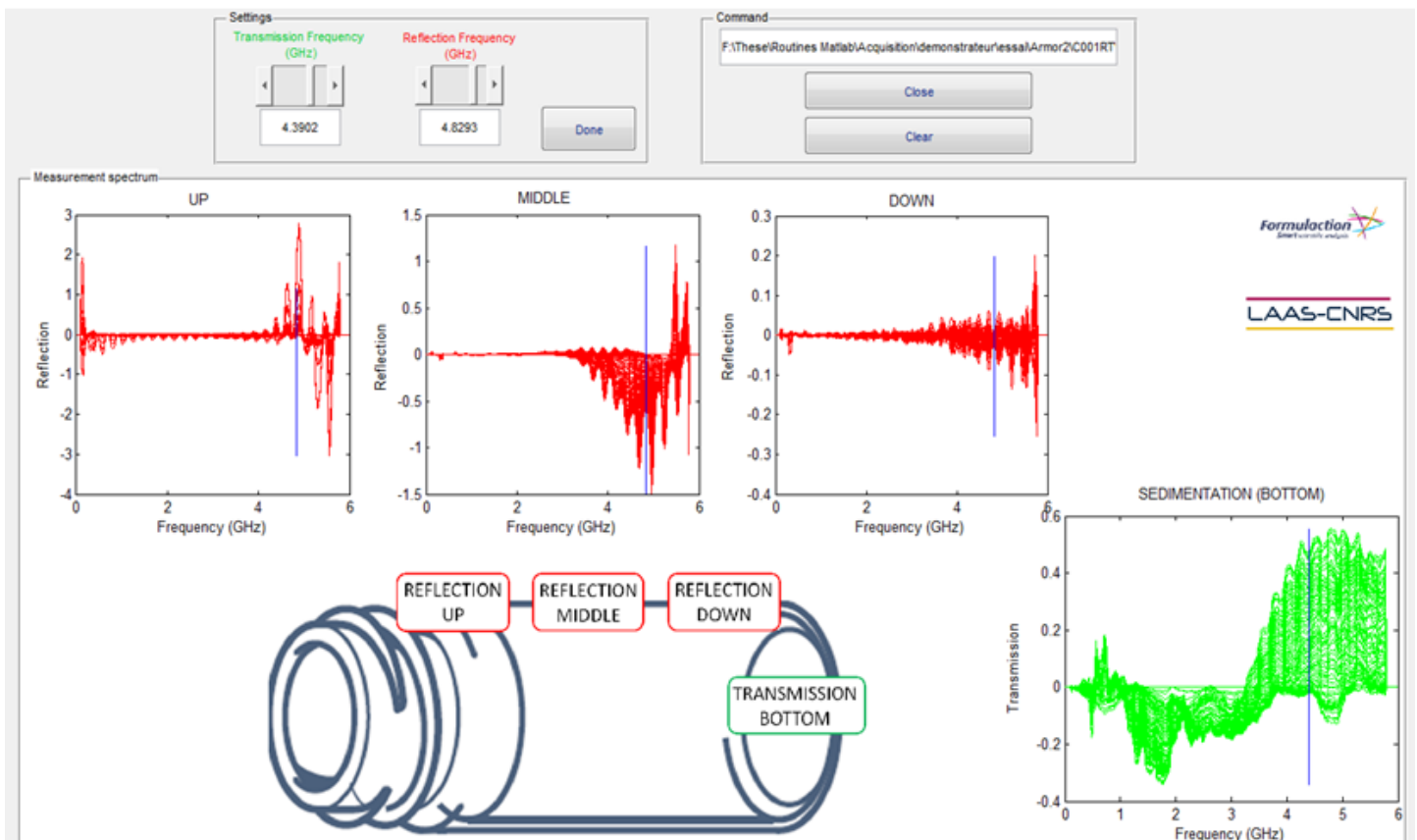


Figure 11 : Face-avant de la fonction Configuration

3.3.3 Fonction Analyse

Cette fonction peut être lancée de deux façons :

- à partir de la fonction Acquisition, en lançant directement l'analyse des données,
- à partir de la fonction Configuration, une fois le choix de fréquence terminé.

Cette fonction permet d'afficher les résultats de $\Delta|S_{21}|(\text{dB})$ et $\Delta|S_{11}|(\text{dB})$ en fonction du temps à une fréquence donnée.

Dans le cas où la fréquence de travail sélectionnée ne conviendrait pas, il est possible de retourner sur la fenêtre de sélection de la fréquence de travail.

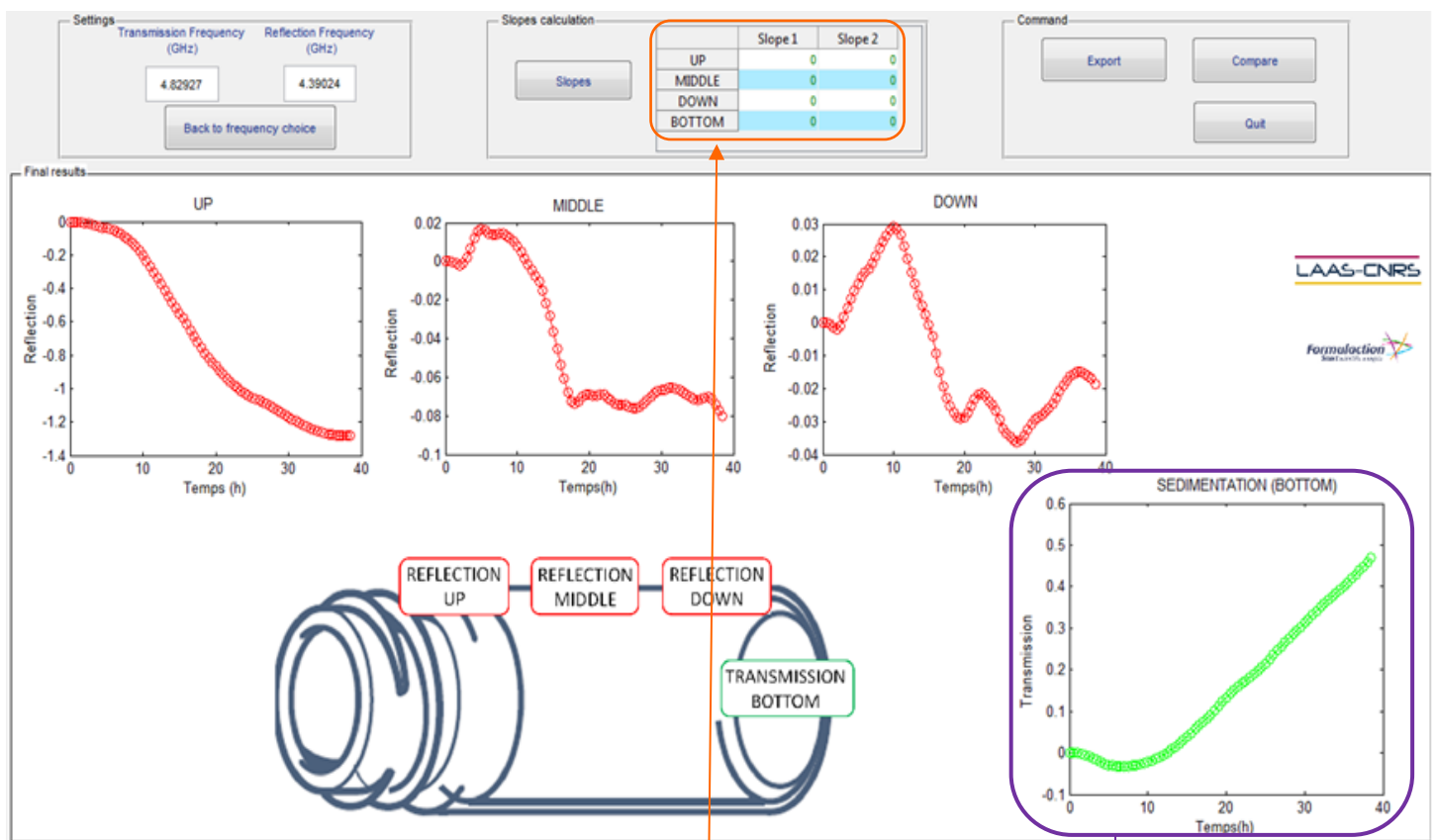


Figure 12 : Face-avant de la fonction Analyse

Les pentes 1 et 2 calculées avec le logiciel et affichées correspondent respectivement aux pentes a et b présentées en équation (3). Les valeurs des pentes sont affichées dans le tableau ci-dessus et sont tracées sur le graphique associé.

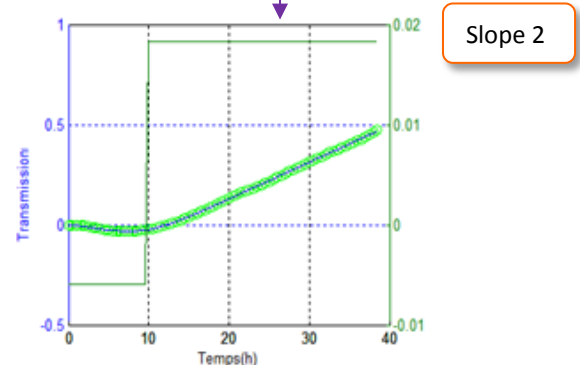
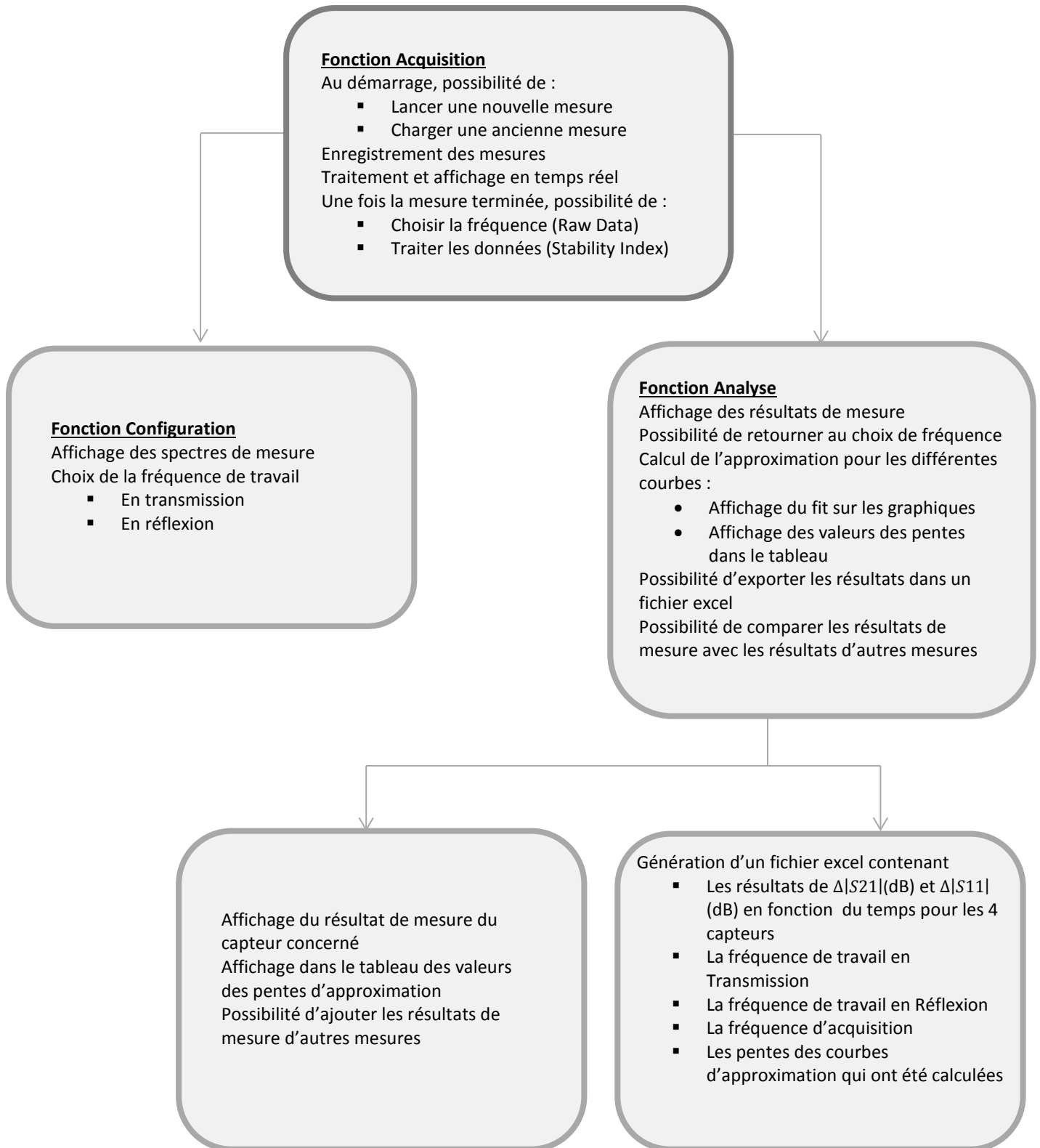


Figure 13 : Zoom sur la courbe de résultats du capteur de sédimentation

En cliquant sur le bouton *Slopes*, l'utilisateur accède à la liste des capteurs. Il doit alors sélectionner le capteur sur lequel il souhaite travailler. Les valeurs des pentes sont calculées pour les capteurs sélectionnés, et sont ensuite affichées dans un tableau récapitulatif. Un bouton permet également d'exporter les données dans un fichier excel. Le bouton *Compare* permet d'accéder à d'anciens fichiers de mesure et de comparer les résultats.

3.3.4 Fonctionnement global

Finalement, le schéma global de fonctionnement du logiciel est le suivant :



3.4 Validation du démonstrateur

Dans ce paragraphe, nous présenterons la validation expérimentale du système hyperfréquence de mesure de la déstabilisation d'échantillons. Une première validation a été réalisée, consistant à prouver la sensibilité des capteurs à une variation de la permittivité effective du milieu étudié. Une seconde étape de validation a ensuite été réalisée sur des échantillons modèles de silice dans l'eau DI, permettant de prouver que chaque capteur est adapté à la mesure de la stabilité d'un échantillon.

3.4.1 Validation du principe de mesure

Cette mesure consiste à remplir la fiole d'éthanol, 1mm par 1mm et observer les variations des paramètres $\Delta|S_{21}|(\text{dB})$ et $\Delta|S_{11}|(\text{dB})$ au fur et à mesure du remplissage. Chaque mesure est répétée trois fois.

Une telle étude nous permet de valider la sensibilité du système à une variation de permittivité effective du milieu étudié.

Capteur de sédimentation

Comme présenté précédemment, on observe la variation de $\Delta|S_{21}|(\text{dB})$ à la fréquence à laquelle se trouve la maximum d'amplitude. Les données pour le capteur en fond de fiole sont présentées figure 14, chaque courbe bleue représentant le dépôt d'un millimètre d'éthanol.

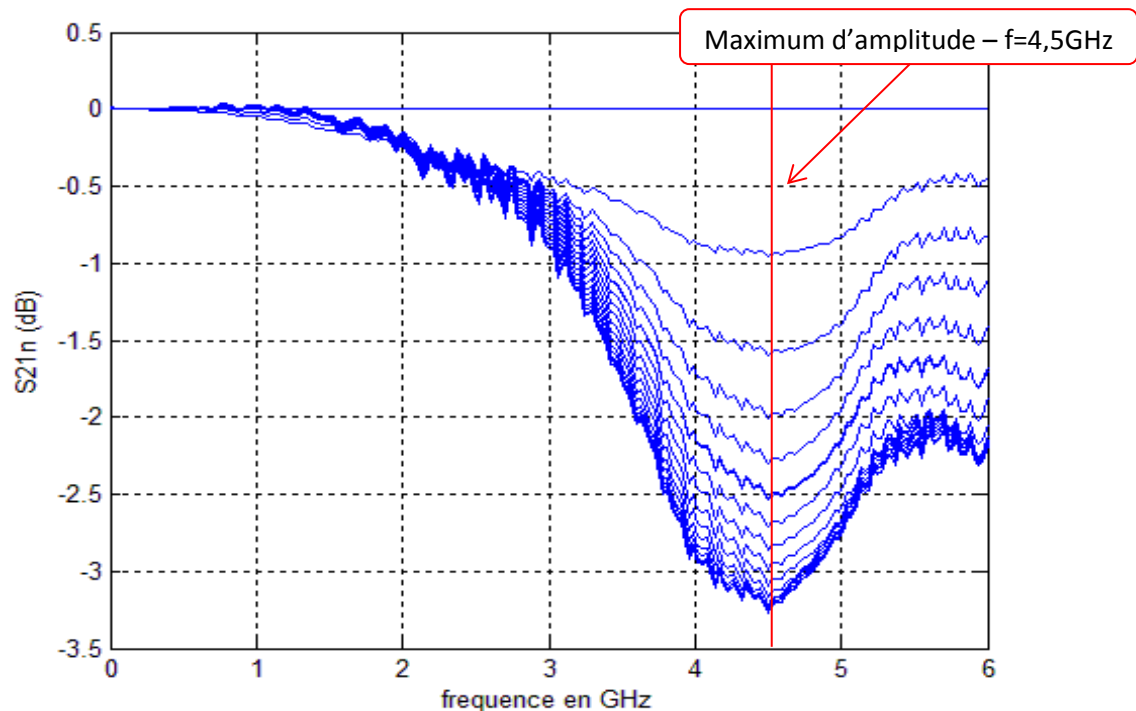


Figure 14 : Exemple de spectre du dépôt d'éthanol - Capteur en fond de fiole

La variation moyenne du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ obtenue avec le capteur en fond de fiole à 4,5GHz +/- 0,1GHz est présenté figure 15.

