

Dans ce chapitre nous présentons tout d'abord la technique d'analyse principale de notre étude, la turbidimétrie. Par la suite, nous décrivons le dispositif expérimental composé de l'ensemble réacteur-capteur et le mode opératoire utilisé lors d'une expérience caractéristique.

Enfin nous exposerons les autres techniques de caractérisation utilisées.

II. La turbidimétrie

Un faisceau lumineux rencontrant une particule subit un phénomène de diffusion qui se traduit par une extinction partielle du faisceau incident.

En effet, les propriétés optiques d'un milieu dépendent essentiellement de son indice de réfraction n .

Si le milieu est homogène, son indice de réfraction est uniforme et la lumière traverse le milieu sans être déviée.

Par contre s'il existe quelques variations de l'indice de réfraction, consécutives par exemple de la présence de particules, la lumière sera déviée dans toutes les directions. On parle alors de diffusion.

II.1. Indice de réfraction d'un milieu homogène

L'indice de réfraction d'un milieu homogène est un nombre complexe qui est fonction de la longueur d'onde du rayonnement lumineux dans le milieu.

L'indice de réfraction absolu du milieu est défini pour des longueurs d'onde mesurées dans le vide, λ_0 selon :

$$n(\lambda_0) = n_r(\lambda_0) + i n_{abs}(\lambda_0) \quad (2.1.)$$

La partie réelle $n_r(\lambda_0)$ est caractéristique du phénomène de réfraction, changement de direction d'un rayon lumineux à l'interface de deux milieux différents.

La partie imaginaire $n_{\text{abs}}(\lambda_0)$ est une mesure du phénomène d'absorption de la lumière par le milieu.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux mesurée dans le milieu est définie par rapport à la longueur d'onde du même rayonnement mesurée dans le vide λ_0 par :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n(\lambda_0)} \quad (2.2.)$$

II.2. Définition et calcul de la turbidité d'une suspension

Dans une suspension, on traduit macroscopiquement l'extinction partielle du faisceau incident, due à la présence de particules dans le milieu liquide, en définissant la turbidité τ de la suspension, mesurée à la longueur d'onde λ_0 par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{\text{opt}}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) \quad (2.3.)$$

$I_0(\lambda_0)$ est l'intensité du faisceau lumineux incident à la longueur d'onde λ_0 et $I(\lambda_0)$ l'intensité du faisceau transmis après un chemin optique de longueur L_{opt} .

II.2.1. Turbidité d'une suspension monodispersée

Pour une suspension de particules monodisperses et homogènes, l'atténuation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ_0 , à l'abscisse x est donnée par :

$$-\frac{dI(\lambda_0)}{dx} = N_p C_{\text{ext}} I(\lambda_0) \quad (2.4.)$$

N_p est le nombre de particules par unité de volume de la suspension,

C_{ext} est la section efficace d'extinction d'une particule. Elle est homogène à une surface et dépend :

- de la longueur d'onde dans le milieu λ
- de la taille de la particule
- de l'indice de réfraction relatif m , défini comme le rapport de l'indice de réfraction de la particule n_p à celui du milieu n_m .

L'intégration de la relation (2.4.) le long d'un trajet optique L_{opt} dans un milieu uniforme conduit à :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) = N_p C_{ext} \quad (2.5.)$$

La turbidité est donc considérée comme une pseudo-absorbance et la relation (2.5.) est assimilable à une loi de Beer-Lambert.

Comme il est préférable de travailler avec des nombres adimensionnés, on introduit le coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} comme le rapport de la section efficace d'extinction C_{ext} sur l'aire de la section transversale de la particule C_{geom} :

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{C_{geom}} \quad (2.6.)$$

pour une sphère :

$$C_{geom} = \pi \frac{d_p^2}{4} \quad (2.7.)$$

On peut aussi définir, pour une particule sphérique, une taille adimensionnée α :

$$\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda} \quad (2.8.)$$

La turbidité d'une suspension de sphères monodisperses, homogènes, de diamètre d_p , est alors donnée par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi d_p^2}{4} N_p Q_{\text{ext}}(\alpha, m) \quad (2.9.)$$

II.2.2. Turbidité d'une suspension de sphères polydisperses

Pour une suspension polydispersée de N_p particules par unité de volume, la turbidité s'obtient en sommant les contributions de l'ensemble des classes de taille de particules [Kerker 1969].

En introduisant la fonction de distribution numérique de taille de particules $f(d_p)$ il vient :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi N_p}{4} \int_0^\infty d_p^2 Q_{\text{ext}}(\alpha, m) f(d_p) d(d_p) \quad (2.10.)$$

II.2.3. Intérêts de la turbidimétrie

En examinant l'expression (2.10.), nous pouvons remarquer que toute variation de la fonction de distribution de taille des particules $f(d_p)$ et/ou du nombre total de particules par unité de volume N_p , va se traduire par une variation de turbidité.

La turbidimétrie se présente donc comme une méthode expérimentale de suivi de la cinétique de tout processus qui entraîne une variation au cours du temps soit de N_p comme la germination, la précipitation ou la sédimentation, soit de $f(d_p)$ comme la croissance, voire des deux simultanément comme le mûrissement, l'agglomération ou la dispersion.

Elle se révèle très simple à mettre en oeuvre avec des capteurs de dimensions très réduites, ce qui permet leur installation in situ, comme nous le verrons au § III.

La turbidimétrie permet aussi d'avoir accès aux paramètres granulométriques de la suspension si l'on sait calculer le coefficient d'efficacité d'extinction en fonction du diamètre des particules (paragraphe II.4.2.).

Plusieurs auteurs comme [Zollars 1980] ou [Masy 1991] estiment les paramètres d'une distribution granulométrique log-normale (moyenne, écart-type) à partir de la mesure de turbidité pour deux longueurs d'onde, grâce à l'utilisation d'une méthode d'optimisation. Cette méthode qui nécessite la recherche numérique du minimum d'une surface complexe, est très sensible aux erreurs de mesures expérimentales [Masy 1991], [Crawley 1994] et présente l'inconvénient de faire des hypothèses a priori sur la loi de distribution de taille des particules.

L'estimation de la fonction de distribution de taille des particules, sans faire d'hypothèses a priori sur sa forme a été réalisée avec succès par [Eliçabe et Garcia Rubio 1989], [Brandolin et coll. 1991], [Crawley 1994] à partir de mesures de turbidité à plusieurs longueurs d'onde (turbidimétrie spectrale) en utilisant une méthode d'inversion linéaire [Twomey 1977].

Cette dernière méthode est décrite au paragraphe II.4.2.

II.3. Diffusion de la lumière par une particule. Théorie de Mie

Pour pouvoir relier la turbidité expérimentale, obtenue par mesure de l'intensité des faisceaux incidents et transmis, à la distribution de taille des particules, il est nécessaire de connaître l'expression de la section efficace d'extinction ou du coefficient d'efficacité d'extinction en fonction de α et de m .

La théorie de la diffusion de la lumière par une particule développée par [Mie 1908] permet de calculer pour une particule sphérique C_{ext} ou Q_{ext} .

L'exposé des bases théoriques qui va suivre est tiré de l'ouvrage de [Kerker 1969] qui est un des plus complets sur la diffusion de la lumière par de petites particules.

II.3.1. Généralités

En utilisant le formalisme développé par Huygens, Fresnel et Stokes, le phénomène de diffusion lumineuse par une petite particule est décrit en considérant que la particule illuminée par une onde plane incidente U_0 se comporte comme une source de réémission lumineuse d'une onde sphérique U . La relation liant U_0 et U est :

$$U = \frac{U_0}{ik} e^{-ikr} S(\theta, \varphi) \quad (2.11.)$$

k est le module du vecteur d'onde ; r , θ et φ les coordonnées sphériques du point de l'espace considéré ; S une fonction complexe de θ et φ .

Un détecteur de lumière placé loin en aval de la particule reçoit l'onde incidente U_0 et l'onde diffusée U . On peut y mesurer le phénomène d'extinction lumineuse.

Après calculs on obtient :

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} [S(0, 0)] \quad (2.12.)$$

Si la particule est absorbante (partie imaginaire de son indice de réfraction non nulle), il est possible de définir les sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion pure C_{sca} ("sca" pour scattering) qui quantifient respectivement l'effet de l'absorption et de diffusion pure sur l'extinction du faisceau lumineux.

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} \quad (2.13.)$$

II.3.2. Théorie de Mie

Mie en 1908 a obtenu une solution générale des équations de l'électromagnétisme de Maxwell dans le cas où la lumière incidente est une onde plane monochromatique, la particule est sphérique, homogène et isotrope et le milieu non absorbant. Il obtient alors une expression analytique de la fonction S qui permet le calcul explicite de C_{ext} et C_{sca} :

$$C_{\text{ext}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \text{Re}(a_j + b_j) \quad (2.14.)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \left[|a_j|^2 + |b_j|^2 \right] \quad (2.15.)$$

Les coefficients complexes a_j et b_j dépendent de m et de la variable α par l'intermédiaire de fonctions de Riccati-Bessel.

C_{abs} se calcule en utilisant la relation (2.13.).

Les coefficients d'efficacité d'extinction et de diffusion, pour une particule sphérique, s'expriment alors selon :

$$Q_{ext} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j + 1) \operatorname{Re} (a_j + b_j) \quad (2.16.)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j + 1) \left[|a_j|^2 + |b_j|^2 \right] \quad (2.17.)$$

Lorsque la particule est de plus supposée non absorbante, on obtient facilement :

$$Q_{ext} = Q_{sca}$$

Les expressions (2.14.) à (2.17.) sont valables quelle que soit la taille de la particule et pour toutes les valeurs de m si le milieu est non absorbant. Cependant, le calcul est difficile et long, il n'a pu être réalisé avec des temps de calculs acceptables que récemment [*Deepack et Box 1978a*], [*Eliçabe et Garcia Rubio 1989*], [*Crawley 1994*].

II.3.3. Approximations du coefficient d'efficacité de diffusion

Certains auteurs ont proposé des approximations pour le calcul de Q_{sca} , valables dans un domaine limité de valeurs de α et de m .

Les trois approximations les plus connues sont celles proposées par Schoenberg et Jung, Van de Hulst et Rayleigh-Debye.

[*Melik et Fogler 1983*] montrent :

- que l'approximation de Schoenburg et Jung est limitée au domaine $0 < \alpha < 0,6$:

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} \alpha^2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \left(1 + \frac{6}{5} \alpha^2 \left(\frac{m^2 - 2}{m^2 + 2} \right) \right) \quad (2.18.)$$

- que l'approximation de [Van de Hulst 1957] est valable pour $\alpha > 25$ et $1 < m \leq 1,25$:

$$Q_{sca}(m, \alpha) = 2 - 16 \frac{m \sin \rho}{(m + 1)^2 \rho} + \frac{\alpha + (1 - \cos \rho)}{\rho^2} + 7,53 \frac{z - m}{z + m} \alpha^{-0,772} \quad (2.19.)$$

avec : $\rho = 2 \alpha (m - 1)$

$$z = \left((m^2 - 1) \left(\frac{6\alpha}{\pi} \right)^{2/3} + 1 \right)^{1/2}$$

La théorie de Rayleigh - Debye [Kerker 1969], [Van de Hulst 1957] utilise des hypothèses simplificatrices sur le modèle de diffusion par de très petites particules.

On obtient :

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} \alpha^2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (2.20.)$$

qui est valable pour $\alpha < 0,15$ et $1 < m < 1,25$.

Nous ne développerons pas plus ici les calculs pour obtenir ces approximations car dans la suite de notre étude nous travaillerons avec une valeur de m proche de 1,34 et un domaine de α étendu, ce qui nous oblige à utiliser le calcul rigoureux de Mie dans son ensemble. Un logiciel développé au laboratoire [Crawley 1994] permet de calculer Q_{ext} et Q_{sca} pour tout couple de valeurs de α et de m .

II.3.4. Coefficient d'efficacité d'extinction pour une particule ou un agglomérat non sphérique

Il est possible de calculer le coefficient d'efficacité d'extinction pour une particule ayant une géométrie assez simple mais non sphérique : cylindres de taille finie ou infinie, disques circulaires [Van de Hulst 1957].

Cependant pour des géométries anisotropes, Q_{ext} ou Q_{sca} vont dépendre de l'orientation de la particule par rapport à la direction de propagation du faisceau lumineux. Cela introduit de très sérieuses complications lorsque l'on désire calculer la turbidité d'une suspension de ces particules.

En fait, il est possible dans beaucoup de cas de se contenter d'utiliser les résultats obtenus pour des sphères. Pour cela, on introduit la notion de sphère équivalente à une particule de forme quelconque, qui est la sphère de même volume total et de même indice de réfraction que la particule.

[Holland et Gagne 1970] ont montré que la diffusion de lumière polarisée, par des particules de silice, irrégulières, orientées aléatoirement est très bien approximée en supposant toutes les particules sphériques (sphère équivalente) avec la même fonction de distribution de taille que les particules de silice.