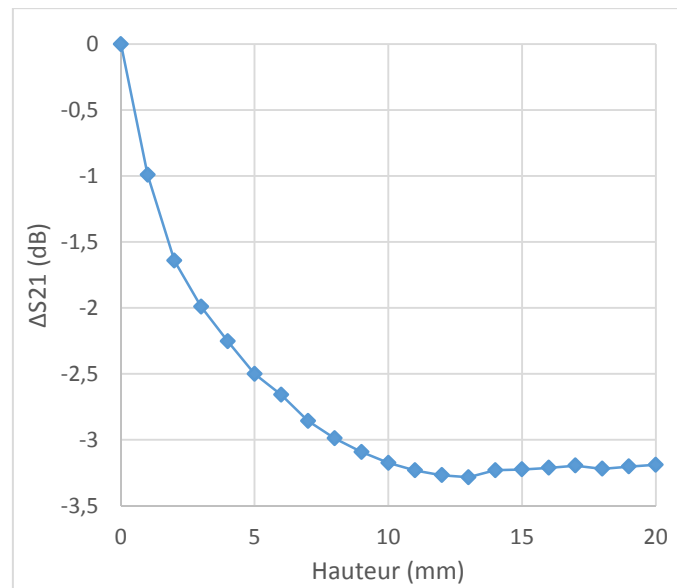


Figure 15 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction de la hauteur d'éthanol déposée - $f=4,5$ GHz

On peut observer que le capteur en fond de fiole est effectivement sensible à la variation de permittivité effective du milieu étudié et ce sur une hauteur d'environ 10mm pour le dépôt d'éthanol. Ce résultat confirme le bon fonctionnement du capteur développé pour l'analyse de la variation de la permittivité effective du milieu étudié.

Cette mesure étant simple à réaliser et permettant une validation rapide du bon fonctionnement du système, il a été décidé qu'elle servirait de mesure de référence pour tester l'ensemble des démonstrateurs montés. Nous avons également la possibilité avec cette mesure de déterminer la répétabilité du système (voir le paragraphe 3.4.4 de ce chapitre).

Capteur en bord de fiole

La même opération est réalisée avec les capteurs situés en bord de fiole. De même que pour le capteur de sédimentation, la fréquence de travail choisie est la fréquence à laquelle le spectre présente le maximum d'amplitude (voir figure 16). Chaque courbe représente le dépôt d'un millimètre d'éthanol.

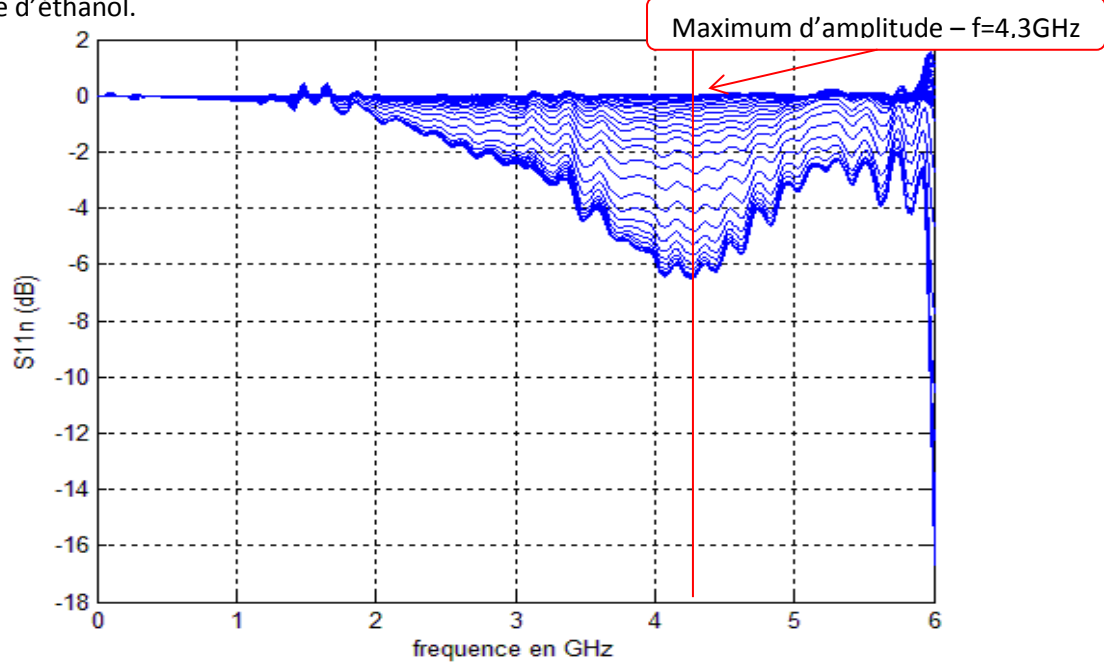


Figure 16 : Exemple de spectre du dépôt d'éthanol - Capteur bord de fiole

Le graphique 17 présente les résultats obtenus pour les capteurs en bord de fiole à $f = 4,3 \text{ GHz} \pm 0,1 \text{ GHz}$.

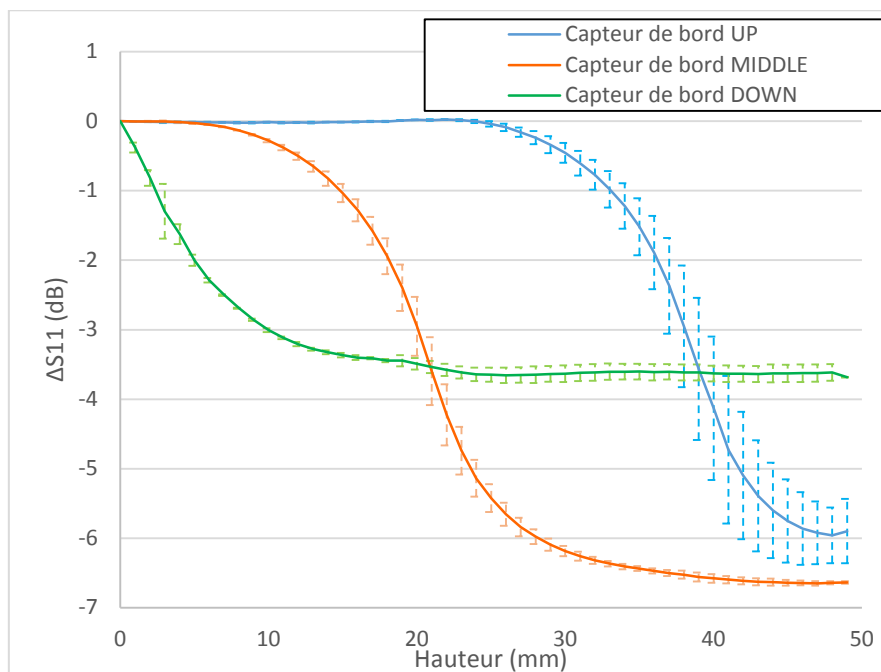


Figure 17 : Variation du paramètre $\Delta|S_{11}|(\text{dB})$ en fonction de la hauteur d'éthanol déposée, pour les trois capteurs de bord de fiole - $f=4,3\text{GHz}$

Nous pouvons observer sur ce graphique que les réponses des capteurs UP et MIDDLE sont identiques. En effet, ces deux capteurs étant situés « en cœur » de fiole, ils étudient le même environnement, c'est-à-dire le bord en verre de la fiole puis son contenu, ce qui explique que leur réponse soit identique. En revanche, la réponse du capteur DOWN est différente, car ce capteur est placé proche du fond de fiole ; le champ électromagnétique couvre donc en partie le fond de fiole en verre et le support plastique de celle-ci. Enfin, on note que l'ensemble des capteurs en bord de fiole est sensible à la variation de permittivité effective du milieu étudié.

De même que pour le capteur en fond de fiole, cette mesure servira de mesure de référence pour tester l'ensemble des démonstrateurs montés, ainsi que pour déterminer la répétabilité de mesure du système.

3.4.2 Validation du capteur fond de fiole

Afin de valider le démonstrateur pour la mesure de la déstabilisation d'échantillons, des mesures sont réalisées sur des solutions de silice dans de l'eau DI : trois concentrations sont étudiées [0,5%wt – 1%wt - 5%wt], avec de la silice de diamètre 1,5 μ m. Ces particules ont été sélectionnées car elles sont bien monodisperses et suffisamment grosses pour éviter la formation d'agrégats. Pour chaque concentration, dix mesures sont effectuées. Les résultats présentés dans la suite de ce rapport sont les moyennes des résultats des dix mesures.

Capteur de sédimentation (en fond de fiole)

Le graphique 18 présente les résultats moyennés obtenus pour ces trois concentrations avec le capteur placé en fond de fiole, à la fréquence 3,7 GHz. Comme présenté au chapitre II, la pente de la courbe est proportionnelle à la variation de fraction volumique. L'approximation par l'équation (3) est alors appliquée sur ces courbes afin d'obtenir les valeurs de la première et de la deuxième pente.

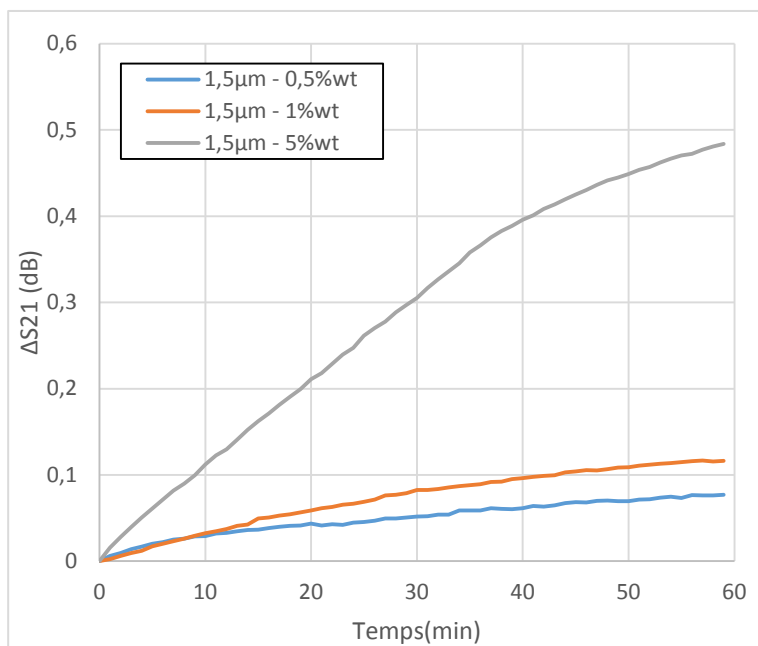


Figure 18 : Résultats de mesure - Etude de la sédimentation de solutions modèles de silice, $d=1.5\mu\text{m}$, $f=3,7\text{GHz}$

Ces résultats représentent la sédimentation de la silice en fond de fiole : d'après le graphique 18, la variation de fraction volumique en fond de fiole est d'autant plus importante que la fraction volumique initiale est élevée.

Comme évoqué précédemment, la pente de la première zone de la courbe représente le plus souvent la sédimentation des agrégats et autres impuretés présents dans la solution. Pour cette raison, nous nous intéressons ici à la valeur de la pente de la seconde partie de la courbe, qui représente la sédimentation de la population nominale.

Les valeurs de la seconde pente obtenues sont exprimées au tableau 1.

| Concentration (%wt) | 0,5 | 1 | 5 |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Pente (b) (dB/min) | $9,72.10^{-4}$ | $1,71.10^{-3}$ | $7,89.10^{-3}$ |

Tableau 1 : Valeurs des pentes des courbes de sédimentation

Comme présenté au chapitre I (équation 7), la vitesse de sédimentation d'une particule dans un milieu concentré de fraction volumique Φ_v peut s'exprimer [8] :

$$v = \frac{d^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{18 \cdot \eta} \cdot \frac{1 - \Phi_v}{1 + \frac{4,6 \cdot \Phi_v}{(1 - \Phi_v)^3}} \quad (4)$$

Avec

- v , la vitesse de sédimentation des particules.
- d , le diamètre des particules.
- g , la constante gravitationnelle.
- ρ_p , la densité des particules.
- ρ_f , la densité du fluide.
- η , la viscosité du fluide.
- Φ_v , la fraction volumique.

En utilisant la formule (4), on calcule la vitesse de sédimentation des particules pour les trois concentrations de solutions de silice étudiées. On obtient les valeurs de vitesse de sédimentation théoriques du tableau 2.

| Concentration (%wt) | 0,5 | 1 | 5 |
|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| v (m/s) | $2,02.10^{-6}$ | $1,981.10^{-6}$ | $1,818.10^{-6}$ |

Tableau 2 : Vitesses de sédimentation théoriques en fonction de la fraction volumique initiale

Nous avons montré au chapitre I (équation 11) que la variation de fraction volumique en fonction du temps dans un volume défini peut s'exprimer :

$$\frac{d\Phi_v}{dt} = \frac{\Phi_0}{H} \cdot v \quad (5)$$

Cette relation nous permet de calculer la variation de fraction volumique théorique dans le fond de la fiole, dont les valeurs sont exprimées dans le tableau 3.

| Concentration (%wt) | 0,5 | 1 | 5 |
|--|----------------|----------------|----------------|
| $d\Phi_v/dt$ (s^{-1}) | $2,50.10^{-6}$ | $4,95.10^{-6}$ | $2,27.10^{-6}$ |

Tableau 3 : Variations théoriques de fraction volumique dans le volume sondé

Afin de vérifier que la variation du paramètre $\Delta|S21|(dB)$ représente bien la variation de fraction volumique dans la fiole, comme décrit dans le modèle théorique, nous utilisons les relations (4) et (5). Le but de cette analyse est de comparer les pentes $\frac{d\Delta|S21|(dB)}{dt}$ et la variation théorique de $\frac{d\Phi_v}{dt}$.

Nous avons montré au chapitre II (équation 18) que :

$$\frac{d\Delta|S21|(dB)}{dt} = S_{mesure} \cdot \frac{d\Phi_v}{dt} \quad (6)$$

Avec

S_{mesure} , la sensibilité de mesure, qui est constante à configuration géométrique, type de particule et milieu hôte constants.

Ainsi, le rapport des pentes des résultats de mesures hyperfréquences pour deux concentrations (notées Φ_0 et Φ_1) est égal au rapport des variations de fraction volumique théorique pour ces deux concentrations :

$$\frac{\frac{d\Delta|S21|(dB)}{dt}_{\Phi_1}}{\frac{d\Delta|S21|(dB)}{dt}_{\Phi_0}} = \frac{\frac{d\Phi_v}{dt}_{\Phi_1}}{\frac{d\Phi_v}{dt}_{\Phi_0}} \quad (7)$$

Cette expression permet alors de comparer les variations de fraction volumique théoriques et obtenues par mesure hyperfréquence, à partir des tableaux 1 et 3 :

| | $\Phi_1 = 0,5\%wt / \Phi_0 = 1\%wt$ | $\Phi_1 = 0,5\%wt / \Phi_0 = 5\%wt$ | $\Phi_1 = 1\%wt / \Phi_0 = 5\%wt$ |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| $\frac{\frac{d\Phi_v}{dt}_{\Phi_1}}{\frac{d\Phi_v}{dt}_{\Phi_0}}$ | 0,51 | 0,11 | 0,22 |
| $\frac{\frac{d\Delta S21 (dB)}{dt}_{\Phi_1}}{\frac{d\Delta S21 (dB)}{dt}_{\Phi_0}}$ | 0,57 | 0,12 | 0,22 |

Tableau 4 : Variations de fraction volumique mesurées avec la technique HF et comparaison avec la théorie

Les résultats pour les échantillons de billes de silice de diamètre $d=1,5\mu m$ sont proches des résultats attendus en théorie et confirment ainsi le lien entre le paramètre de mesure et la variation de fraction volumique dans le fond de l'échantillon.

Des essais identiques ont été réalisés sur des échantillons de silice :

- Diamètre $d=0,5\mu\text{m}$ et concentration de 0,5%wt et 1%wt. Pour chaque concentration, dix mesures ont été réalisées.
- Diamètre $d=3\mu\text{m}$ et concentration 0,5%wt et 1%wt. Pour chaque concentration, dix mesures ont été réalisées.

De même que pour les dispersions de silice de diamètre $d=1,5\mu\text{m}$, on calcule la pente des courbes de $\Delta|S_{21}|_{(dB)}$ en fonction du temps. Cela nous permet d'obtenir les résultats du tableau 5.

| | $\Phi_1 = 0,5\%wt / \Phi_0 = 1\%wt$ |
|--|-------------------------------------|
| $\frac{\frac{d\Phi_v}{dt} \Phi_1}{\frac{d\Phi_v}{dt} \Phi_0}$ | 0,51 |
| <u>Diamètre $d=0,5\mu\text{m}$</u> $\frac{\frac{d\Delta S_{21} _{(dB)}}{dt} \Phi_1}{\frac{d\Delta S_{21} _{(dB)}}{dt} \Phi_0}$ | 0,54 |
| <u>Diamètre $d=3\mu\text{m}$</u> $\frac{\frac{d\Delta S_{21} _{(dB)}}{dt} \Phi_1}{\frac{d\Delta S_{21} _{(dB)}}{dt} \Phi_0}$ | 0,60 |

Tableau 5 : Variations de fraction volumique mesurées avec la technique HF et comparaison avec la théorie

Ainsi, on peut observer que les résultats de mesure pour les diamètres $0,5\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$ et les concentrations 0,5%wt et 1%wt étudiées restent cohérents avec les résultats théoriques. Ces résultats nous permettent de confirmer le lien entre le paramètre de mesure et la variation de fraction volumique dans le fond de l'échantillon. Le modèle analytique développé au chapitre II est ainsi validé.

Comparaison avec le Turbiscan

On s'intéresse maintenant à la comparaison de ces mesures avec le Turbiscan. Le Turbiscan permet d'observer la quantité de signal rétrodiffusé par l'échantillon (BS (%)), sur une certaine hauteur. A partir de ce signal rétrodiffusé, il est possible de remonter à la variation de fraction volumique dans le volume sélectionné. Le graphique en figure 19 présente la relation entre le BS(%) et la fraction volumique pour une solution de silice dans de l'eau DI.

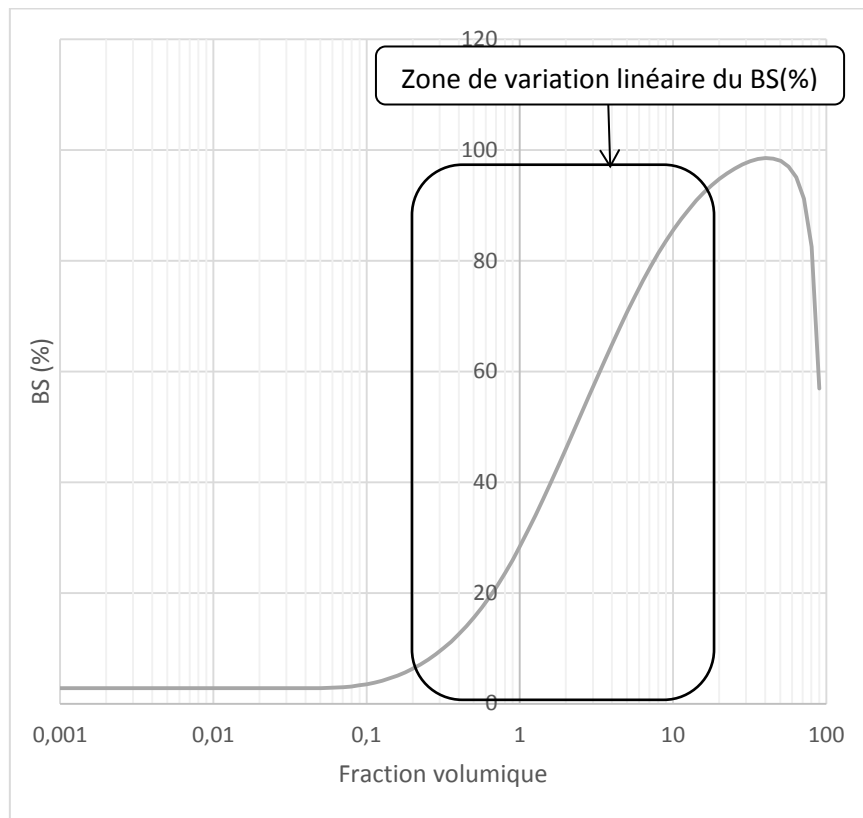


Figure 19 : Variation du BS(%) en fonction de la fraction volumique - solution de silice (diamètre 1,5 μ m) dans l'eau DI

D'après ce graphique, la dépendance du BS(%) à la fraction volumique n'est pas linéaire sur toute la gamme de fraction volumique. Les échantillons précédemment utilisés sont quant à eux des concentrations se trouvant dans la zone linéaire du BS(%)

Le BS(%) est ici calculé sur une hauteur de 3mm en fond de fiole, de façon à pouvoir comparer la variation de fraction volumique à la variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB).

Les trois échantillons sont mesurés au Turbiscan. Chaque combinaison est mesurée trois fois. La variation de fraction volumique en fonction du temps est calculée à partir de la variation de BS (%) en fonction du temps mesurée. Ces résultats sont alors comparés aux résultats de mesure hyperfréquence.

La variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) obtenue avec le système hyperfréquence est tracée en fonction de la variation de fraction volumique, obtenue à partir du BS(%). En ordonnée, on trace $\Delta|S_{21}|(dB)$ obtenu par mesure hyperfréquence. En abscisse, la variation de fraction volumique obtenue par mesure Turbiscan est reportée. Chaque point du graphique représente une acquisition à un instant donné (qui est le même pour chaque type de mesure).

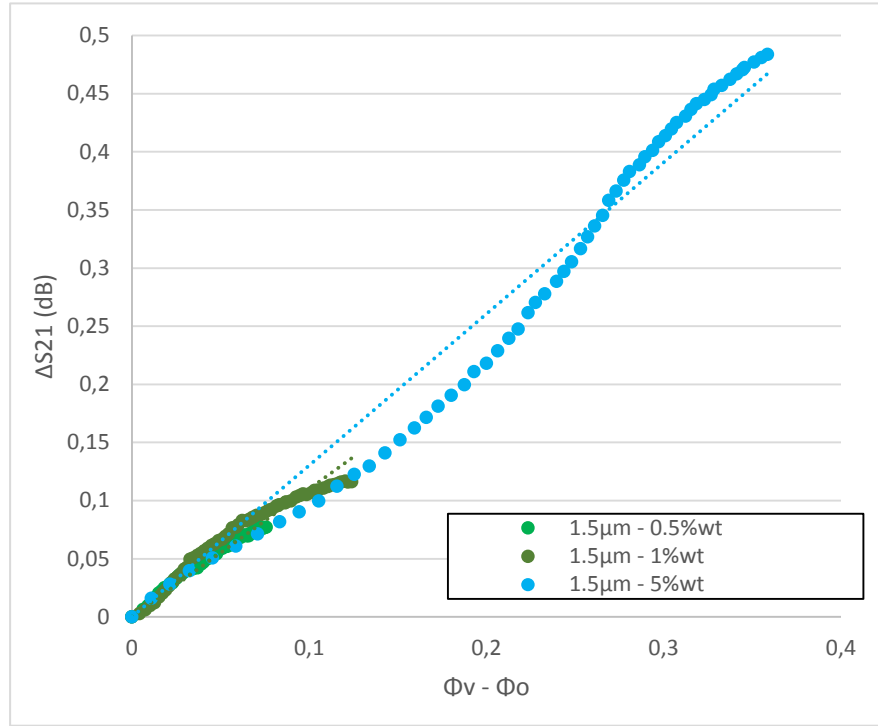


Figure 20 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) (mesure hyperfréquence) en fonction de la fraction volumique (mesurée au Turbiscan)

D'après le graphique 20, la variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ est proportionnelle à la fraction volumique. De plus, les coefficients de proportionnalité sont quasiment identiques, ce qui confirme le modèle de l'équation (23) du chapitre II, rappelée par l'équation 6 de ce chapitre.

| Concentration (%wt) | 0,5 | 1 | 5 |
|--|--------|--------|--------|
| $\frac{d\Delta S_{21} _{(dB)}}{d\Phi_v}$ | 1,1202 | 1,1025 | 1,3031 |
| R^2 | 0,966 | 0,927 | 0,9652 |

Tableau 6 : Pente des courbes $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction de la fraction volumique obtenue par mesure Turbiscan

Ces résultats permettent de confirmer que le capteur hyperfréquence en fond de fiole caractérise bien la sédimentation des solutions colloïdales, les résultats étant cohérents avec ceux obtenus par mesure Turbiscan, un instrument de référence pour la mesure de la stabilité de solutions colloïdales.

On obtient également le paramètre de sensibilité de mesure (S_{mesure}), qui est pour la dispersion étudiée : $S_{mesure} = 1,17 \text{ dB}$.

3.4.3 Validation du capteur bord de fiole

Les trois capteurs en bord de fiole ayant été conçus pour mesurer le passage d'un front de clarification ou de sédimentation d'un mélange, des essais de validation ont été faits avec un capteur, positionné en bord de fiole en bas, afin de mesurer la sédimentation d'une solution colloïdale.

Nous utilisons une solution modèle de silice pour ces mesures : des silices dans l'eau DI, $d=500\text{nm}$ et $C=1\%\text{wt}$. L'étude est réalisée en réflexion, à $4\text{ GHz} \pm 0,1\text{GHz}$. On obtient les résultats figure 21, qui sont la moyenne des trois mesures réalisées dans les mêmes conditions.

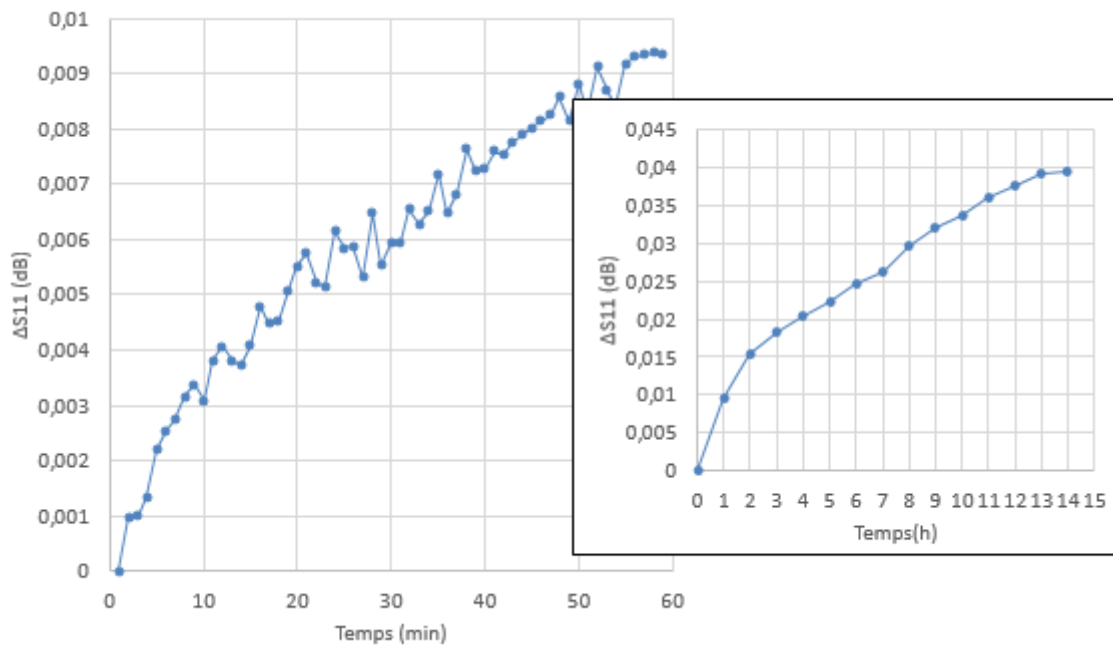


Figure 21 : A gauche : Résultats de mesure de sédimentation de silice - 1h de mesure

A droite : Résultats de mesure de sédimentation de silice – 15h de mesure

On observe figure 21 une variation de la réponse hyperfréquence au cours du temps que l'on suppose être due à la sédimentation de la silice.

Afin de vérifier cette hypothèse, les résultats de mesure hyperfréquence sur le côté sont comparés figure 22 avec les résultats de mesure effectuées au Turbiscan sur la même solution. Le BS(%) est mesuré en bord de fiole, sur le côté, sur 5 mm, ce qui correspond à la résolution du capteur en bord de fiole.

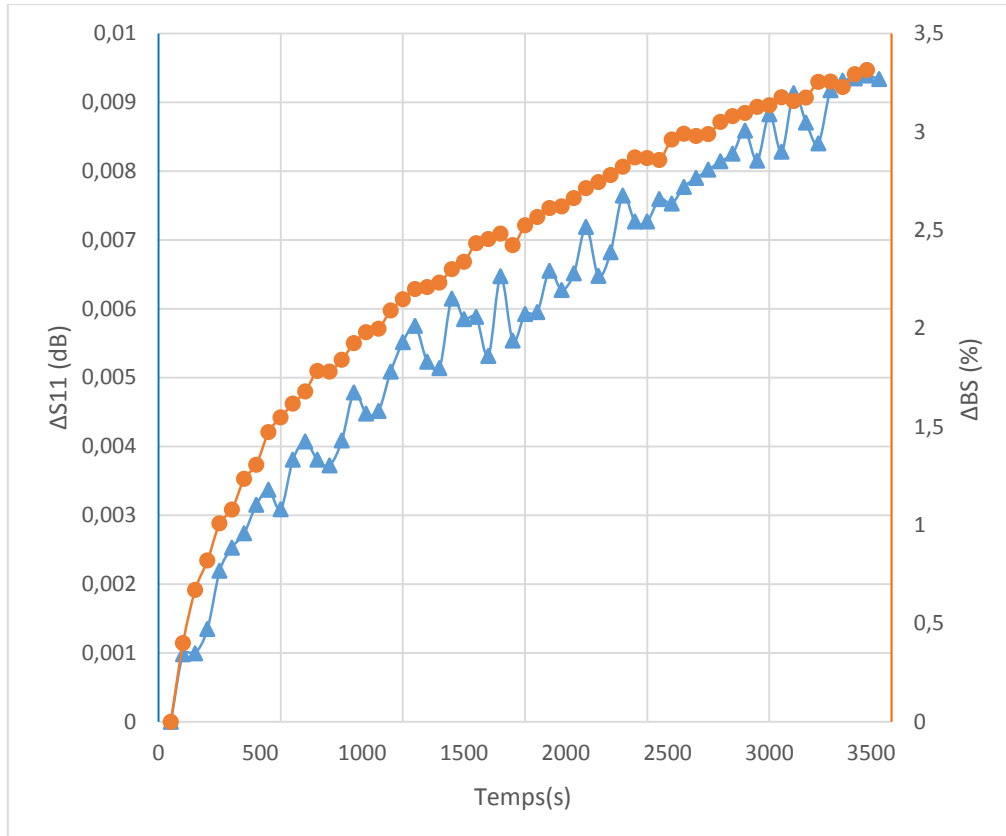


Figure 22 : Comparaison des résultats de mesure - en orange BS(%) et en bleu $\Delta|S_{11}|(dB)$

On observe la même allure au cours du temps pour le BS(%) mesuré au Turbiscan et le paramètre $\Delta|S_{11}|(dB)$ mesurée avec la technologie hyperfréquence. La réponse du Turbiscan étant proportionnelle à la variation de fraction volumique, on en déduit que le capteur en bord de fiole est effectivement apte à mesurer une sédimentation. Ces résultats confirment que l'on mesure effectivement la sédimentation de la silice et donc que le capteur bord de fiole développé est apte à mesurer une variation de fraction volumique dans le volume d'intérêt.

En calculant la variation de fraction volumique avec les résultats de BS (%) du Turbiscan, nous sommes en mesure d'obtenir, de même que pour le capteur en fond de fiole, la sensibilité de mesure pour la dispersion étudiée : $S'_{mesure} = 0,12 \text{ dB}$.

3.4.4 Répétabilité des mesures hyperfréquences

Afin de compléter la validation du système de mesure hyperfréquence, une étude concernant la répétabilité de mesure a été effectuée. Dans un premier temps, l'impact sur les mesures de la répétabilité de placement de la fiole a été quantifié, afin de valider le montage de support de fiole. Dans un second temps, l'erreur de mesure de notre système a été évaluée, par des mesures successives d'éthanol.

Reproductibilité du placement de la fiole

Cette mesure consiste à placer une fiole remplie d'eau DI dans le support de fiole, enregistrer les paramètres S puis la retirer. L'exercice est répété vingt fois. Les résultats sont enregistrés pour le capteur en fond de fiole et pour les capteurs en bord de fiole.

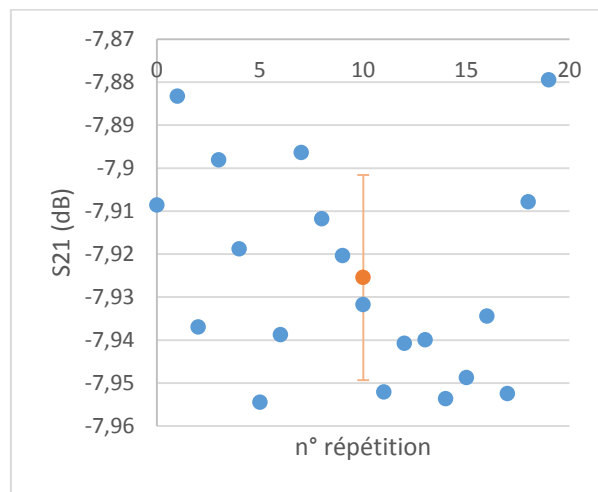


Figure 23 : Répétabilité de placement de la fiole - impact sur le paramètre $|S_{21}|$ (dB)

En bleu, les données brutes – En rouge, moyenne et écart type des mesures

| Capteur | UP | MIDDLE | DOWN | SEDIMENTATION |
|-----------------|---------|---------|---------|---------------|
| Moyenne (dB) | -7,9934 | -7,5195 | -6,3869 | -7,9255 |
| Ecart type (dB) | 0,0108 | 0,01009 | 0,0112 | 0,02388 |

Tableau 7 : Moyenne et écart type de mesure des essais de repositionnement de la fiole

Le placement de la fiole engendre une erreur de mesure de l'ordre de 0,01dB pour les capteurs en bord de fiole et de 0,024dB pour le capteur en fond de fiole. L'erreur de mesure du capteur en fond de fiole est plus importante car elle est fortement impactée par la variation du positionnement de la fiole sur le capteur ainsi que par la variation d'épaisseur de verre du fond de fiole. Les données obtenues ici sont les données brutes de mesure, non-normalisées par une mesure de référence. Ainsi, on considère que le support de fiole développé permet un bon repositionnement de la fiole, les erreurs dues au remplacement de la fiole étant relativement faibles compte-tenu de l'absence de calibration du système.

Répétabilité de mesure

La reproductibilité du placement de la fiole n'étant pas parfaite, nous nous intéressons maintenant à l'erreur de la mesure hyperfréquence. La méthode de traitement des données, normalisées par rapport à la mesure initiale, présentée au chapitre II permet en théorie de limiter l'erreur de mesure, en soustrayant l'erreur due aux accès à l'échantillon (longueur des câbles hyperfréquences, épaisseur de verre de la fiole...).