[Napper et Otteville 1963] ont obtenu des résultats identiques avec des particules cubiques ou octaédriques.

[Drolen et Tien 1987] ont montré que l'hypothèse de la sphère équivalente peut aussi s'appliquer à des agglomérats compacts, pouvant comporter plus d'une centaine de particules primaires, sphériques.

Ainsi dans la suite de cette étude, comme les agglomérats formés sont compacts, nous pouvons utiliser les expressions (2.16.) ou (2.17.) pour calculer les coefficients d'extinction ou de diffusion d'un agglomérat en considérant la sphère de volume équivalent.

L'erreur ainsi commise est très faible lorsque l'agglomérat contient beaucoup de particules primaires ; il en va de même pour des agglomérats ne contenant que quelques particules primaires [Drolen et Tien 1957].

II.3.5. Allure du coefficient d'efficacité de diffusion - Spectre de Turbidité

La figure 2.1. présente le coefficient d'efficacité de diffusion Q_{sca} en fonction du diamètre adimensionné α , calculé pour le système alumine- α / eau d'après la théorie complète de Mie avec le logiciel développé au laboratoire. Nous présentons ici Q_{sca} qui est égal à Q_{ext} car l'alumine- α est un produit non absorbant dans le domaine de longueurs d'onde utilisé [350-800 nm].

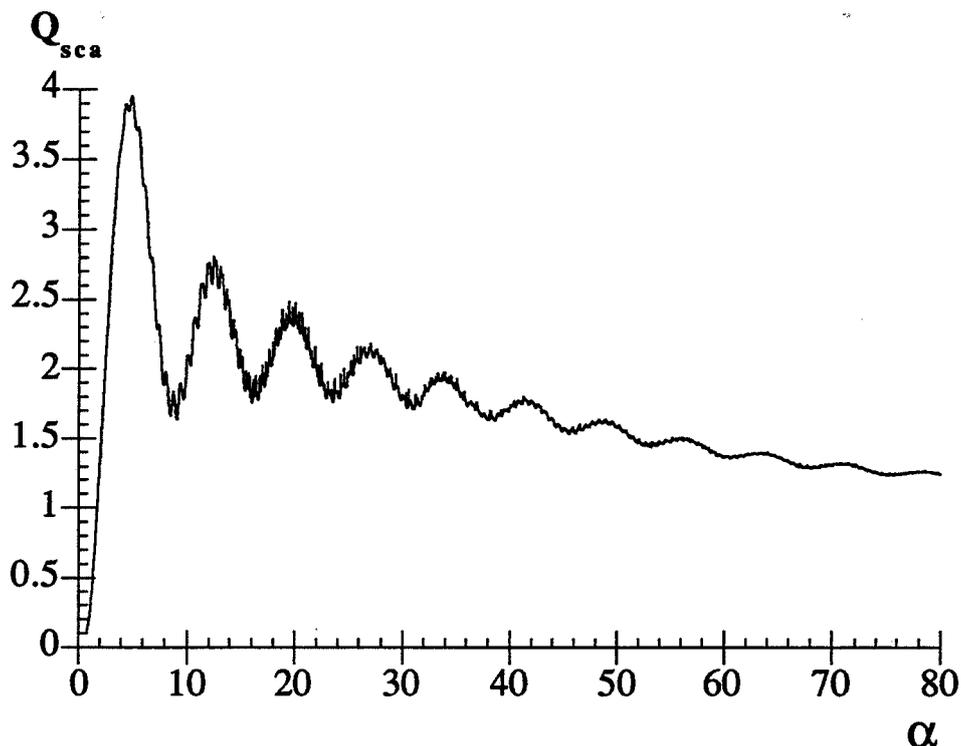


Figure 2.1. : coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} en fonction du diamètre adimensionné α , pour le système alumine α /eau.

Nous pouvons en premier lieu remarquer le caractère oscillatoire de la courbe $Q_{sca} = f(\alpha)$. Une même valeur de Q_{sca} correspond à différents α . Cette particularité est entre autres à l'origine du mauvais conditionnement mathématique du problème d'inversion linéaire comme nous le verrons au paragraphe II.4.2.

La courbe $Q_{sca} = f(\alpha)$ présente par ailleurs un maximum principal. Pour une longueur d'onde donnée, il existe donc une taille de particule à laquelle la turbidité, mesurée pour la même longueur d'onde, sera la plus "sensible", c'est-à-dire subira les variations les plus importantes.

Si l'on mesure simultanément la turbidité d'une suspension sur un domaine étendu de longueurs d'onde (faisceau incident de lumière blanche), on obtient le spectre de turbidité $\tau(\lambda)$ de la suspension.

Au domaine de longueurs d'onde utilisé, on peut faire correspondre un domaine de taille de particules pour lesquelles la turbidité est la plus sensible. C'est le domaine de sensibilité de la méthode.

Ainsi, compte tenu de l'existence du maximum principal de la courbe $Q_{sca} = f(\alpha)$, la forme du spectre turbidimétrique d'une suspension monodispersée est caractéristique de la taille des particules à condition d'être dans le domaine de sensibilité.

La figure 2.2. illustre ce propos en présentant les spectres de turbidité calculés de suspensions monodispersées d'alumine α dans de l'eau pour différents diamètres.

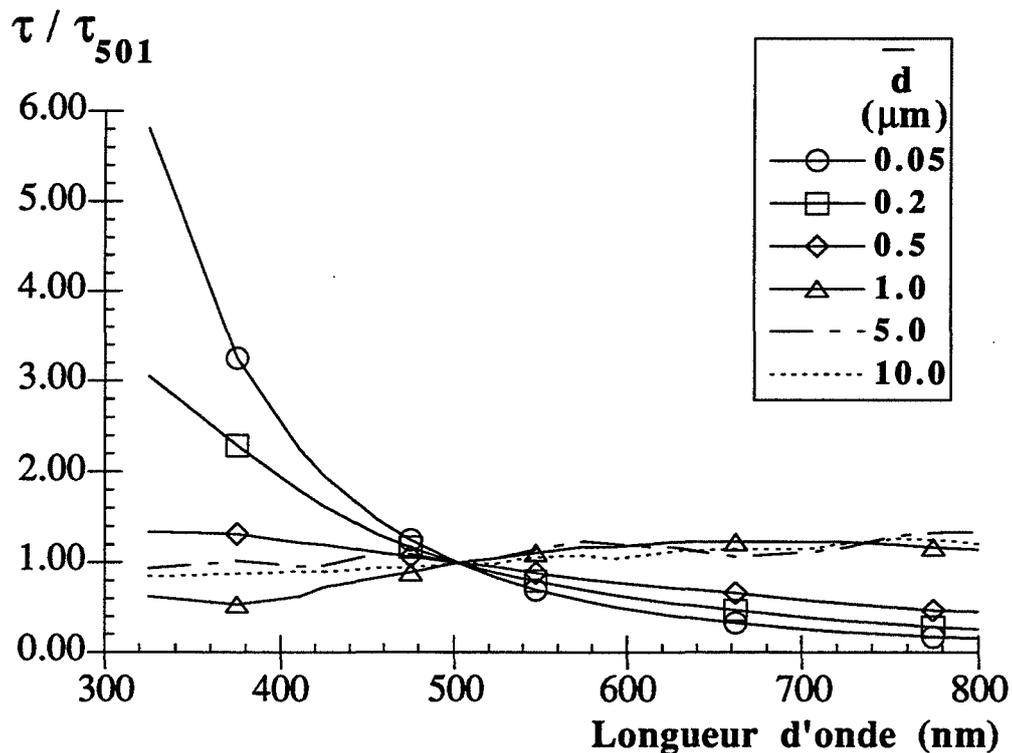


Figure 2.2. : spectres calculés de turbidité $\tau = f(\lambda)$ de suspensions monodispersées d'alumine α dans de l'eau pour différents diamètres.

Pour les diamètres compris entre 0,2 et 5 μm , le spectre de turbidité possède bien une forme caractéristique de chaque diamètre.

Par contre pour des diamètres plus petits que 0,2 μm ou plus grands que 5 μm , le spectre est "plat", pauvre en informations. Il est alors beaucoup plus difficile de différencier les suspensions. Lorsque la suspension n'est plus monodispersée la forme caractéristique demeure pour de faibles polydispersions, $s \leq 0,1$ comme le montre la figure 2.3.

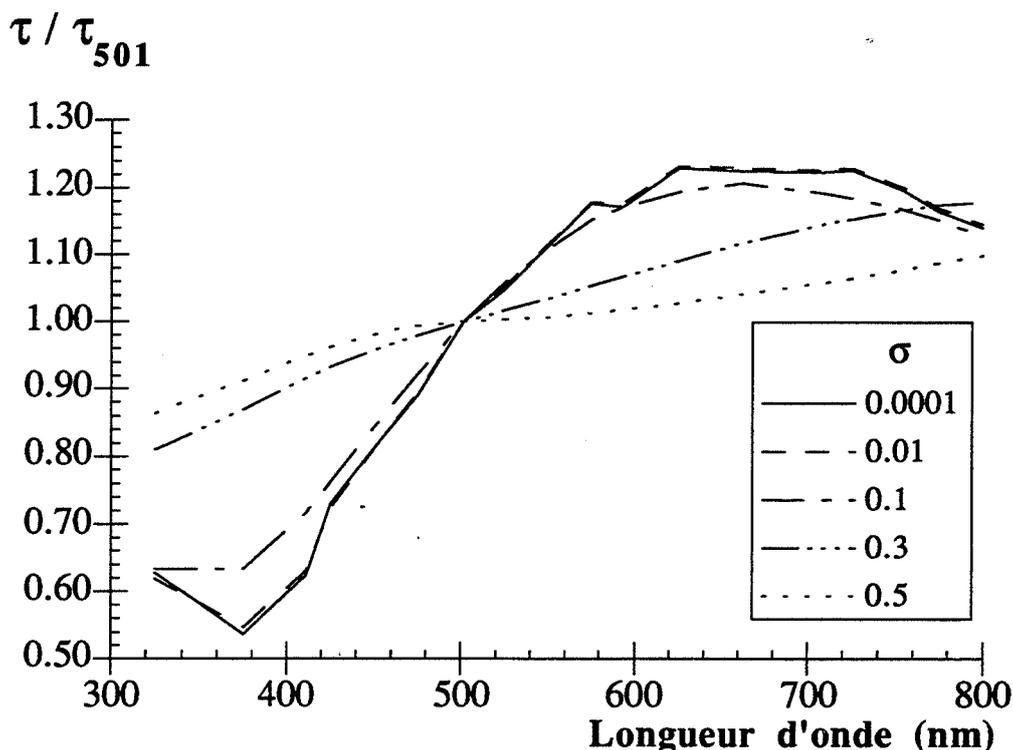


Figure 2.3. : spectres calculés de turbidité $\tau = f(\lambda)$ de suspensions polydispersées (fonction de distribution log-normale, diamètre moyen : 1 μm) d'alumine α dans de l'eau pour différents écarts types σ .

II.4. Exploitation des mesures turbidimétriques - Analyse Granulométrique

L'équation (2.10.) pour la longueur d'onde λ_i peut se mettre sous la forme :

$$\tau(\lambda_i) = \int_0^{\infty} a(m_i, \alpha_i) f(d_p) d(d_p) \quad (2.21.)$$

avec :

$$a(m_i, \alpha_i) = \frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}(m_i, \alpha_i) d_p^2 \quad (2.22.)$$

En réalité $f(d_p)$ est une fonction bornée, et les limites d'intégration $[0, +\infty[$ peuvent être remplacées par $[d_{p_{\text{min}}}, d_{p_{\text{max}}}]$ où $d_{p_{\text{min}}}$ et $d_{p_{\text{max}}}$ sont respectivement le plus petit et le plus grand diamètre de la distribution.

En discrétisant $f(d_p)$ sur $n - 1$ intervalles pour les diamètres $d_{p_{\text{min}}} = d_1, d_2, \dots, d_d, \dots, d_n = d_{p_{\text{max}}}$, l'intégrale dans l'équation (2.21.) peut être approximée par la somme :

$$\tau(\lambda_i) = \sum_{d=1}^n a_{ij} f_j \quad (2.23.)$$

f_j est la $j^{\text{ème}}$ composante du vecteur $\mathbf{f} = [f_1, f_2, \dots, f_j, \dots, f_n]^t$ de la distribution. Les a_{ij} sont des pondérations calculées à partir de l'équation (2.22.) et de la méthode de quadrature pour $f(d_p)$.

[Twomey 1977] propose d'utiliser une méthode polynomiale pour laquelle $f(d_p)$ est remplacée dans l'équation (2.21.) par :

$$f_j = a_j d^2 + b_j d + c_j \quad (2.24.)$$

Si on réalise la mesure de la turbidité pour l longueurs d'onde ($\lambda_1, \dots \lambda_i, \dots \lambda_l$), nous pouvons alors écrire l'égalité matricielle suivante :

$$\tau = A f \quad (2.25.)$$

avec : τ : vecteur de turbidité : $\tau = [\tau(\lambda_1), \dots \tau(\lambda_i), \dots \tau(\lambda_l)]^t$

A : matrice des a_{ij} comportant l lignes et n colonnes.