Afin de valider ce modèle, les mesures du dépôt d'éthanol sont reprises. Pour rappel, trois répétitions ont été faites pour chaque mesure. Les données de sensibilité maximale et d'écart type de mesure à sensibilité maximale sont données au tableau 8.

| Capteur | UP | MIDDLE | DOWN | SEDIMENTATION |
|------------------------|-----------|---------------|-------------|----------------------|
| <i>Moyenne (dB)</i> | -1,38 | -2,66 | -0,37 | -1,64 |
| <i>Ecart type (dB)</i> | 0,033 | 0,032 | 0,036 | 0,05 |

Tableau 8 : Moyenne et écart type des mesures de dépôt d'éthanol

On note que :

- Les capteurs de bord UP, MIDDLE et DOWN présentent une erreur de mesure d'environ 0,03dB. Ainsi, dans la suite des mesures, des variations inférieures à 0,03dB seront considérées comme non-représentatives car se trouvant dans le bruit de mesure.
Une exception a été faite pour les mesures présentées figure 21 et 22. En effet, les variations observées sur une heure de mesure sont de l'ordre de 0,01dB, donc théoriquement dans le bruit de mesure. Cependant, les mesures ont été faites sur 15h, durée sur laquelle on observe une variation nette du paramètre $\Delta|S_{11}|_{(dB)}$. Nous avons donc considéré que les variations observées sur la première heure de mesure étaient pertinentes.
- Le capteur en fond de fiole (SEDIMENTATION) présente une erreur de mesure de 0,05dB, qui est légèrement plus importante que celle des capteurs de bord de fiole. Des variations de l'ordre de 0,05dB pour des mesures de sédimentation seront donc négligées dans la suite de ce travail.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'intégration de la première version du démonstrateur. Un logiciel a également été développé et permet de piloter l'instrument, d'enregistrer les résultats de mesure, de les traiter afin d'obtenir des données aisément interprétables et de les afficher.

L'instrument a ensuite été testé et validé. La validation a consisté en différentes mesures réalisées sur le démonstrateur :

- Une mesure permettant de valider la sensibilité des différents capteurs à une variation de la permittivité effective du milieu à l'étude. Cette mesure a également permis de mettre en lumière la zone de sensibilité des capteurs, afin de permettre un positionnement optimal de ceux-ci pour la mesure de la déstabilisation d'échantillons.
- Un second groupe de mesures a été réalisé, dont le but était de déterminer la capacité du système hyperfréquence à caractériser la déstabilisation d'un échantillon, et plus précisément la validité du modèle établi au chapitre II, montrant que le signal hyperfréquence étudié est directement dépendant de la variation de fraction volumique dans le milieu analysé. Des mesures comparatives ont été effectuées avec le Turbiscan afin de consolider cette validation.
- Enfin, nous avons caractérisé l'erreur de mesure de l'instrument, ce qui nous a permis de définir sa limite en sensibilité.

Le système de caractérisation hyperfréquence ayant été modélisé, intégré au sein d'un démonstrateur et son fonctionnement validé, nous nous intéresserons dans la suite de ce manuscrit à l'utilisation de cet instrument pour analyser des solutions colloïdales plus complexes, et notamment des solutions ne pouvant être analysées au Turbiscan.

Table des figures

| | |
|---|-----|
| Figure 1 : Fiole et bouchon utilisés pour le Turbiscan | 100 |
| Figure 2 : Schémas du support de fiole et de capteurs | 101 |
| Figure 3 : Montage hyperfréquence ARV - Matrice de multiplexage - Capteurs | 102 |
| Figure 4 : Spectres sur [0, 6] GHz de la sédimentation d'une dispersion de silice dans l'eau DI | 104 |
| Figure 5 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB) en fonction du temps, à la fréquence $f=4$ GHz | 105 |
| Figure 6 : Exemple d'une courbe de mesure et les paramètres d'approximation associés..... | 106 |
| Figure 7 : Vue face-avant du démonstrateur | 107 |
| Figure 8 : Vue face-arrière du démonstrateur | 108 |
| Figure 9 : Le support de capteurs..... | 108 |
| Figure 10 : Face-avant de la fonction Acquisition | 110 |
| Figure 11 : Face-avant de la fonction Configuration | 111 |
| Figure 12 : Face-avant de la fonction Analyse | 112 |
| Figure 13 : Zoom sur la courbe de résultats du capteur de sédimentation..... | 112 |
| Figure 14 : Exemple de spectre du dépôt d'éthanol - Capteur en fond de fiole | 115 |
| Figure 15 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB) en fonction de la hauteur d'éthanol déposée - $f=4,5$ GHz..... | 116 |
| Figure 16 : Exemple de spectre du dépôt d'éthanol - Capteur bord de fiole | 117 |
| Figure 17 : Variation du paramètre ΔS_{11} (dB) en fonction de la hauteur d'éthanol déposée, pour les trois capteurs de bord de fiole - $f=4,3$ GHz | 117 |
| Figure 18 : Résultats de mesure - Etude de la sédimentation de solutions modèles de silice, $d=1,5\mu\text{m}$, $f=3,7$ GHz | 119 |
| Figure 19 : Variation du BS(%) en fonction de la fraction volumique - solution de silice (diamètre $1,5\mu\text{m}$) dans l'eau DI..... | 123 |
| Figure 20 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB) (mesure hyperfréquence) en fonction de la fraction volumique (mesurée au Turbiscan) | 124 |
| Figure 21 : A gauche : Résultats de mesure de sédimentation de silice - 1h de mesure | 125 |
| Figure 22 : Comparaison des résultats de mesure - en orange BS(%) et en bleu ΔS_{11} (dB) | 126 |
| Figure 23 : Répétabilité de placement de la fiole - impact sur le paramètre S_{21} (dB) | 127 |

Table des tableaux

| | |
|---|------------|
| <i>Tableau 1 : Valeurs des pentes des courbes de sédimentation.....</i> | <i>120</i> |
| <i>Tableau 2 : Vitesses de sédimentation théoriques en fonction de la fraction volumique initiale</i> | <i>120</i> |
| <i>Tableau 3 : Variations théoriques de fraction volumique dans le volume sondé</i> | <i>120</i> |
| <i>Tableau 4 : Variations de fraction volumique mesurées avec la technique HF et comparaison avec la théorie</i> | <i>121</i> |
| <i>Tableau 5 : Variations de fraction volumique mesurées avec la technique HF et comparaison avec la théorie</i> | <i>122</i> |
| <i>Tableau 6 : Pente des courbes ΔS_{21}(dB) en fonction de la fraction volumique obtenue par mesure Turbiscan</i> | <i>124</i> |
| <i>Tableau 7 : Moyenne et écart type de mesure des essais de repositionnement de la fiole.....</i> | <i>127</i> |
| <i>Tableau 8 : Moyenne et écart type des mesures de dépôt d'éthanol</i> | <i>128</i> |

Chapitre IV

Application de la technique hyperfréquence à l'analyse de solutions colloïdales complexes

Chapitre IV

Application de la technique hyperfréquence à l'analyse de solutions colloïdales complexes

Table des matières

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Introduction | 135 |
| 4.2 | Déstabilisation de solutions fortement concentrées | 136 |
| 4.2.1 | Résultats du capteur en fond de fiole | 136 |
| 4.2.2 | Comparaison avec le Turbiscan | 137 |
| 4.2.3 | Résultats des capteurs en bord de fiole | 140 |
| 4.3 | Caractérisation de produits fortement diffusants | 141 |
| 4.3.1 | Analyse par le Turbiscan de la stabilité de solutions diffusantes..... | 141 |
| 4.3.2 | Analyse par le système hyperfréquence de la stabilité de solutions diffusantes | 144 |
| 4.4 | Etude de produits fortement absorbants..... | 146 |
| 4.4.1 | Analyse de solutions de noirs de carbone avec le Turbiscan | 146 |
| 4.4.2 | Analyse de solutions de noirs de carbone avec le système hyperfréquence..... | 147 |
| 4.5 | Stabilité de solutions industrielles | 148 |
| 4.5.1 | Analyse de la sédimentation des encres | 148 |
| 4.5.2 | Analyse complémentaire avec les capteurs en bord de fiole..... | 149 |
| 4.6 | Etude de l'impact de la phase continue | 151 |
| 4.6.1 | Caractérisation par Turbiscan de l'impact du NaCl sur la stabilité d'une suspension | 151 |
| 4.6.2 | Analyse de l'impact du NaCl sur les mesures hyperfréquence | 153 |
| 4.7 | Conclusion | 156 |
| | Table des figures | 157 |

4.1 Introduction

Les chapitres précédents ont présenté dans les détails la technique hyperfréquence proposée permettant de caractériser la stabilité de solutions colloïdales. Cette technique présente les avantages d'être simple, rapide et non-intrusive et permet d'analyser la stabilité de solutions sans en altérer la composition. Le système de mesure a été modélisé, son principe a été confirmé par simulations puis son fonctionnement validé par des tests sur des solutions modèles (dispersions de silice dans de l'eau DI).

Dans ce chapitre, le système hyperfréquence sera évalué sur des dispersions colloïdales plus complexes afin de déterminer les domaines de validité de l'instrument ainsi que ses limitations.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la réponse du système à la sédimentation de solutions fortement concentrées, sortant donc des hypothèses de modélisation.

Dans un deuxième temps, nous analyserons la capacité du système à mesurer la stabilité de solutions qui ne sont pas caractérisables par des techniques commerciales :

- stabilité de solutions fortement diffusantes,
- stabilité de solutions fortement absorbantes.

Enfin, nous chercherons les potentielles limites de notre instrument, en analysant des solutions industrielles, donc de composition complexe, ou encore en modifiant la phase continue de nos formulations afin d'en déterminer l'impact sur les résultats de mesures hyperfréquences.

Ces différents essais permettront d'avancer dans la démarche de validation de l'utilisation industrielle du système hyperfréquence pour caractériser la stabilité de solutions colloïdales.

4.2 Déstabilisation de solutions fortement concentrées

Le but de cette étude est de déterminer la capacité du système hyperfréquence à caractériser la stabilité de solutions fortement concentrées, sachant que les hypothèses de modélisation ont été faites pour des solutions de faible fraction volumique.

4.2.1 Résultats du capteur en fond de fiole

Protocole de mesure

Quatre concentrations de solutions de silice dans de l'eau DI ont été préparées : [5 – 10 – 20 – 30] %wt. Le diamètre des particules est de 500nm.

Après la pesée, le mélange « billes de silice + eau DI » est passé rapidement au vortex puis 10min aux ultrasons, à température ambiante, afin de casser un maximum d'agrégats en évitant de trop échauffer la solution.

L'ensemble des mesures est fait à 25°C, pendant trois heures.

Trois mesures sont réalisées pour chaque combinaison.

Résultats de mesure

Le graphique de la figure 1 présente les résultats de mesure en fond de fiole pour les quatre combinaisons énoncées ci-dessus, obtenus avec le capteur en fond de fiole, à la fréquence $f = 3$ GHz.

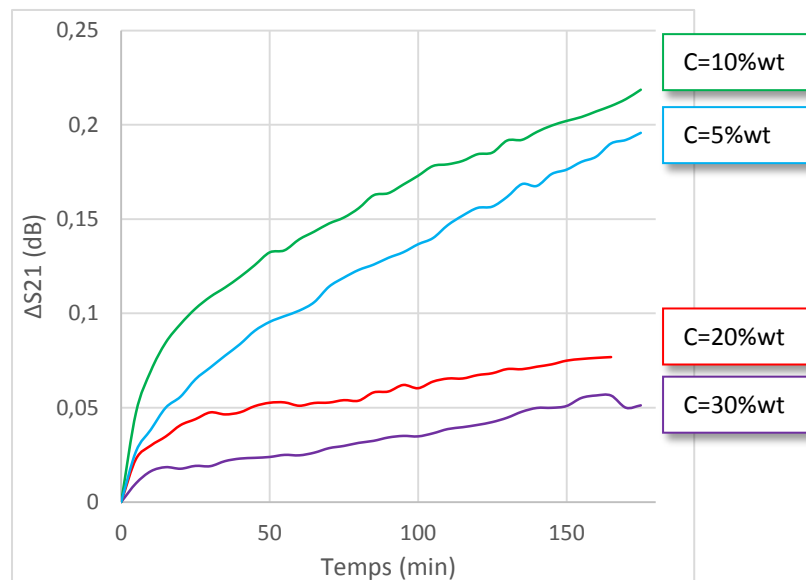


Figure 1 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) en fonction du temps pour quatre concentrations de silice

Afin de pouvoir analyser les résultats de mesure, on fait l'hypothèse que la proportionnalité entre le paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) et la fraction volumique est conservée. Sur ce graphique, nous pouvons observer une importante variation de la fraction volumique pour les échantillons à 5%wt et 10%wt, et une variation beaucoup plus faible pour les échantillons à 20%wt et 30%wt.

L'analyse des pentes sur la deuxième partie de la courbe donne les résultats du tableau 1.

| Concentration (%wt) | Pente (dB/min) |
|----------------------------|-----------------------|
| 5 | $8,34.10^{-4}$ |
| 10 | $7,22.10^{-4}$ |
| 20 | $2,38.10^{-4}$ |
| 30 | $2,60.10^{-4}$ |

Tableau 1 : Pentes des mesures de sédimentation de solutions à 5%wt, 10%wt, 20%wt et 30%wt

Les pentes pour les échantillons à 5%wt et à 10%wt sont relativement proches - à moins de 15% d'écart – on peut donc en déduire que les deux échantillons présentent une dynamique de déstabilisation de même allure.

De même pour les échantillons à 20%wt et 30%wt, on observe que les pentes sont quasiment identiques - à moins de 9% près. Les deux échantillons présentent donc des dynamiques de déstabilisation proches.

Il est également à noter que les pentes des échantillons à 20%wt et 30%wt sont trois fois plus faibles que celles des échantillons à 5%wt et 10%wt, et que les amplitudes de variation sont également moins marquées. Ces différences sont expliquées par le fait que les échantillons à 20%wt et 30%wt sont très concentrés et ne sont pas correctement dispersés ; ils présentent donc un sédiment épais dès le début de la mesure. La variation de concentration en fond de fiole par rapport à l'état initial est donc logiquement beaucoup plus faible pour les échantillons très fortement concentrés.

4.2.2 Comparaison avec le Turbiscan

Protocole de mesure

Les solutions de silice mesurées ci-dessus avec le système hyperfréquence ont également été passées au Turbiscan. Le protocole de test est identique à celui suivi pour les mesures hyperfréquence, à savoir que les solutions mesurées sont des dispersions de silice dans de l'eau DI, diamètre $d=500\text{nm}$, aux concentrations [5 – 10 – 20 – 30]%wt.

Résultats de mesure

Les résultats de mesure hyperfréquence ($\Delta|S_{21}|(\text{dB})$ - en trait plein sur le graphique 2) sont comparés aux résultats de mesure obtenus avec le Turbiscan ($\Delta\text{BS}(\%)$ – en trait pointillés sur le graphique 2 - calculé sur 3mm au fond de la fiole) dans les mêmes conditions d'étude.

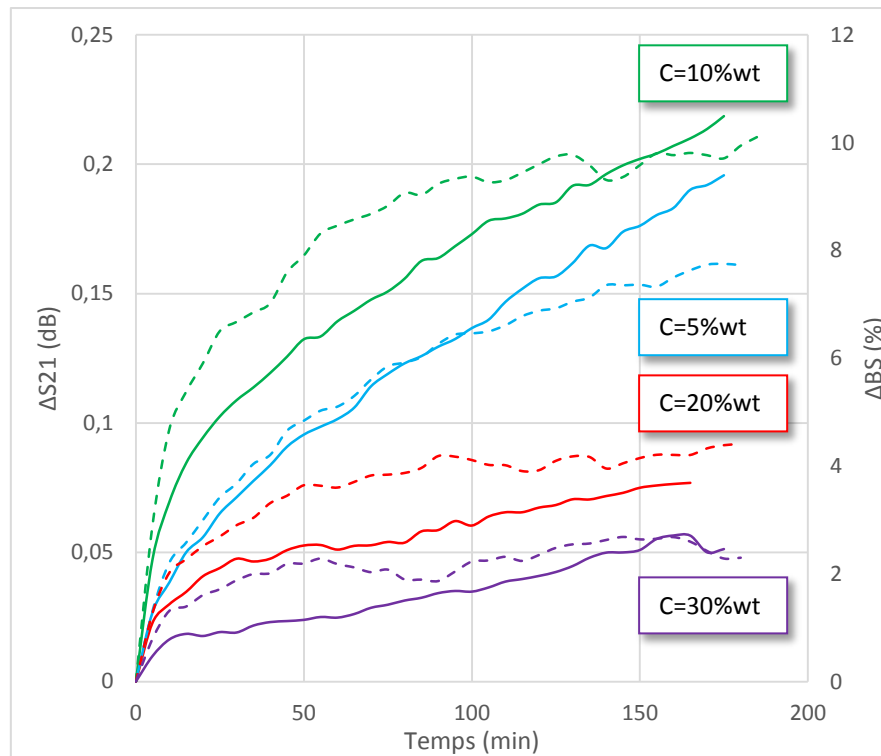


Figure 2 : Comparaison entre les résultats de mesure des échantillons à 5%wt, 10%wt, 20%wt et 30%wt obtenus avec la mesure hyperfréquence (trait plein) et avec le Turbiscan (traits pointillés)

On peut observer sur la figure 2 que les variations mesurées au Turbiscan et celles observées avec la mesure hyperfréquence suivent la même tendance : les échantillons à 5%wt et 10%wt se déstabilisent plus rapidement que les échantillons à 20%wt et 30%wt. La concentration en silice en fond de la fiole varie en effet de façon plus importante pour les échantillons à 5%wt et 10%wt que pour les échantillons à 20%wt et 30 %wt aux temps plus longs de mesure.

On observe également que la mesure au Turbiscan semble saturer au-delà d'une certaine concentration en fond de fiole, le paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ restant quant à lui sensible, même à forte concentration. Ce phénomène est particulièrement flagrant sur les courbes des solutions à 5%wt et 10%wt où l'on peut voir une saturation de la courbe de BS(%) passé 100minutes qui n'est pas présent sur les courbes de $\Delta|S_{21}|(dB)$.