II.4.1. Exploitation directe - Simulations

L'équation (2.25.) permet de calculer le spectre turbidimétrique représenté par le vecteur τ à partir de la fonction de distribution de taille de particules.

Il est possible ainsi d'obtenir le spectre de turbidité de toute suspension dont on connaît la distribution de taille. Les spectres de suspensions monodispersées présentés sur la figure 2.2. ou de suspensions lognormales présentés sur la figure 2.3. ont été calculés de cette manière.

Si l'on connaît la loi d'évolution de la fonction de distribution f au cours du temps, l'utilisation de l'équation (2.25.) permet de réaliser des simulations de l'évolution du spectre de turbidité.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de calculs de simulation peut améliorer la compréhension de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur l'évolution de la distribution granulométrique et de valider une modélisation. De tels calculs sont présentés dans le Chapitre IV de cette étude à propos de l'agglomération.

II.4.2. Problème inverse - Analyse granulométrique

L'équation matricielle (2.25.) peut être considérée comme un système linéaire de l équations à n inconnues. Sa résolution ou "problème inverse" permet d'exprimer le vecteur f en fonction du spectre de turbidité τ . Cela consiste donc à effectuer une analyse granulométrique de la suspension.

Deux types de méthodes mathématiques peuvent conduire numériquement à la solution d'un tel système : les méthodes d'optimisation et les méthodes classiques d'inversion de systèmes linéaires.

II.4.2.1. Les méthodes d'optimisation :

Les méthodes d'optimisation vont rechercher la distribution calculée qui correspond à un écart minimum entre le spectre de turbidité calculé et celui mesuré sur la suspension.

Pour fournir des résultats avec un temps de calcul acceptable, ces méthodes nécessitent de faire des hypothèses sur la forme mathématique a priori de f (distributions gaussiennes, log-normales, de Rosin Rammler, etc....).

Le problème d'optimisation lui-même se révèle très difficile : recherche du minimum d'une surface avec une vallée très étroite et un fond plat. Le développement d'une méthode originale inspirée de l'algorithme de Rosenbrock [Rosenbrock 1960] permet de retrouver des distributions log-normales en 30 secondes [Crawley 1991].

II.4.2.2. L'inversion linéaire :

La solution \hat{f} du problème d'inversion de l'équation (2.25.) par la méthode des moindres carrés s'écrit [Twomey 1977] :

$$\hat{f} = (A^t A)^{-1} A^t \tau \quad (2.26.)$$

A^t est la matrice transposée de la matrice A .

X^{-1} est la matrice inverse de la matrice X .

Une telle solution est couramment employée dans des études de colorimétrie [Di Benedetto et coll. 1991].

En diffusion de la lumière, le problème est généralement mal conditionné en raison de la valeur élevée du rapport entre les plus grandes et les plus petites valeurs propres de la matrice $A^t A$; ce qui entraîne une amplification dramatique des petites erreurs expérimentales ou de calcul numérique : elle conduit à des erreurs importantes sur \hat{f} .

Cette amplification de l'erreur peut être réduite en introduisant dans le calcul toute information connue sur $\hat{\mathbf{f}}$ [Twomey 1977]. Par exemple, pour être physiquement acceptable $\hat{\mathbf{f}}$ doit être une fonction relativement lisse et pas totalement chaotique.

On peut aussi imposer que $\hat{\mathbf{f}}$ soit nulle aux extrémités de l'intervalle de discrétisation, soit :

$$\hat{\mathbf{f}}(d_1) = \hat{\mathbf{f}}(d_n) = 0 \quad (2.27.)$$

Cette hypothèse de régularité de l'allure de $\hat{\mathbf{f}}$ est introduite sous la forme d'une contrainte $q(\hat{\mathbf{f}})$.

[Twomey 1977] propose d'utiliser la somme des moindres carrés des deuxièmes différences :

$$q(\hat{\mathbf{f}}) = \beta^2 (\hat{\mathbf{f}}_1^2 + \hat{\mathbf{f}}_n^2) + \sum_{j=2}^{n-1} (2\hat{\mathbf{f}}_j - \hat{\mathbf{f}}_{j-1} - \hat{\mathbf{f}}_{j+1}) \quad (2.28.)$$

β est une constante très grande par rapport à 1 pour forcer $\hat{\mathbf{f}}$ à être nulle à ses extrémités. Dans la suite $\beta = 1000$.

D'autres formes de $q(\hat{\mathbf{f}})$ sont possibles. Il est souhaitable cependant de pouvoir écrire $q(\hat{\mathbf{f}})$ sous une forme quadratique d'une matrice H :

$$q(\hat{\mathbf{f}}) = \hat{\mathbf{f}}^t \mathbf{H} \hat{\mathbf{f}} \quad (2.29.)$$

Dans ce cas, la solution du problème d'inversion linéaire par la méthode des moindres carrés **contraints** s'exprime facilement selon :

$$\hat{\mathbf{f}} = (\mathbf{A}^t \mathbf{A} + \gamma \mathbf{H})^{-1} \mathbf{A}^t \boldsymbol{\tau} \quad (2.30.)$$

γ est le paramètre qui quantifie le poids de la contrainte q . Un γ nul correspond au problème originel solution de l'équation (2.26.). Un γ très grand accordera trop d'importance à la contrainte q par rapport au problème originel et sera à l'origine de solutions non représentatives du problème physique.

La principale difficulté de cette méthode réside donc dans la détermination de la (des) bonne(s) valeur(s) de γ . Bien qu'il existe des critères mathématiques pour définir un bon γ , il est préférable d'effectuer une étude préliminaire du système physique étudié en faisant varier γ sur un très grand domaine.

Pour illustrer le critère de choix de la valeur de γ , la figure 2.4. montre l'évolution de la forme de la distribution granulométrique en fonction de γ , pour un système de particules de latex dans de l'eau, calculée à partir d'un spectre de turbidité simulé (distribution initiale log-normale de diamètre moyen $\bar{d} = 3,113 \mu\text{m}$ et d'écart type $\sigma = 0,1$) avec une erreur aléatoire de 3 % maximum.

Pour $\gamma \leq 10^{-4}$, la solution proposée est beaucoup trop chaotique pour correspondre à une réalité physique.