Afin de justifier ces observations, nous avons tracé la variation du BS(%) en fonction de la fraction volumique, pour une solution de silice de diamètre 500nm, en figure 3.

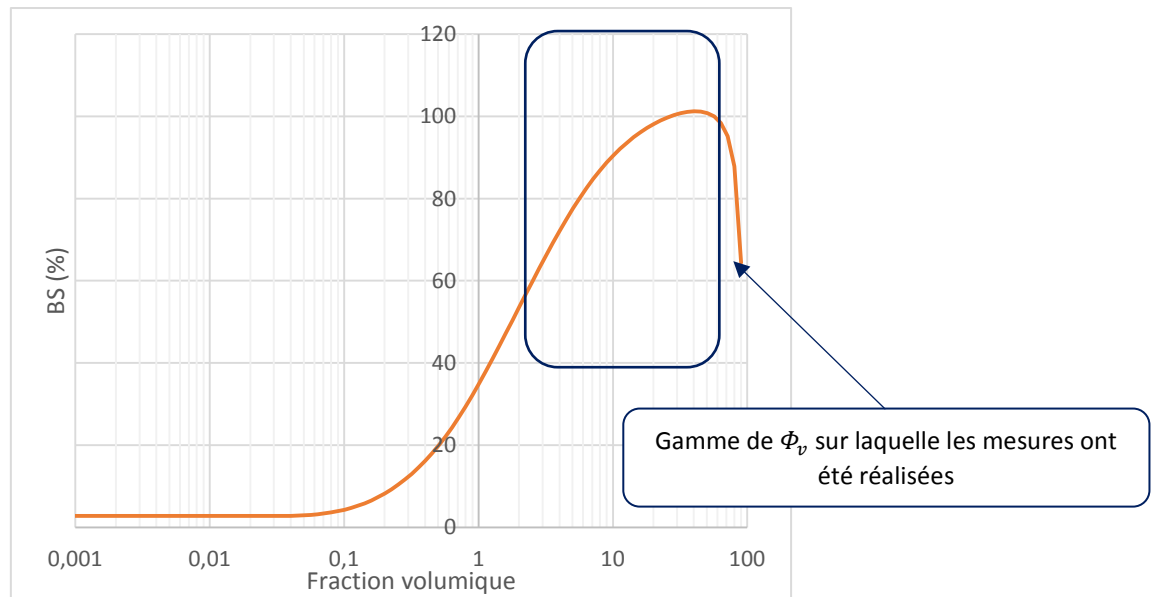


Figure 3 : Variation de BS(%) en fonction de la fraction volumique d'une solution de silice de diamètre 500nm dispersées dans de l'eau DI.

Ainsi, on voit sur ce graphique 3 que le BS(%) suit un régime linéaire pour des fractions volumiques comprises entre 1 et 10%. Au-delà, la réponse du Turbiscan sature, traduisant une diminution de sensibilité de la mesure. Les mesures réalisées précédemment entrent dans la zone (au-delà de 5%v) sur laquelle le Turbiscan est moins sensible, ce qui explique la saturation du BS (%).

Le capteur en fond de fiole semble donc adapté pour la caractérisation de solutions colloïdales fortement concentrées et permet d'explorer des gammes de concentration inaccessibles au Turbiscan. Cependant, afin de valider complètement la capacité de la technique hyperfréquence à analyser des solutions fortement concentrées, des mesures complémentaires devront être effectuées avec des solutions plus stables, sans sédiment à $t=0\text{min}$, afin d'obtenir directement la variation du paramètre $|S_{21}|(\text{dB})$ en fonction de la concentration.

4.2.3 Résultats des capteurs en bord de fiole

Les mesures réalisées sur les solutions de silice sont maintenant analysées avec le capteur en bord de fiole, situé au milieu de celle-ci.

On considère que le cœur des solutions est correctement dispersé, et par conséquent que le capteur situé en bord de fiole au centre observe effectivement la fraction volumique nominale. Les résultats de mesure hyperfréquence sont comparés avec les mesures Turbiscan. Le BS(%) est mesuré au centre de la solution, sur une hauteur de +5mm/-5mm par rapport à la hauteur à laquelle est placé le capteur en bord de fiole, ce qui correspond à la zone de sensibilité du capteur hyperfréquence déterminée au chapitre III.

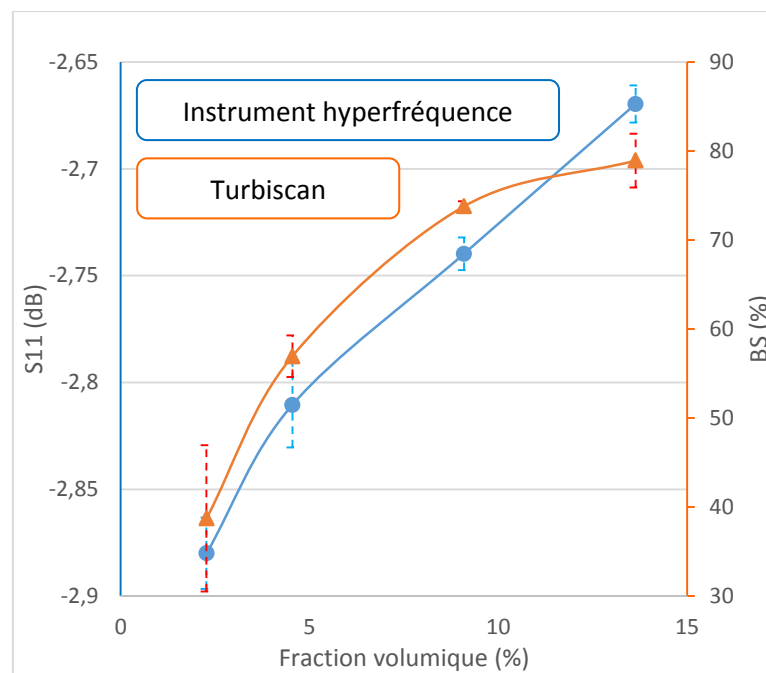


Figure 4 : Résultats de mesure des solutions de silice 5%wt, 10%wt, 20%wt et 30%wt

Comparaison entre le Turbiscan et les mesures hyperfréquences

A nouveau, on observe sur la figure 4 que le Turbiscan sature pour les fortes fractions volumiques, alors que le paramètre $|S_{11}|(dB)$ reste sensible, sur tout le domaine de fraction volumique étudié.

Le système hyperfréquence semble indéniablement bien adapté à la caractérisation de solutions fortement concentrées ; en effet, aucun phénomène de saturation (perte de sensibilité) n'est observé aux fortes concentrations. Ce système permettrait alors de compléter le Turbiscan pour certaines gammes de produits fortement concentrés.

4.3 Caractérisation de produits fortement diffusants

Une application non couverte par les techniques d'analyse de solutions colloïdales par diffraction de la lumière concerne les produits fortement diffusants. Ce sont des produits couramment utilisés, par exemple pour des revêtements [44], des crèmes solaires [45], [46]... pour lesquels il est compliqué de réaliser une analyse par diffusion de la lumière.

Protocole de mesure

Nous nous sommes ici intéressés à des solutions de TiO_2 dispersés dans de l'eau DI, dans la gamme de concentration [0,5 – 1 – 5 – 10 – 20 – 30]%wt. Chaque concentration est mesurée au Turbiscan et avec l'instrument hyperfréquence, les mesures étant répétées trois fois et moyennées.

Les échantillons sont préparés, passés au vortex puis 10min aux ultrasons. Les mesures sont réalisées à température ambiante, sur trois heures.

4.3.1 Analyse par le Turbiscan de la stabilité de solutions diffusantes

Au Turbiscan, on observe la variation du $\Delta\text{BS}(\%)$ en fond de la fiole, sur 3mm. La figure 5 présente les résultats de mesure, sur lesquels on n'observe quasiment aucune variation significative du $\Delta\text{BS}(\%)$ au cours du temps, et ce quel que soit la concentration initiale de la solution.

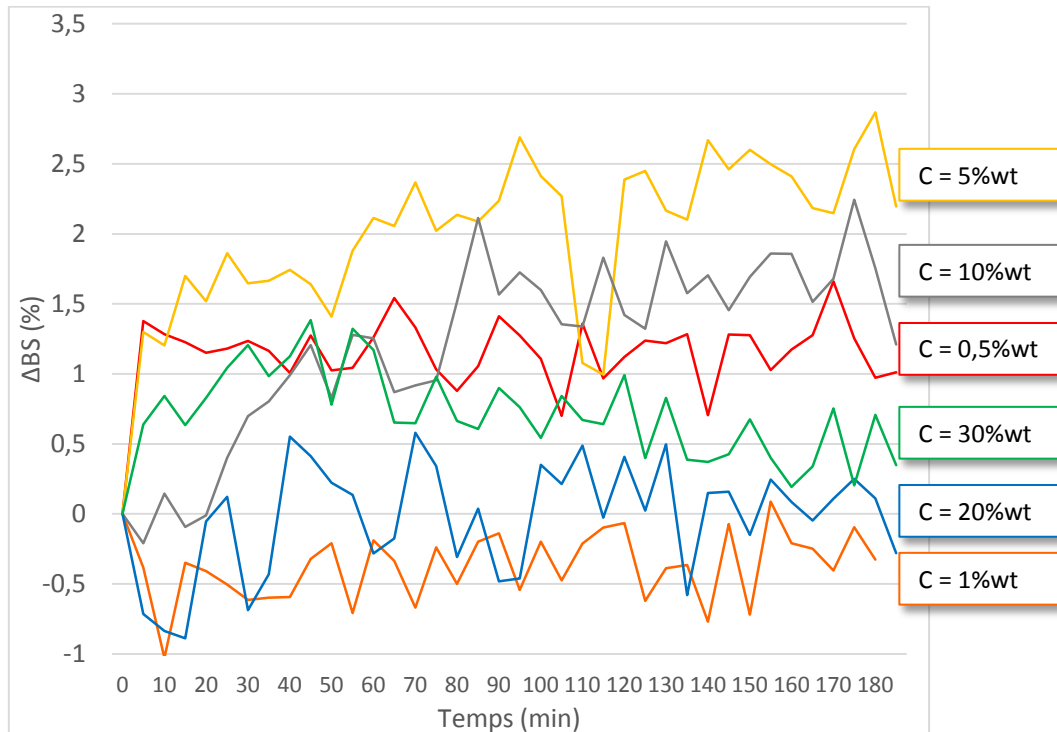


Figure 5 : Variation du $\Delta\text{BS}(\%)$ en fonction du temps pour les différentes concentrations en TiO_2

Afin de vérifier si les échantillons présentent néanmoins une déstabilisation, il est possible d'étudier la variation de $\Delta BS(\%)$ en haut de la fiole. Si l'échantillon présente une déstabilisation, alors la fraction volumique en haut de l'échantillon diminue et il est possible de mesurer cette diminution.

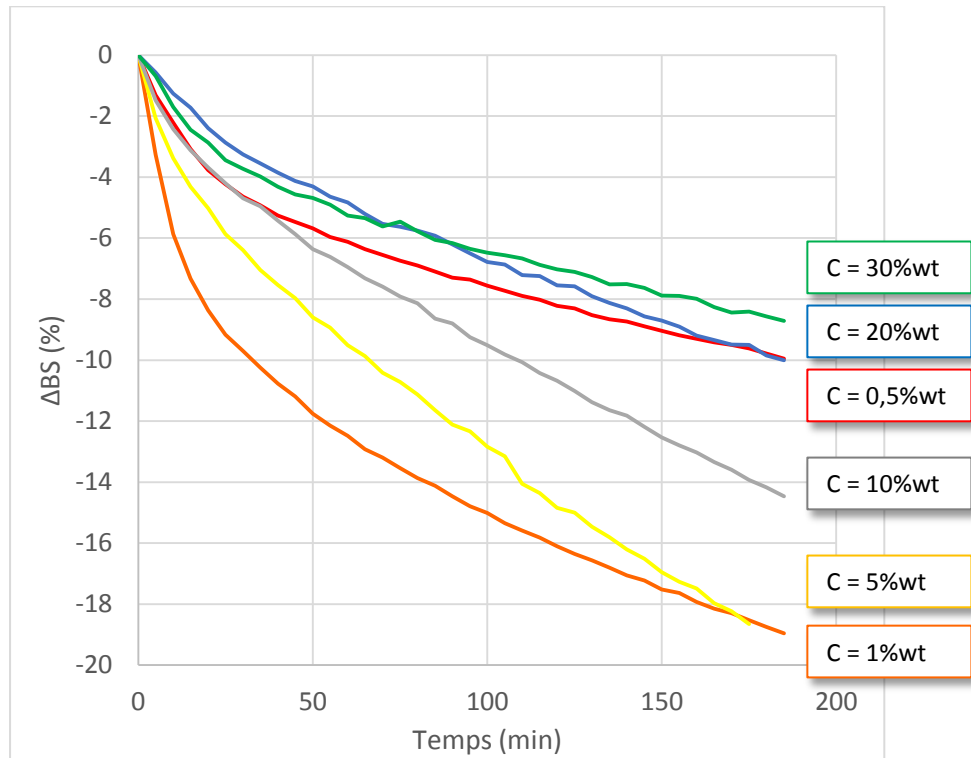


Figure 6 : Mesures de clarification des échantillons de TiO₂ - $\Delta BS(\%)$

On observe sur la figure 6 de nettes variations du $\Delta BS(\%)$ pour l'ensemble des échantillons. Ces résultats confirment que les dispersions de TiO₂ étudiées présentent un phénomène de déstabilisation. Les pentes des courbes de $\Delta BS(\%)$, qui représentent la rapidité à laquelle la solution se déstabilise, sont présentées au tableau 2. Ces pentes sont prises après 50min de mesure, c'est-à-dire après la sédimentation des grosses particules ou des agrégats.

| Concentration (%wt) | 0,5 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 |
|---|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Fraction volumique (%) | 0,12 | 0,24 | 1,18 | 2,36 | 4,73 | 7,02 |
| Pente ($10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) | -2,84 | -4,79 | -7,86 | -5,93 | -4,03 | -2,71 |

Tableau 2 : Valeurs des pentes pour les courbes de clarification – $\Delta BS(\%)$

D'après le tableau 2, on observe une augmentation de la vitesse de déstabilisation de l'échantillon lorsque la concentration initiale de la solution augmente, jusqu'à 5%wt de concentration initiale. On observe ensuite que la vitesse de déstabilisation semble diminuer lorsque la concentration initiale augmente. Cette tendance est expliquée par le graphique 7, qui représente l'évolution du $BS(\%)$ théorique en fonction de la fraction volumique d'une dispersion de TiO₂ dans de l'eau DI. Sur ce graphique, on peut observer que le $BS(\%)$ croît lorsque l'on augmente la fraction volumique, jusqu'à atteindre un plateau aux alentours de 1%v.

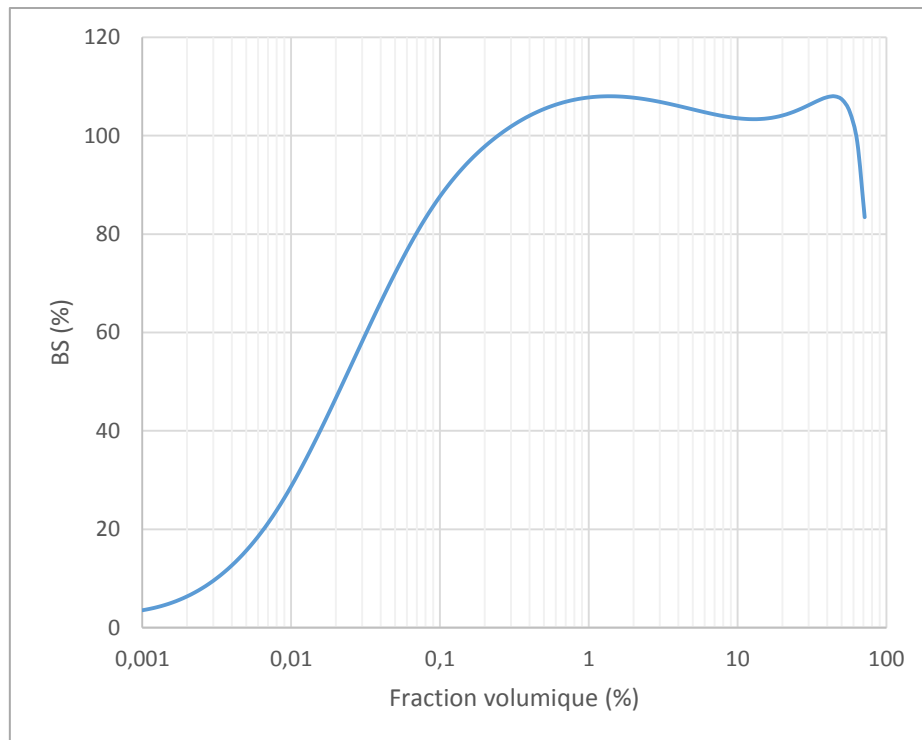


Figure 7 : Variation de BS(%) théorique en fonction de la fraction volumique pour une dispersion de TiO₂ dans l'eau DI

Le Turbiscan permet donc de caractériser la déstabilisation de solutions de TiO₂ faiblement concentrées, en passant par l'étude de la clarification de l'échantillon. Cependant, cette méthode a ses limites et ne permet pas d'étudier la stabilité de solutions concentrées. Il existe donc un besoin concernant l'analyse de la stabilité de solutions colloïdales fortement diffusantes auquel le Turbiscan ne peut pas répondre.

4.3.2 Analyse par le système hyperfréquence de la stabilité de solutions diffusantes

Les résultats de mesure obtenus au Turbiscan n'apportant pas une entière satisfaction, des mesures ont été réalisées en parallèle avec le système hyperfréquence. Les résultats présentés dans ce paragraphe sont les moyennes de trois mesures, obtenues avec le capteur en fond de fiole, à la fréquence 3 GHz.