Pour $\gamma = 10^{-2}$, l'allure de $\hat{\mathbf{f}}$ se précise, mais demeure encore très irrégulière.

Pour $\gamma \in [1, 10^3]$, $\hat{\mathbf{f}}$ est relativement lisse et nous retrouvons bien la distribution initiale avec un diamètre moyen proche de $3 \mu\text{m}$ et une faible dispersion.

Pour γ encore plus grand, l'allure de $\hat{\mathbf{f}}$ s'altère de nouveau, la contrainte de lissage devient trop importante.

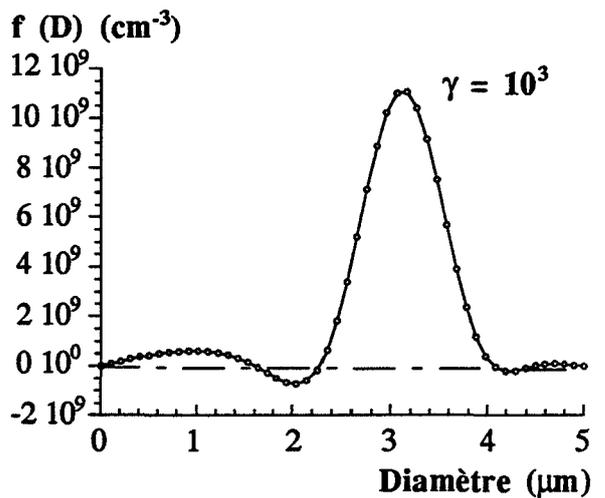
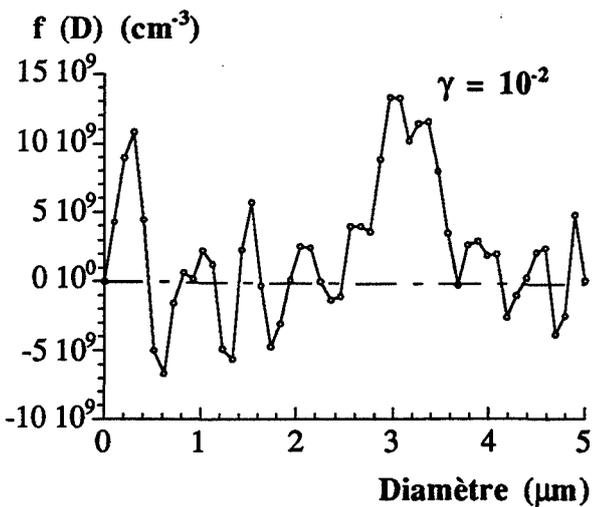
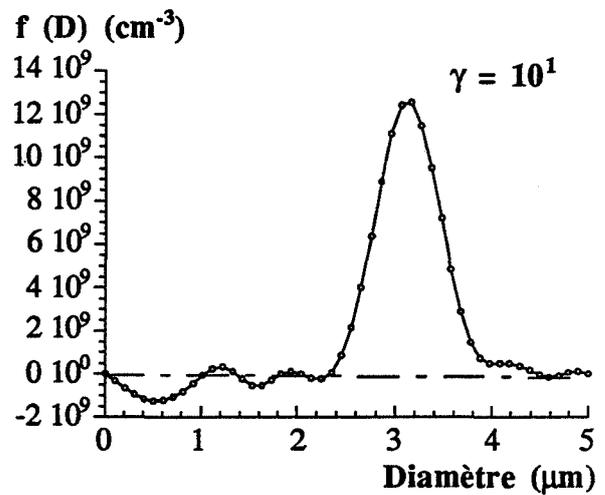
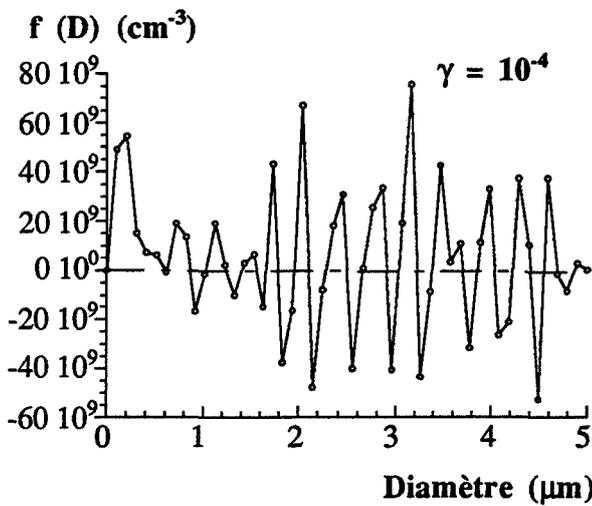
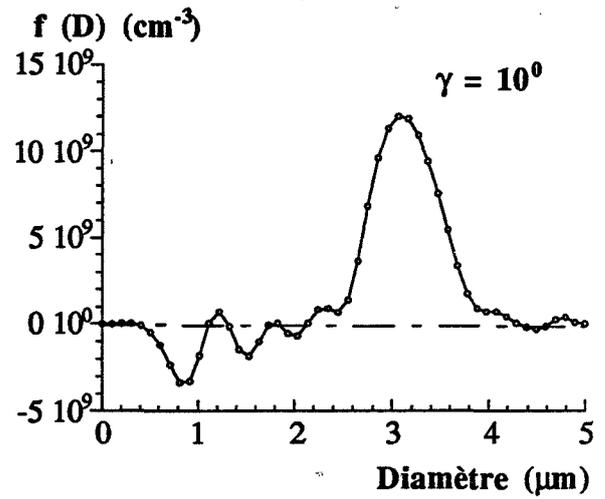
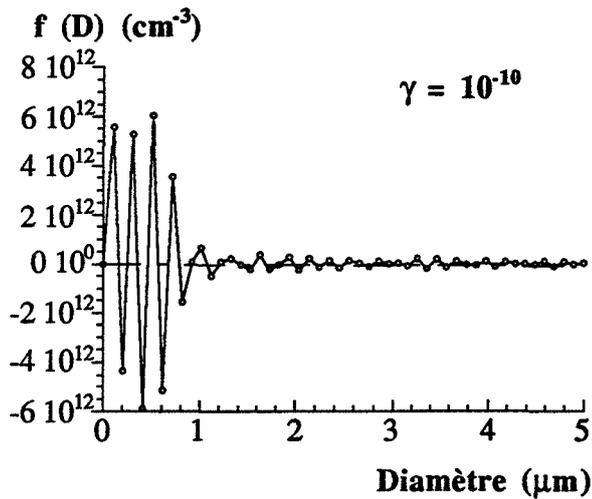


Figure 2.4. : évolution de la forme de la distribution granulométrique en fonction de γ , pour une suspension de particules de latex dans de l'eau ; calculs réalisés à partir du spectre de turbidité simulé d'une distribution initiale log-normale ($\bar{d} = 3,113 \mu\text{m}$, $\sigma = 0,1$) avec une erreur aléatoire de 3 % maximum.

Pour ce système γ doit être pris dans le domaine $[1, 10^3]$ où \hat{f} est relativement stable. Ce domaine est étendu, ceci est considéré comme un bon critère pour le choix de γ . En fait, la meilleure valeur de γ est égale à 10 pour laquelle la distribution calculée correspond au mieux à la distribution simulée (figure 2.5.).

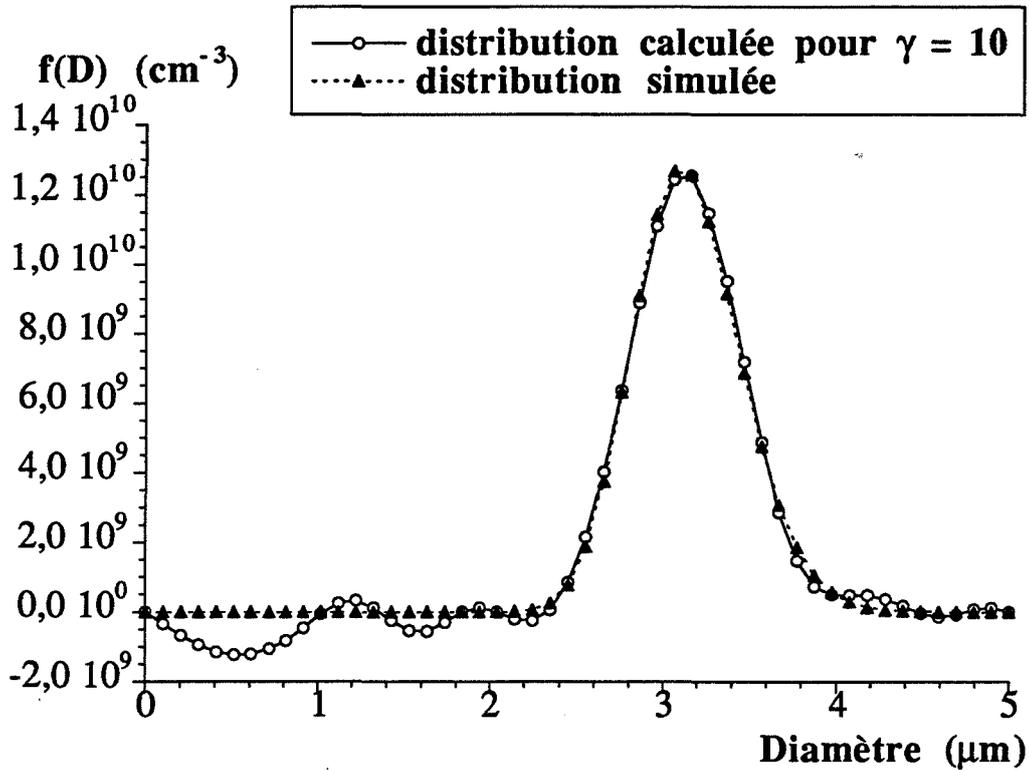


Figure 2.5. : comparaison entre la distribution en taille de particules initiales et la distribution calculée correspondant à $\gamma = 10$.

Une fois la valeur de γ choisie de façon définitive pour un système, le calcul de \hat{f} est très facile et rapide (moins d'une seconde), et peut donc être réalisé en temps réel [Crawley 1994].

II.4.3. Conclusion

L'utilisation de la turbidité spectrale permet d'obtenir la distribution granulométrique de la suspension en temps réel.

La turbidité spectrale est aussi une grandeur intéressante pour des simulations de l'évolution d'une suspension à partir de modèles théoriques.

Pour des raisons de facilité, de rapidité et de précision des calculs, il est préférable d'utiliser l'inversion linéaire par la méthode des moindres carrés contraints.

La démarche générale consiste alors pour chaque système solide-liquide :

- à calculer une fois pour toutes les coefficients d'efficacité d'extinction connaissant les indices de réfraction du solide et du liquide, afin de construire la matrice A (une dizaine d'heures de calcul sur un P.C. 486 33 MHz pour 1000 valeurs de diamètre et 20 longueurs d'onde).
- à réaliser une étude préliminaire pour choisir la valeur de γ (environ 15 minutes de calcul).

Il est alors possible d'obtenir la distribution granulométrique à tout instant en moins d'une seconde.

II.5. Mesure expérimentale de la turbidité

Nous présentons dans cette partie, l'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour réaliser des mesures de turbidimétrie spectrale in-situ. Il comprend la source lumineuse, la sonde turbidimétrique, le spectrophotomètre et l'ensemble d'acquisition et de traitement des données. Nous nous intéresserons aussi aux difficultés expérimentales de mesure.

D'un point de vue général, la mesure de turbidité est similaire aux mesures spectrophotométriques classiques. Dans la cellule de mesure de longueur L_{opt} ou chemin optique, la lumière provenant d'une source de lumière polychromatique dans le domaine UV-

visible (lumière blanche), est diffusée par les particules et recueillie et analysée par un spectrophotomètre.

L'intensité de la lumière mesurée, pour chacune des longueurs utilisées, par une photodiode ou un photomultiplicateur est transformée en intensité électrique qui est traitée par l'ensemble d'acquisition des données. Pour des mesures hors-ligne (ex situ), l'utilisation de spectrophotomètres du commerce serait tout à fait possible. Dans tous les cas, il faut cependant faire très attention à utiliser dans la cellule de mesure des faisceaux lumineux collimatés pour éliminer une des principales causes d'erreurs de mesure : la diffusion vers l'avant.

II.5.1. Utilisation d'un faisceau collimaté - Diffusion vers l'avant

Comme le capteur qui récupère la lumière transmise n'est pas de taille nulle, il récupère non seulement la lumière transmise directement mais aussi la lumière diffusée dans toutes les directions comprises dans le cône d'angle 2Ω (figure 2.6a.), Ω est l'angle d'acceptance. Ce phénomène est appelé diffusion vers l'avant.

Pour une sonde utilisant un faisceau non collimaté (figure 2.6a.), Ω est fonction de la position de la particule vis-à-vis du détecteur.

L'utilisation d'un système optique avec deux lentilles, produisant un faisceau collimaté (figure 2.6b.) permet de minimiser la dépendance de Ω vis-à-vis de la position de la particule [Deepack et Box 1978a].