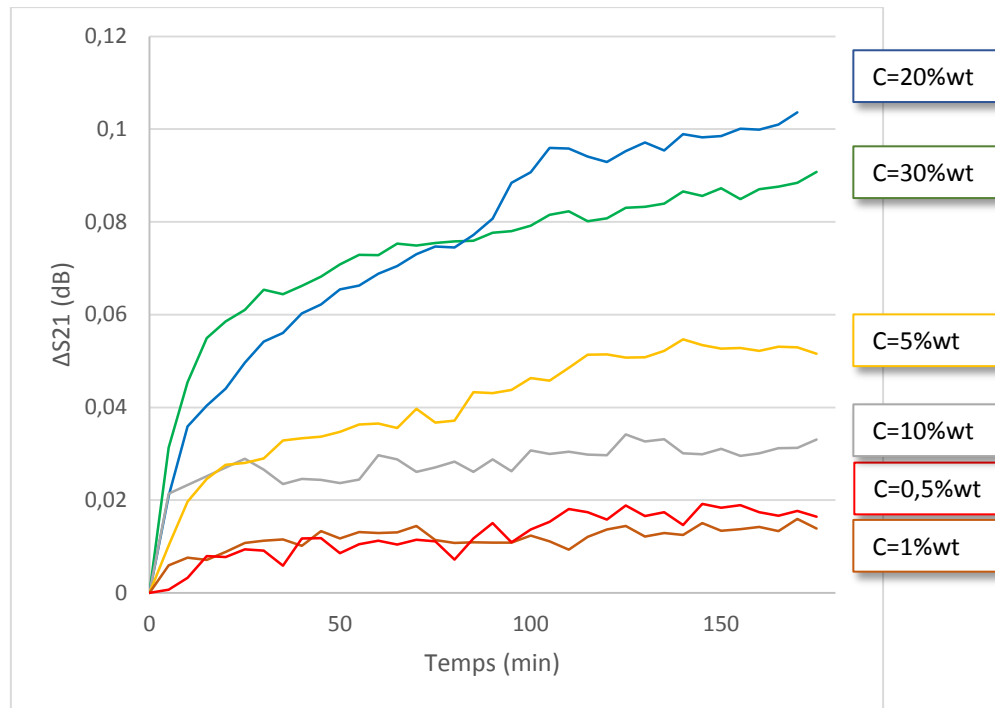


Figure 8 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB) en fonction du temps, à la fréquence $f = 3$ GHz

On peut observer sur ce graphique que le système hyperfréquence est capable, par une mesure en fond de fiole, de mesurer la déstabilisation des échantillons de TiO_2 . Il est cependant à noter que les résultats de mesure des échantillons à 0,5%wt et 1%wt sont en limite de sensibilité de notre système ; les résultats ont été conservés car ils présentent une évolution régulière et ne sont par conséquent pas représentatifs du bruit de mesure.

En début de mesure, sur les 20 premières minutes, tous les échantillons se déstabilisent rapidement ; on en déduit que la poudre de TiO_2 présente de gros agrégats qui sédimentent rapidement. Ces variations rapides se retrouvent sur les résultats de mesure de clarification effectuées au Turbiscan.

Les cinétiques des différents échantillons sont extraites, sur la deuxième partie de la courbe, comme explicité au chapitre III et sont répertoriées dans le tableau 3.

| Echantillon | Pente (10^{-4} dB/min) |
|-------------|---------------------------|
| 0,5%wt | 0,367 |
| 1%wt | 0,449 |
| 5%wt | 0,763 |
| 10%wt | 0,543 |
| 20%wt | 1,35 |
| 30%wt | 1,23 |

Tableau 3 : Valeurs des pentes pour les six mesures de TiO_2 à différentes concentrations

On peut observer que, à l'exception de l'échantillon à 10%wt, plus la concentration initiale de l'échantillon est élevée, plus la déstabilisation de l'échantillon est rapide. Les résultats de mesure obtenus pour les échantillons à 0,5%wt, 1%wt et 5%wt sont cohérents avec les résultats obtenus avec le Turbiscan et confirment que le système hyperfréquence est adapté à la mesure de solutions fortement absorbantes.

Nous pouvons ajouter que le système reste sensible lorsque la concentration en TiO_2 dans les échantillons est élevée, dans la zone où le Turbiscan ne donne plus d'indications sur la déstabilisation des échantillons.

Ainsi, cette étude nous a permis de valider un domaine d'application du système hyperfréquence, à savoir les solutions fortement diffusantes dans le domaine optique, à fraction volumique élevée.

4.4 Etude de produits fortement absorbants

Un atout de la technique hyperfréquence par rapport aux techniques existantes est sa sensibilité à la déstabilisation de produits fortement absorbants, et plus particulièrement aux produits à base de carbone.

Pour mettre en évidence cette capacité, deux concentrations de noirs de carbone ont été mesurées, 1%wt et 5%wt, et pour chaque concentration, trois échantillons ont été préparés. Les échantillons ont été mesurés au Turbiscan et avec l'instrument hyperfréquence.

4.4.1 Analyse de solutions de noirs de carbone avec le Turbiscan

Avec le Turbiscan, les résultats moyennés de la variation temporelle de BS (%) en fond de fiole sont présentés en figure 9 pour les deux concentrations.

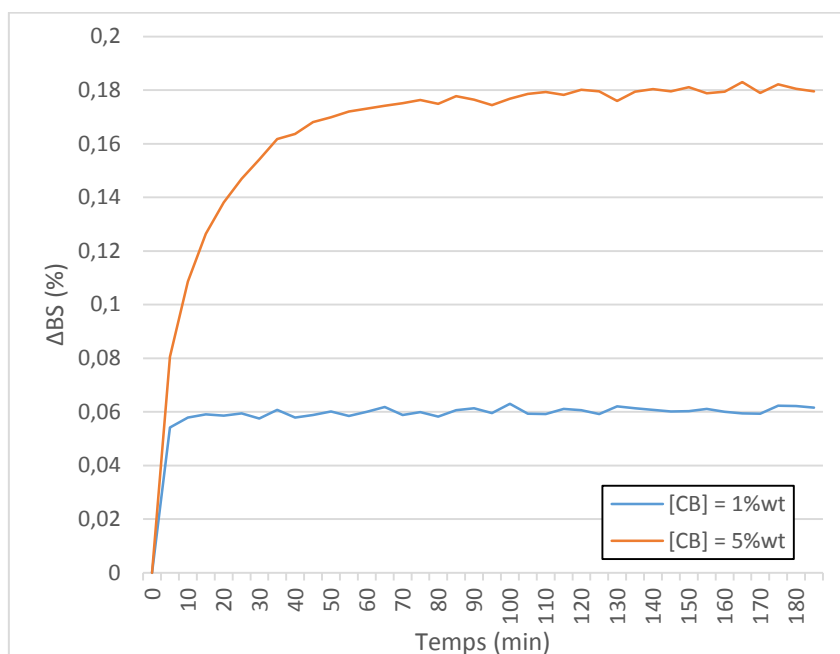


Figure 9 : Variation du BS (%) mesuré en fond de fiole représentant la sédimentation des solutions de noirs de carbone

Moyenne des solutions à 1%wt en bleu et 5%wt en orange

On peut observer ici que pour les concentrations étudiées, le Turbiscan est sensible à la sédimentation des noirs de carbone. Cependant, les valeurs de BS(%) mesurées sont très faibles, et montrent que la mesure est en limite de sensibilité de l'instrument.

D'après ces résultats, les solutions de noirs de carbone sédimentent relativement rapidement sur les premières minutes de mesure, ce qui est probablement dû à la présence initiale d'agrégats, puis la population nominale de particules sédimente plus lentement. Les échantillons à 5%wt se déstabilisent plus rapidement que ceux à 1%wt.

4.4.2 Analyse de solutions de noirs de carbone avec le système hyperfréquence

Les mêmes mesures ont de plus été réalisées avec le système hyperfréquence. Les résultats présentés sont obtenus avec le capteur en fond de fiole, permettant de mesurer la sédimentation des solutions.

La variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB), qui représente la sédimentation, est présentée figure 10, moyenné sur six mesures.

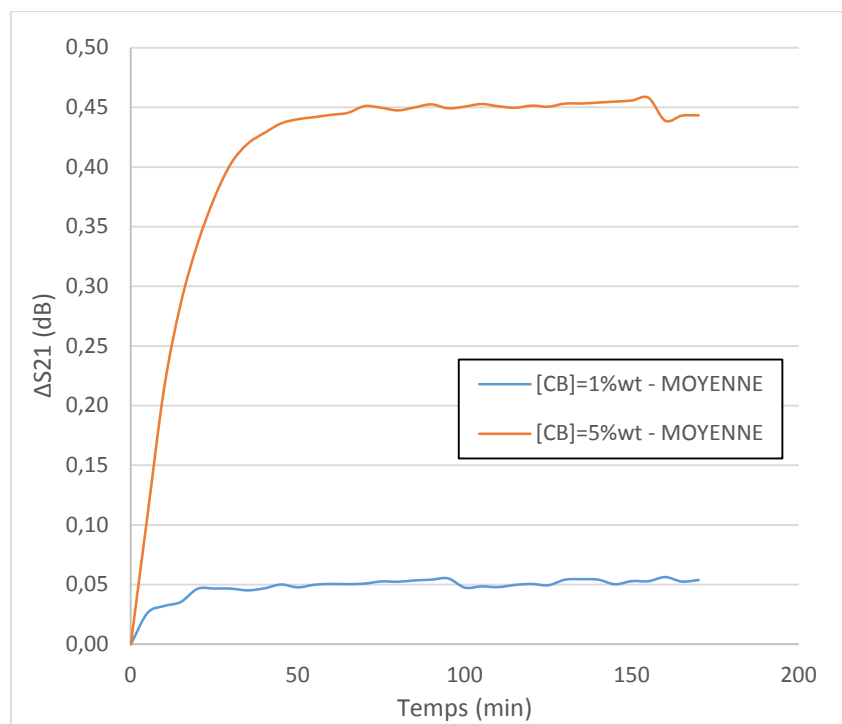


Figure 10 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|$ (dB), représentant la sédimentation de l'échantillon en fond de fiole

Moyenne pour les trois échantillons à 1%wt et les trois échantillons à 5%wt

On observe ici que les tendances obtenues avec le Turbiscan et le système hyperfréquence sont identiques. Cependant, les contrastes observés avec la technique hyperfréquence sont, quant à eux, nettement plus significatifs que ceux observés sur le BS (%). La technique hyperfréquence est en effet particulièrement sensible à la présence de milieux conducteurs et donc à la fraction volumique de carbone ou encore d'oxydes métalliques.

Cette caractéristique particulièrement intéressante de l'instrument que nous proposons nous permettra d'étudier des solutions de noirs de carbone fortement concentrées, comme celles présentées au paragraphe 4.5.

4.5 Stabilité de solutions industrielles

Plusieurs essais ont été réalisés avec le système hyperfréquence sur des échantillons fournis par des clients de Formulation, afin de valider le fonctionnement de l'instrument. Ce paragraphe présente un des essais réalisés.

La technique de caractérisation hyperfréquence a été utilisée pour analyser trois échantillons d'encre de couleur noire. La composition des encres n'est pas connue, à l'exception du matériau de la phase dispersée ; des noirs de carbone. Ces encres ont été testées au préalable sur le Turbiscan, qui ne s'est pas avéré suffisamment sensible pour en caractériser la stabilité.

Les trois échantillons ont été mesurés avec le système hyperfréquence, pendant un jour à un jour et demi, à température ambiante.

4.5.1 Analyse de la sédimentation des encres

Les résultats obtenus pour le capteur de sédimentation à 5,5 GHz sont présentés figure 11.

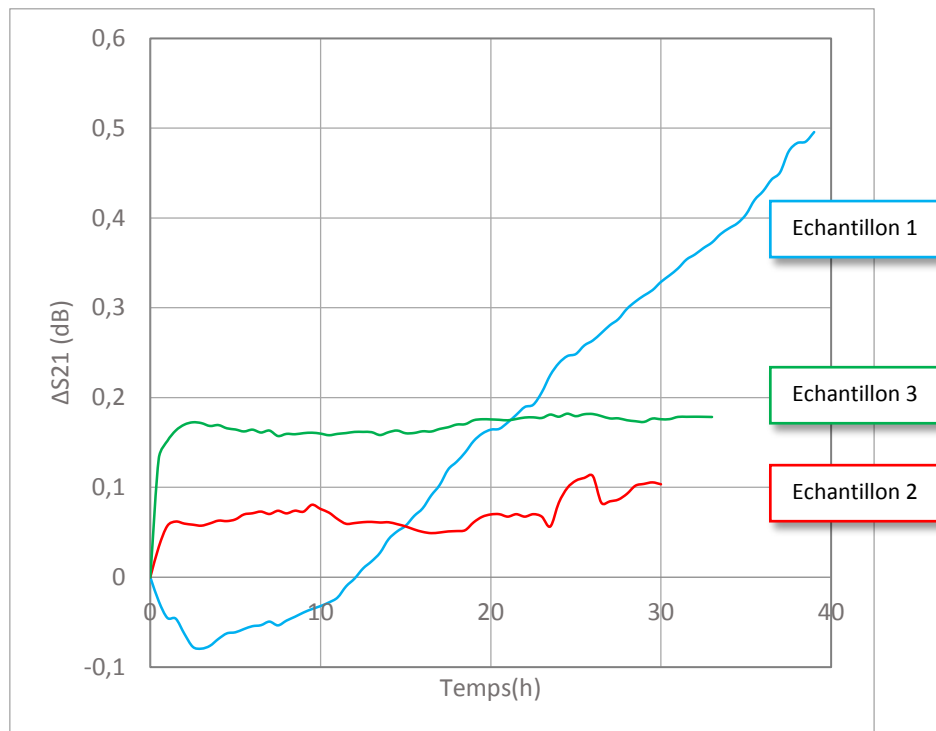


Figure 11 : Variations de transmission pour les échantillons 1, 2 et 3

Les échantillons devant être renvoyés aux clients, les mesures n'ont pas été répétées.

Les tendances suivantes sont observables sur les courbes ci-dessus :

- « Aux temps courts »
 - L'échantillon 3 présente une variation rapide de $\Delta|S_{21}|(dB)$, probablement due à la sédimentation de grosses particules/de gros agrégats.
 - L'échantillon 1 est globalement stable sur les douze premières heures de mesure.

○ « Aux temps longs »

- L'échantillon 1 présente une dynamique de sédimentation nette au-delà de 12h et clairement plus marqué que celles observée pour les échantillons 2 et 3.
- L'échantillon 2 est stable jusqu'à un jour d'analyse puis semble se déstabiliser légèrement au-delà.
- L'échantillon 3 semble très stable sur la durée de la mesure.

Les valeurs des pentes des courbes sont reportées dans le tableau 4.

| Echantillon | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------|------|------|-------|
| Pente ($10^{-3}dB/h$) | 17,2 | 1,39 | 0,862 |

Tableau 4 : Valeurs des pentes de sédimentation

Comme développé au Chapitre II, la pente des courbes de variations des paramètres hyperfréquence représente l'indice de déstabilisation de la solution ; plus sa valeur est élevée, plus l'échantillon est instable. Ces valeurs confirment bien les tendances observables sur le graphique 11 et décrites ci-dessus, à savoir que l'échantillon le plus stable est l'échantillon 3, puis le 2 et finalement le 1.

4.5.2 Analyse complémentaire avec les capteurs en bord de fiole

Nous nous intéressons maintenant aux capteurs disposés en bord de fiole et plus particulièrement au capteur disposé en haut de la fiole. Ce capteur mesure la clarification d'un échantillon, c'est-à-dire qu'il caractérise la diminution de fraction volumique en particules dans une zone proche de l'interface air/liquide de l'échantillon. Les résultats de mesures pour les trois échantillons sont présentés figure 12.

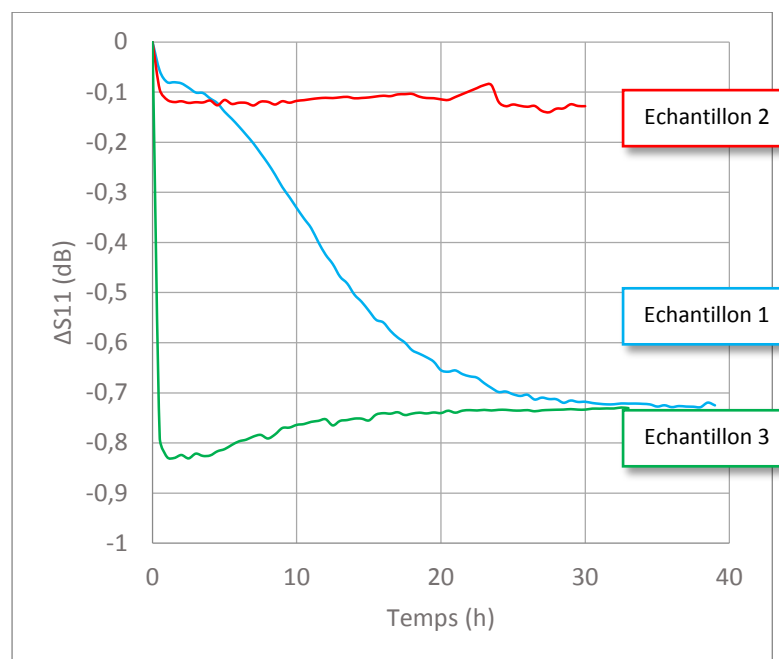


Figure 12 : Résultats de mesure avec le capteur en bord de fiole, en haut

Pour ces résultats, on ne s'intéresse pas aux variations aux temps courts – 1h – compte-tenu du rajeunissement fait à la main ; suite à ce rajeunissement, les échantillons ne présentaient pas un ménisque propre et les variations à 1h sont plus le fait d'un réarrangement de l'échantillon qu'à un phénomène de déstabilisation.

On observe alors que :

- L'échantillon 1 présente un phénomène de clarification en haut de la fiole. On voit en effet une variation de la réflexion des ondes hyperfréquences, due à la variation de fraction volumique dans la zone de mesure. De plus, on peut voir qu'au-delà de 30h de mesures, le front de clarification est sorti de la zone sensible du capteur qui s'étend 2,5mm sous le capteur. On peut ainsi en déduire une vitesse de clarification de l'échantillon, qui est d'environ 0,08mm/h.
- Les échantillons 2 et 3 ne présentent pas de variations significatives et ne sont donc pas sujet au phénomène de clarification.

Pour résumer, les résultats obtenus sur ces échantillons sont :

- Echantillon 1 : Présence d'un phénomène de sédimentation, avec une cinétique de déstabilisation plus de dix fois plus forte que celle des échantillons 2 et 3. Présence également d'un phénomène de clarification, avec une vitesse de clarification d'environ 0,08mm/h.
- Echantillon 2 : Globalement stable jusqu'à 12h de mesure, puis apparition d'un début de sédimentation légère au-delà.
- Echantillon 3 : Globalement stable sur toute la durée de la mesure.

Les résultats de mesure ont été communiqués à la société qui avait fourni les encres. Celle-ci a confirmé que les tendances observées sur ces trois échantillons correspondaient aux tendances attendues, compte-tenu de la composition des échantillons.

4.6 Etude de l'impact de la phase continue

Dans le but de façonner les caractéristiques de leurs échantillons, et souvent pour les stabiliser, les formulateurs ont recours à des procédés chimiques tels que :

- ajout de sel, comme par exemple les essais réalisés par Mrs. Allen et Matijevic qui utilisent quelques milli molaires de différents types de sel pour déstabiliser des solutions de silice [47],
- ajout de polymères [48],
- ajout de surfactants [49],
- modification du pH, comme le décrivent Amiri et.Al. [50].

Le but de ces procédés est par exemple de modifier la double couche électrique formée autour des particules, ou encore de modifier la viscosité de la solution... afin d'optimiser la dynamique de déstabilisation des échantillons.

Il est donc important que le procédé de mesure développé respecte un des deux critères suivants :

- qu'il soit insensible aux modifications du milieu hôte.
- qu'il soit possible, par des méthodes de traitement du signal, de retirer la contribution de ce milieu hôte.

Nous nous sommes donc intéressés à l'impact sur les résultats de notre instrument de l'ajout d'un sel dans la phase continue d'une solution de silice dispersée dans de l'eau DI. Les mesures sont réalisées dans un premier temps avec le Turbiscan afin de déterminer quel est l'impact de cet ajout sur la stabilité de la solution. Les mêmes mesures sont ensuite effectuées avec l'instrument hyperfréquence afin de caractériser la sensibilité de ce système au changement de phase continue.

4.6.1 Caractérisation par Turbiscan de l'impact du NaCl sur la stabilité d'une suspension

Le but de cette analyse est de déterminer l'impact de l'ajout de NaCl sur la stabilité d'échantillons de silice dans de l'eau DI. Pour cela, nous nous intéresserons à la variation de ΔBS (%) en fond de fiole, afin de déterminer la vitesse à laquelle les échantillons se déstabilisent.

Protocole de mesure

Différentes solutions de silice sont préparées et chaque combinaison est mesurée trois fois. Les compositions suivantes sont réalisées :

- Une solution de silice $d=500$ nm $C=1\%$ wt.
- Une solution de silice $d=500$ nm $C=1\%$ wt avec ajout de NaCl de concentration $C=0,5\%$ wt.
- Une solution de silice $d=500$ nm $C=1\%$ wt avec ajout de NaCl de concentration $C=1\%$ wt.

Les solutions sont préparées, passées rapidement au vortex puis aux ultrasons pendant 10min. Les mesures sont faites à température ambiante, sur trois heures.

Résultats de mesure

Les courbes figure 13 présentent la variation de BS (%) en fond de fiole pour chaque composition, moyennées sur les trois mesures.

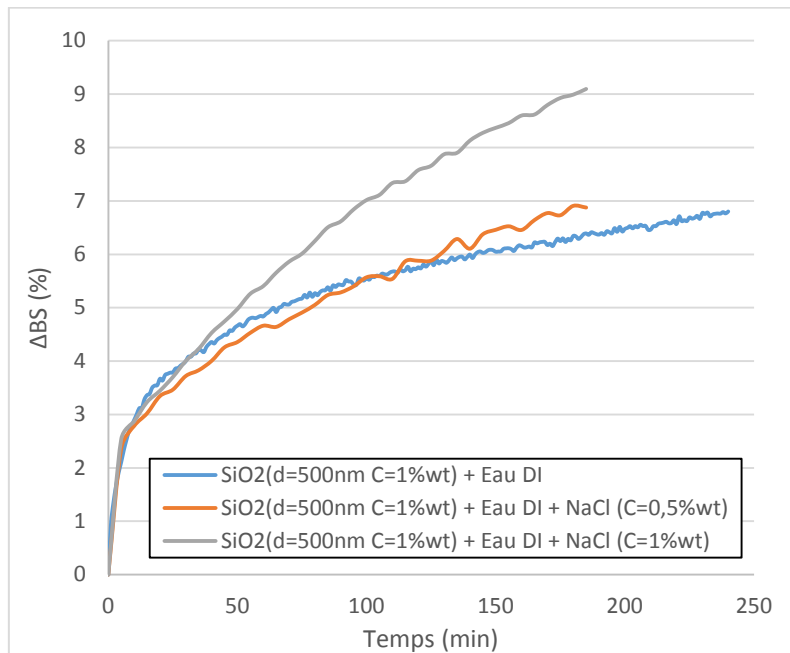


Figure 13 : Variation du BS (%) en fond de fiole pour les trois combinaisons de SiO₂ + NaCl

Moyenne sur trois mesures - Mesures au Turbiscan

On peut observer ici la présence d'agrégats de silice, qui sédimentent en début de mesure. L'ajout de NaCl n'a visiblement pas d'impact sur l'agrégation des particules en solution aux temps courts, car le ΔBS(%) mesuré sur les trois échantillons durant les 20 premières minutes est identique. Dans un second temps, on observe la sédimentation de la population nominale de silice dans la fiole. Afin de connaître la vitesse de variation de fraction volumique en fond de fiole, on s'intéresse à la pente de ΔBS(%) lorsque la zone de variation linéaire est atteinte.

Les valeurs des pentes notées au tableau 5.

| Mélange | Pente (%/min) |
|---|-----------------|
| SiO ₂ (d=500nm C=1%wt) | $1,16. 10^{-2}$ |
| SiO ₂ (d=500nm C=1%wt) + NaCl (C=0,5%wt) | $2,02. 10^{-2}$ |
| SiO ₂ (d=500nm C=1%wt) + NaCl (C=1%wt) | $3,23. 10^{-2}$ |

Tableau 5 : Valeur des pentes des courbes de BS(%) en fonction du temps

L'ajout de NaCl ne perturbant pas la mesure au Turbiscan, il est normal ici de retrouver que l'ajout de sel augmente la vitesse de sédimentation des particules de silice dans l'eau [4].

4.6.2 Analyse de l'impact du NaCl sur les mesures hyperfréquence

Impact du NaCl seul – Mesure avec le capteur de sédimentation

On s'intéresse dans un premier temps à la variation des paramètres hyperfréquence lors de l'ajout de NaCl dans de l'eau DI seule (sans particules). Pour cela, du sel est ajouté dans une fiole remplie d'eau DI et le paramètre $|S_{21}|(dB)$ est mesuré pour chaque concentration en sel dans la gamme $[NaCl] = [0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 5 - 10]\%wt$. La mesure est répétée deux fois et un témoin ne contenant pas de sel est également mesuré.

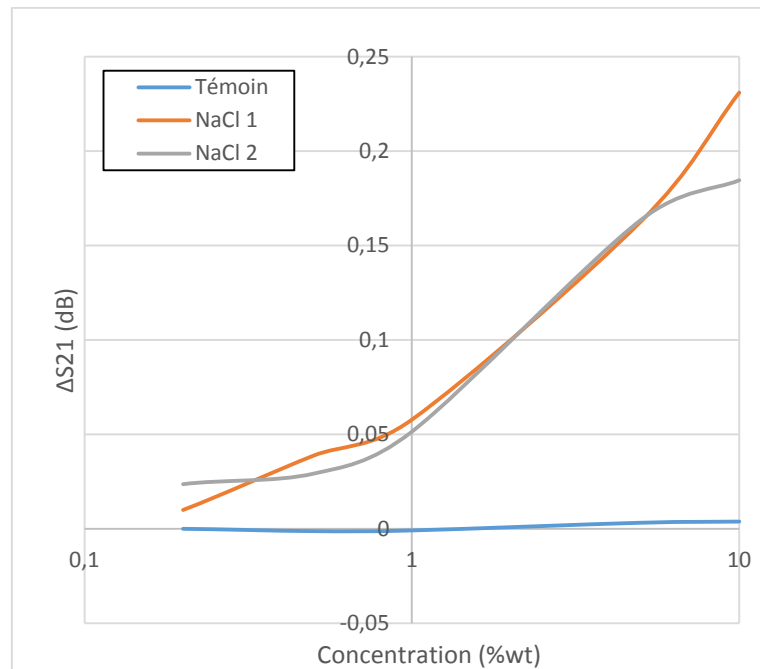


Figure 14 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction de la concentration en NaCl - Fréquence $f = 5,5$ GHz

La figure 14 représente la variation de $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction de la concentration en NaCl, à la fréquence $f=5,5$ GHz. Cette fréquence a été choisie car c'est la fréquence d'analyse des solutions de silice peu concentrées et par conséquent la fréquence d'analyse des solutions de silice + NaCl étudiées par la suite. Des variations équivalentes sont observées sur tout le spectre $[0 - 6]$ GHz. On peut observer sur ce graphique que la mesure hyperfréquence est sensible à l'ajout de NaCl :

- Pour de faibles concentrations en sel, en deçà de 0,5%wt, on ne note pas un impact trop significatif sur le paramètre $|S_{21}|(dB)$. L'écart par rapport au témoin se situe en effet dans le bruit de mesure.
- Pour des concentrations en sel plus importantes, 0,5%wt et plus, on note que l'ajout de sel a un impact plus notable sur le paramètre $|S_{21}|(dB)$ et ne pourra donc pas être négligé. Il faudra alors trouver une méthode pour retirer la contribution du sel à la mesure.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons donc valider l'impact de l'ajout de sel sur les résultats de mesure hyperfréquence.

Impact du NaCl sur la mesure de déstabilisation de solutions de silice – Mesure avec le capteur de sédimentation

L'impact du NaCl sur la mesure hyperfréquence ayant été démontré, nous cherchons maintenant à vérifier s'il est malgré tout possible de mesurer la déstabilisation d'un échantillon lorsque l'on ajoute de faibles concentrations de sel. Pour cela, les combinaisons mesurées au Turbiscan sont reprises et mesurées avec le système hyperfréquence. De même que précédemment, chaque combinaison est mesurée trois fois.

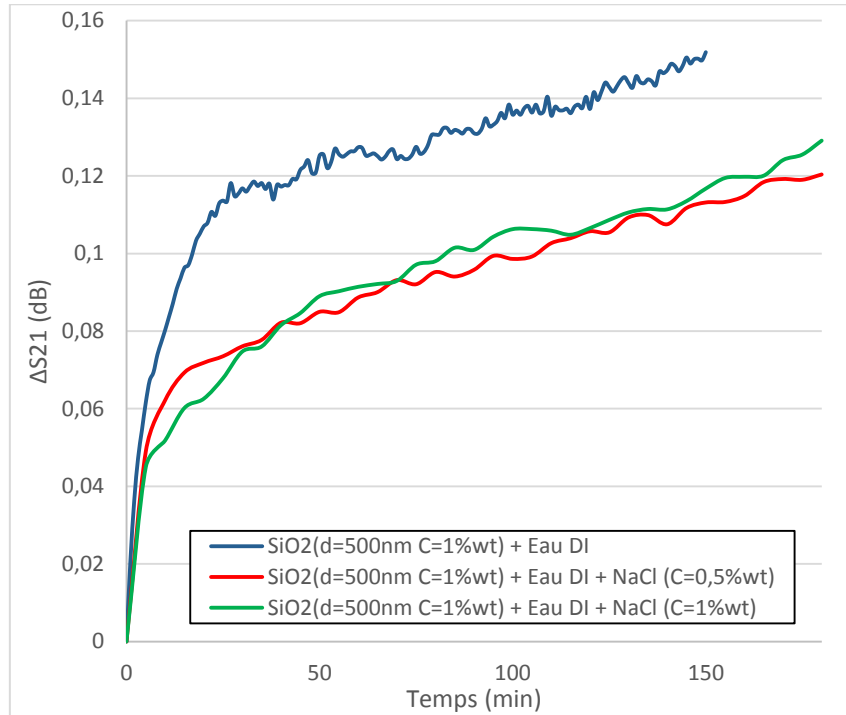


Figure 15 : Variation du paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps pour les trois combinaisons de solutions de silice

On peut observer sur la figure 15 qu'aux temps courts, l'échantillon de silice sans sel présente une plus grande amplitude de variation que les échantillons contenant du sel. D'après les mesures réalisées au Turbiscan, l'ajout de NaCl n'a pas d'impact sur la formation d'agrégats aux temps courts. Cet écart est donc dû à l'ajout de sel seulement.

Aux temps plus longs, une variation linéaire se met en place, que l'on considère être la sédimentation de la population nominale. De même que pour l'analyse au Turbiscan, on s'intéresse à la pente de la courbe $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps.

Les valeurs des pentes sont indiquées au tableau 6.

| Mélange | Pente (dB/min) |
|---|-----------------|
| SiO2 (d=500nm C=1%wt) | $2,76. 10^{-4}$ |
| SiO2 (d=500nm C=1%wt) + NaCl (C=0,5%wt) | $2,85. 10^{-4}$ |
| SiO2 (d=500nm C=1%wt) + NaCl (C=1%wt) | $3,10. 10^{-4}$ |

Tableau 6 : Valeurs des pentes des courbes de $\Delta|S_{21}|(dB)$ en fonction du temps

En comparaison avec les valeurs des pentes obtenues au Turbiscan, le système hyperfréquence permet d'affirmer que l'ajout de sel favorise la déstabilisation des solutions de silice mais cependant les contrastes entre les pentes sont fortement atténués. Cette atténuation est due au biais généré par l'ajout de sel. Il est alors évident que l'ajout de NaCl dans la phase continue de la solution a un réel impact sur la mesure hyperfréquence. Une ouverture envisageable pour la suite de ce projet serait de trouver une méthode pour corriger ce biais.

Certaines pistes ont été abordées au cours de cette thèse, mais aucune n'a pour le moment abouti à un résultat satisfaisant.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté différents essais qui ont été réalisés avec l'instrument hyperfréquence sur des solutions colloïdales complexes. Le but de ces études était de tester les domaines de validité de l'instrument de mesure ainsi que d'en rechercher les limites.

Pour cela, différentes solutions colloïdales ont été analysées :

- Des solutions de silice dans de l'eau DI, à forte concentration, afin de déterminer la gamme de concentration sur laquelle l'instrument est sensible. Cette étude nous a également permis de mettre en valeur des gammes de concentration sur lesquelles le Turbiscan n'est pas sensible et qui pourraient être comblées par la technique hyperfréquence.
- Des solutions fortement diffusantes, comme le TiO₂ en suspension dans de l'eau DI. Nous avons ainsi montré que le système hyperfréquence est apte à caractériser ce type de solutions, qui ne sont pas analysables avec des instruments utilisant la technique de la diffraction de la lumière.
- Des solutions absorbantes, comme des solutions contenant des noirs de carbone. A nouveau, ces solutions ne sont pas caractérisables par des techniques de diffraction de la lumière et la technique hyperfréquence représente une alternative intéressante.

Ces deux derniers points sont les points forts de la technique de caractérisation de la stabilité de solutions colloïdales développée.

Une étude a parallèlement pointé une limitation du système, qui est sa sensibilité à la composition du milieu hôte. Afin de pouvoir définitivement valider le fonctionnement de cet instrument, une étude complémentaire devra être menée pour déterminer comment la contribution du milieu hôte peut être retirée.

Table des figures

| | |
|--|-----|
| Figure 1 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB) en fonction du temps pour quatre concentrations de silice | 136 |
| Figure 2 : Comparaison entre les résultats de mesure des échantillons à 5%wt, 10%wt, 20%wt et 30%wt obtenus avec la mesure hyperfréquence (trait plein) et avec le Turbiscan (traits pointillés) | 138 |
| Figure 3 : Variation de BS(%) en fonction de la fraction volumique d'une solution de silice de diamètre 500nm dispersées dans de l'eau DI. | 139 |
| Figure 4 : Résultats de mesure des solutions de silice 5%wt, 10%wt, 20%wt et 30%wt | 140 |
| Figure 5 : Variation du ΔBS (%) en fonction du temps pour les différentes concentrations en TiO_2 | 141 |
| Figure 6 : Mesures de clarification des échantillons de TiO_2 - ΔBS (%) | 142 |
| Figure 7 : Variation de BS(%) théorique en fonction de la fraction volumique pour une dispersion de TiO_2 dans l'eau DI | 143 |
| Figure 8 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB) en fonction du temps, à la fréquence $f = 3$ GHz | 144 |
| Figure 9 : Variation du BS (%) mesuré en fond de fiole représentant la sédimentation des solutions de noirs de carbone | 146 |
| Figure 10 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB), représentant la sédimentation de l'échantillon en fond de fiole | 147 |
| Figure 11 : Variations de transmission pour les échantillons 1, 2 et 3..... | 148 |
| Figure 12 : Résultats de mesure avec le capteur en bord de fiole, en haut..... | 149 |
| Figure 13 : Variation du BS (%) en fond de fiole pour les trois combinaisons de $SiO_2 + NaCl$ | 152 |
| Figure 14 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB) en fonction de la concentration en NaCl - Fréquence $f = 5,5$ GHz | 153 |
| Figure 15 : Variation du paramètre ΔS_{21} (dB) en fonction du temps pour les trois combinaisons de solutions de silice | 154 |

Table des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Pentas des mesures de sédimentation de solutions à 5%wt, 10%wt, 20%wt et 30%wt | 137 |
| Tableau 2 : Valeurs des pentes pour les courbes de clarification – $\Delta BS(\%)$ | 142 |
| Tableau 3 : Valeurs des pentes pour les six mesures de TiO_2 à différentes concentrations | 144 |
| Tableau 4 : Valeurs des pentes de sédimentation | 149 |
| Tableau 5 : Valeur des pentes des courbes de $BS(\%)$ en fonction du temps | 152 |
| Tableau 6 : Valeurs des pentes des courbes de $\Delta S_{21}(dB)$ en fonction du temps..... | 154 |

| Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent manuscrit décrit les travaux de thèse réalisés au LAAS-CNRS en partenariat avec la société Formulation, concernant le développement d'un dispositif d'analyse hyperfréquence de la stabilité de solutions colloïdales.

L'état de l'art présenté au chapitre I a permis de montrer qu'il existe de nombreux systèmes de mesure de la stabilité de solutions colloïdales, tels les instruments fonctionnant par analyse de la diffraction de la lumière, les systèmes électro-acoustiques ou encore les systèmes basés sur l'étude de l'absorption des rayons X. Cette étude de l'art antérieur a permis de déterminer quels étaient les points forts de chaque méthode de mesure, mais également les défauts des divers instruments. Plus particulièrement, il est ressorti de l'état de l'art qu'il n'existe pas à ce jour, sur le marché, d'instrument de caractérisation de la stabilité de solutions colloïdales fortement absorbantes ou diffusantes qui soit simple d'utilisation, non-invasif et n'altérant pas l'échantillon. Notre intérêt s'est alors porté sur une technique d'analyse de liquides par ondes électromagnétiques hyperfréquences pour répondre à cette problématique.

Une étude, présentée au chapitre I, des différents dispositifs de mesure hyperfréquences couramment utilisés pour l'analyse de liquides a été menée, permettant de sélectionner un type de capteur. Le choix technologique du dispositif envisagé a été basé sur les critères suivants :

- large bande fréquentielle d'analyse,
- caractéristiques facilement modifiables,
- faible encombrement,

nous amenant à sélectionner deux types de capteurs :

- Un guide d'onde coplanaire, disposé sous l'échantillon et fonctionnant en transmission. Son rôle est de mesurer la variation de fraction volumique en fond d'échantillon pour en déduire sa sédimentation.
- Un guide d'onde coplanaire, disposé contre les parois de l'échantillon, fonctionnant en réflexion. Son rôle est de mesurer le passage d'un front de déstabilisation, par exemple un front de clarification, de sédimentation...

Ces capteurs ont été modélisés, afin de valider leur capacité à mesurer une variation de fraction volumique dans le volume de liquide étudié. Ces modèles analytiques avaient pour but d'établir l'existence d'une relation entre les paramètres électromagnétiques mesurés – les paramètres S – et les caractéristiques d'intérêt de la solution à l'étude, c'est-à-dire dans un premier temps la permittivité effective du milieu, puis sa fraction volumique. Cette étude, présentée au chapitre II, nous a permis de relier directement la variation des paramètres hyperfréquences par rapport à un état initial à la variation de fraction volumique par rapport à un état initial.

Dans la suite du chapitre II, le système hyperfréquence a été simulé, à l'aide d'un logiciel de modélisation électromagnétique 3D, HFSS. Dans un souci de réduire le temps de simulation, l'étude portant sur le capteur en fond de fiole et celle portant sur le capteur en bord de fiole ont été dissociées. Ces simulations ont permis de valider le modèle théorique établi précédemment, à savoir

que les variations des paramètres de réflexion et de transmission hyperfréquences (respectivement $\Delta|S_{11}|(dB)$ et $\Delta|S_{21}|(dB)$) sont effectivement proportionnelles à la variation de fraction volumique de l'échantillon analysé.

Enfin, le chapitre II se termine sur une étude concernant l'optimisation des dispositifs de mesure, afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible à une variation de fraction volumique en déterminant le meilleur compromis entre intensité du champ et volume sondé.

Le principe de mesure ayant été validé et les capteurs optimisés pour la mesure de la déstabilisation de solutions colloïdales, le dispositif a ensuite été assemblé. Le chapitre III détaille le système complet de l'instrument, décrivant les différents éléments qui le composent, à savoir un analyseur hyperfréquence, une matrice de multiplexage, quatre capteurs et un support de capteurs et fiole. Une partie importante de l'instrument développé est le logiciel qui lui est associé ; celui-ci gère les différentes parties de l'instrument, enregistre les données de mesure, les traite et les affiche en temps réel. Ce logiciel a été développé sous Matlab et est également présenté au chapitre III

L'instrument étant intégré, nous avons cherché à valider son fonctionnement. Pour cela, une dispersion modèle a été sélectionnée : des billes de silice dans l'eau DI. Ce modèle a été sélectionné car il est relativement monodisperse, simple à disperser et des mesures comparatives sont réalisables au Turbiscan. Plusieurs solutions ont alors été préparées, avec différents diamètres de billes de silice et différentes concentrations puis mesurées, avec le système hyperfréquence et le Turbiscan. Les mesures réalisées en fond de fiole ont montré dans un premier temps que les résultats obtenus avec le système hyperfréquence et ceux obtenus avec le Turbiscan sont cohérents. Il est également ressorti de cette étude que le paramètre $\Delta|S_{21}|(dB)$ est effectivement proportionnel à la variation de fraction volumique en fond de fiole. De même, les variations observées sur le paramètre $\Delta|S_{11}|(dB)$ sont cohérentes avec les variations du BS (%) mesurées avec le Turbiscan. Ainsi, nous avons pu valider que le système hyperfréquence mis au point est apte à caractériser des variations de fraction volumique en différents points d'un échantillon, et donc par extension que ce système est adapté à la caractérisation de la stabilité de solutions colloïdales.

Des solutions colloïdales plus complexes ont alors été testées avec le système hyperfréquence, afin de déterminer les domaines d'utilisations privilégiés de la technique ainsi que ses limites. Des solutions fortement concentrées ont été mesurées, ainsi que des solutions optiquement absorbantes et diffusantes. Ces dispersions ne sont pas facilement caractérisables avec des systèmes classiques d'analyse de la stabilité. Cependant, le système d'analyse hyperfréquence a permis d'observer la déstabilisation des différentes solutions, en général avec une meilleure sensibilité que celle obtenue avec le Turbiscan. Des essais ont également été réalisés sur quelques produits industriels fournis par des clients de Formulacion. Une des études réalisées, présentée au chapitre IV de ce manuscrit, montre que les résultats obtenus avec l'instrument hyperfréquence correspondent aux résultats attendus par l'entreprise ayant formulé ces échantillons. L'ensemble de ces résultats nous permet de valider que le système hyperfréquence mis au point permet de caractériser la stabilité de solutions colloïdales que d'autres instruments ne peuvent pas mesurer.

Des limites ont cependant été trouvées à cette technique d'analyse, et notamment le fort impact de la composition du milieu hôte sur les résultats de mesure de stabilité. En effet, la

composition de la phase continue peut être modifiée au fur et à mesure de la formulation des produits, notamment par ajout de surfactants, de sel ou encore par modification du pH, et ces modifications entraînent un biais important sur les résultats de mesure. Un exemple est donné dans ce manuscrit, celui de l'ajout de sel dans une solution de silice dans l'eau DI ; les variations observées sur les paramètres hyperfréquences sont alors nettement altérées, ce qui ne permet pas d'exploiter correctement les résultats. Des pistes sont à chercher pour permettre de compenser cette contribution.

En conclusion de ces travaux de thèse, nous avons développé un système d'analyse de la stabilité de solutions colloïdales par ondes hyperfréquences qui est non-intrusif, simple d'utilisation et qui permet de caractériser des solutions colloïdales complexes difficilement analysables par d'autres méthodes. Ce dispositif a, dans un premier temps, été modélisé et validé sur des solutions modèles. Par la suite, nous avons montré que cet instrument de mesure est adapté à la caractérisation de la stabilité de solutions colloïdales plus complexes et plus particulièrement de dispersions « noires », par exemple des solutions à base de noirs de carbone qui constituent la majeure partie du marché des produits noirs. Enfin, l'instrument a été validé sur des produits industriels fournis par des clients de Formulation.

Les résultats des essais sur des produits clients ayant été concluants, il a été décidé de poursuivre le projet de développement de l'instrument hyperfréquence, nommé RF Black.

Des partenariats privilégiés avec des entreprises sont en cours de montage, afin de tester un large panel d'échantillons. Ces études nous permettront de déterminer plus précisément les atouts et les limites de notre instrument, ainsi que d'obtenir des avis d'utilisateurs extérieurs au projet sur le fonctionnement et la pertinence de notre mesure, le but étant à terme de commercialiser cet instrument.

|Bibliographie

Travaux cités

- [1] Wikipedia, «Colloïde,» [En ligne]. Available: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Collo%C3%AFde>.
- [2] Technical Committee ISO/TC24, «Guidelines for the characterization of dispersion stability,» 2012.
- [3] F. Espitalet, R. David, J. Schwartzentruber, F. Baillon, A. Gaunand, M. Cournil, F. Gruy et A. Cameirao, «Les fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation,» [En ligne]. Available: http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme_web.html.
- [4] J. Israelachvili, «Intermolecular and Surface Forces,» *Academic Press*, p. 238, 1992.
- [5] R. Cruz, J. Reinshagen, R. Oberacker, A. Segadaes et M. Hoffmann, «Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspension,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 286, pp. 579 - 588, 2005.
- [6] M. Chaplin, «Water Structure and Science,» [En ligne]. Available: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/>.
- [7] H. Cayron, D. Dubuc, K. Grenier et P. Abgrall, «Etude de solutions colloïdales par capteur hyperfréquence,» 2012.
- [8] Snabre et Mills, «Settling of a Suspension of Hard Spheres,» *EuroPhysics Letters*, pp. 651 - 656, 1994.
- [9] H. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, 1981.
- [10] C. Cruickshank Miller, «The Stokes-Einstein Law for Diffusion in Solution,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Character*, vol. 106, pp. 724 - 749, 1924.
- [11] Micromeritics Instrument Corporation, «A primer on Particle Sizing by Static Laser Light Scattering,» 2000.
- [12] B. Berne et R. Pecora, *Dynamic Light Scattering : With Applications to Chemistry, Biology and Physics*, 2000.
- [13] Wikipedia, «Diffusion dynamique de la lumière,» [En ligne]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Diffusion_dynamique_de_la_lumi%C3%A8re.
- [14] Formulaction, «Turbiscan User Guide - Theory,» 2012.
- [15] D. Frot et D. Jacob, «Improved Particle Size Analyzer». Brevet WO 2010/149885 A1, 2010.
- [16] A. Dukhin et P. Goetz, «Acoustic and Electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 92, pp. 73 - 132, 2001.
- [17] A. Thill, «Agrégation des particules : structure, dynamique et simulations.Application au cas d'un écoulement stratifié : l'estuaire du Rhône,» 1999.
- [18] T. Burg, M. Godin, S. Knudsen, W. Shen, G. Carlson, J. Foster, K. Babcock et S. Manalis, «Weighing of

- biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid,» *Nature*, vol. 446, pp. 1066 - 1069, 2007.
- [19] J. Hubbell et S. Seltzer, «NIST X-Rays Attenuation Database,» [En ligne]. Available: <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/>.
- [20] Xigonanotools, «Droplet Size Without Dilution».
- [21] M. Universitat, «Diffusion Measurement by Nuclear Magnetic Resonance (NMR),» [En ligne]. Available: http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/nmr_pfg_diffusion.pdf.
- [22] A. Cataldo, E. Piuze, G. Cannazza, E. De Benedetto et L. Tarricone, «Quality and anti-adulteration control of vegetable oils through microwave dielectric spectroscopy,» *Measurement*, vol. 43, pp. 351 - 358, 2010.
- [23] J. Ahmed, H. Ramaswamy et V. Raghavan, «Dielectric Properties of Butter in the MW frequency range as affected by salt and temperature,» *Journal of Food Engineering*, vol. 82, pp. 351 - 358, 2007.
- [24] K. Bois, A. Benally et R. Zoughi, «Microwave Near-field Reflection Property Analysis of Concrete for Material Content Determination,» *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 49, 2000.
- [25] C. Chassagne, D. Bedeaux et J. Van der Ploeg, «Dielectric Spectroscopy Measurement on LAtex Dispersions,» *Langmuir*, vol. 19, pp. 3619 - 3627, 2003.
- [26] T. Jakobsen et K. Folgero, «Dielectric measurement of gas hydrate formation in water-in-oil emulsions using open-ended coaxial probes,» *Measurement Science Technology*, vol. 8, pp. 1006 - 1015, 1997.
- [27] Y. Feldman, N. Kozlovich, I. Nir et N. Garti, «Dielectric Spectroscopy of microemulsions,» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 128, pp. 47 - 61, 1997.
- [28] M. Belyamoun, Modélisation et caractérisation spectrale de métamatériaux, 2010.
- [29] R. Fitzpatrick, «Clausius-Mossotti Relation,» [En ligne]. Available: <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/jk1/lectures/node45.html>.
- [30] M. Stuchly et S. Stuchly, «Coaxial line Reflection method for measuring dielectric properties of biological substances at radio and microwave frequencies,» *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 29, pp. 176 - 183, 1980.
- [31] A. Whit, M. Stuchly et S. Stuchly, «Measurement of radio frequency permittivity of biological tissues with open-ended coaxial line : Part I,» *Microwave Theory and Techniques*, vol. 30, pp. 82 - 86, 1982.
- [32] A. Kraszewski, «Microwave aquametry - Electromagnetic Interaction with Water Containing Materials,» *Journal of Microwave Power*, vol. 15, 1980.
- [33] C.-G. Xie, «System and method for measuring properties of liquid in multiphase mixture». Brevet 2009101392 A1, 2009.
- [34] P.-Y. David, B. Le Briere, F. Arlette, O. Dubrunfaut, J.-C. Badot et E. Bondet de la Bernardie, «Method and device for analyzing a multiple-phase fluid by measuring admittance using coaxial probes». Brevet US8220341 B2, 2012.

- [35] A. Boughriet, Z. Wu, H. McCan et L. Davis, «The Measurement of Dielectric Properties of Liquids at Microwave Frequencies Using Open-Ended Coaxial Probes,» chez *1st World Congress on Industrial Process Tomography*, Buxton, 1999.
- [36] U. Kaatze, «Techniques for measuring the microwave dielectric properties of materials,» *Metrologia*, vol. 47, pp. 91 - 113, 2010.
- [37] HP, «Dielectric probe kit 85070A,» 1992.
- [38] K. Saeed, M. Shafique, M. Byrne et I. Hunter, «Planar Microwave Sensor Characterization of Materials and their Applications,» *Applied Measurement Systems*, 2012.
- [39] H. Esteban, J. Catala-Civera, S. Cogollos et V. Boria, «Characterization of Complex Permittivity Properties of Materials in Rectangular Waveguides Using a Hybrid Iterative Method,» *Microwave and Guided Wave Letters*, vol. 10, pp. 186 - 188, 2000.
- [40] C. Bassey et S. Stuchly, «Microwave coplanar sensors for dielectric measurements,» *Measurement Science and Technology*, vol. 9, pp. 1324 - 1329, 1998.
- [41] A. Raj, W. Holmes et S. Judah, «Wide Bandwidth Measurement of Complex Permittivity of Liquids Using Coplanar Lines,» *Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 50, pp. 905 - 909, 2001.
- [42] K. Grenier, D. Dubuc, P.-E. Poleni, M. Kumemura, H. Toshiyoshi, T. Fujii et H. Fujita, «New broadband and contactless RF/microfluidic sensor dedicated to bioengineering,» *Microwave Theory and Technologies*, pp. 1329 - 1332, 2009.
- [43] D. Pozar, *Microwave engineering* 3rd edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [44] S. Radhakrishnan, C. Siju, D. Mahanta, S. Patil et G. Madras, «Conducting polyaniline-nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 1249 - 1254, 2009.
- [45] J. Hewitt, «Formulating water-resistant TiO₂ sunscreen,» *Cosmetics and Toiletries*, vol. 54, pp. 59 - 63, 1999.
- [46] N. Sadrieh, A. Wokovich, N. Gopee, Z. Jiwen, D. Haines, D. Parmiter, P. Siitonen, C. Cozart, A. Patri, S. McNeil, P. Howard, W. Doub et L. Buhse, «Lack of Significant Dermal Penetration of Titanium Dioxide (TiO₂) from sunscreen Formulations containing Nano-and-Sub-Micron-Size TiO₂ Particles,» *Toxicological Sciences*, 2010.
- [47] E. Lawrence Allen, «Stability of colloidal silica - Effect of simple electrolytes,» *Institut of colloid and Surface Science and Department of Chemistry*, 1969.
- [48] M. Sjöberg, L. Bergström, A. Larsson et E. Sjöström, «The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions,» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 159, pp. 197 - 208, 1999.
- [49] H.-J. Lee, B. Chin, S.-M. Yang et O. Park, «Surfactant Effect of the Stability and Electrorheological Properties of Polyaniline Particle Suspension,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 206, pp. 424 - 438, 1998.
- [50] A. Amiri, G. Oye et J. Sjöblom, «Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and

rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica,» *Colloids and Surface S : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 349, pp. 43 - 54, 2009.