L'effet de diffusion vers l'avant devient important sur la mesure de la lumière diffusée lorsque $\Omega \alpha > 0,2$ rad. Pour des valeurs de Ω inférieures à 5° , il est possible d'en tenir compte en corrigeant le calcul de Q_{ext} , soit par une méthode rigoureuse mais compliquée proposée par [Deepack et Box 1978a et b], soit en utilisant l'approximation de Walstra qui est beaucoup plus simple et largement suffisante [Melik et Fogler 1983].

La sonde turbidimétrique que nous avons utilisée et développée au laboratoire, produit un faisceau collimaté par l'utilisation de deux lentilles de silice, selon la même configuration que la figure 2.6b. Pour une telle configuration, Ω est calculable facilement par les formules de conjugaison des lentilles selon :

$$\Omega = \frac{r_c}{x_1 \frac{n_m}{n_{\text{air}}} \left(1 - \frac{x_p}{f}\right) x_p} \quad (2.31.)$$

r_1 est le rayon de la fibre.

f la distance focale de la lentille.

x_1 est la distance entre le collecteur et la lentille.

x_p est la distance entre la particule et la lentille.

Nous tenons compte de l'angle d'acceptance Ω dans le calcul du coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} par l'utilisation de l'approximation de Walstra.

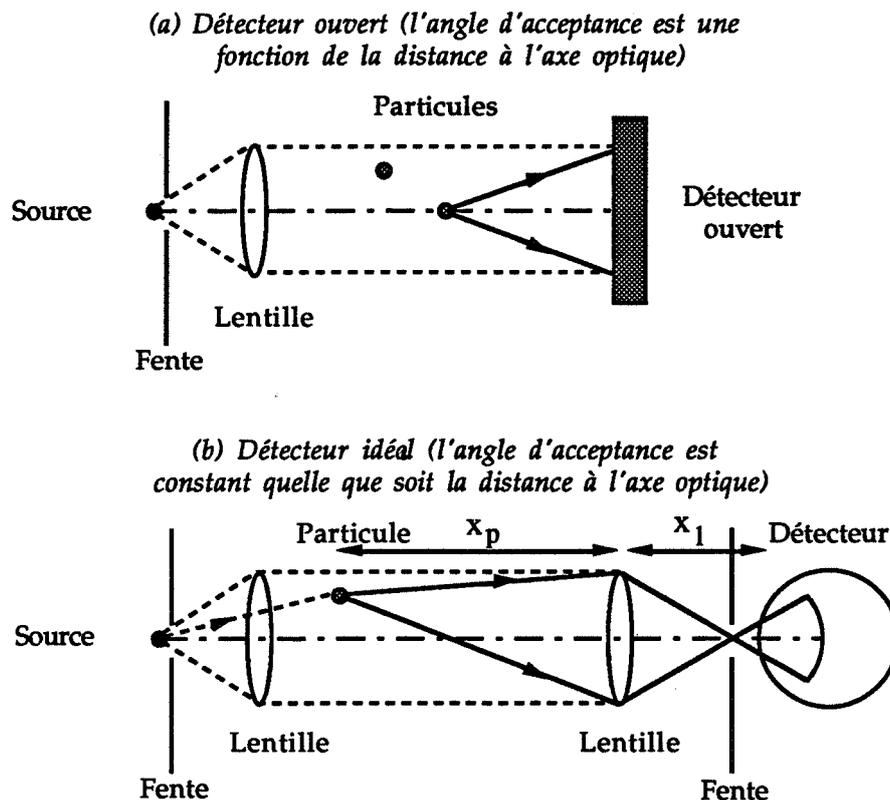


Figure 2.6. : systèmes optiques utilisés pour mesurer la turbidité d'après [Deepack et Box 1978 a].

a : système à faisceau non collimaté

b : système à faisceau collimaté.

II.5.2. Sources d'erreurs de mesure de la lumière diffusée

Dans ce qui précède, nous n'avons considéré que des effets de diffusion simple ; le faisceau diffusé, après la rencontre entre le faisceau incident et la particule, traverse le milieu jusqu'au détecteur sans rencontrer d'autres obstacles. Ce n'est pas toujours le cas et cela peut entraîner des erreurs importantes de mesures.

II.5.2.1. Phénomène de diffusion multiple

Le phénomène de diffusion multiple apparaît lorsque les particules reçoivent de la lumière qui a déjà été diffusée par une autre particule. Il n'est négligeable que pour des suspensions très diluées. [Melik et Fogler 1983] proposent de ne pas en tenir compte quand la fraction volumique de la suspension ϕ_v ne dépasse pas $2 \cdot 10^{-3}$.

C'est ce phénomène qui principalement limite l'utilisation de la turbidimétrie aux suspensions diluées. Pour des suspensions plus concentrées, il faut envisager des mesures de rétrodiffusion [Gruy et coll. 1995] en mesurant l'intensité du faisceau diffusé en retour ou utiliser la diffusion des rayons X.

II.5.2.2. Phénomène de diffusion ordonnée

Il se produit lorsque les positions des particules ne sont pas aléatoires, les phénomènes d'interférences entre les ondes diffusées par les particules deviennent importants. En suspension agitée, il est très facile de s'affranchir de la diffusion ordonnée.

II.5.2.3. Phénomène de diffusion secondaire

La diffusion secondaire est provoquée par l'illumination par la lumière incidente des objets situés à l'extérieur du volume de la suspension (réflexions sur les parois du réacteur, etc. ...).

Cet effet est assimilable à de la lumière parasite que l'on peut trouver dans un spectrophotomètre classique. On en tient compte en retranchant à I_0 et au signal mesuré pendant l'expérience, le signal mesuré par le détecteur lorsque la source lumineuse est éteinte.

II.5.3. Mesure de la turbidité

La mesure expérimentale de la turbidité comporte trois étapes successives :

- la mesure du courant d'obscurité
- la mesure du blanc
- la mesure de l'intensité transmise proprement dite.

La mesure du courant d'obscurité permet de tenir compte de toute lumière parasite qui entre dans le détecteur, notamment la lumière provenant du phénomène de diffusion secondaire, ainsi que le bruit provenant de l'électronique (système d'acquisition). Elle ne se fait qu'une fois au début de chaque expérience lorsque la source lumineuse est éteinte et le milieu liquide est seul présent dans le réacteur. On obtient l'intensité I_p qui est enregistrée en vue d'une utilisation ultérieure.

La mesure du blanc consiste à mesurer la lumière transmise lorsque la source lumineuse est allumée et le milieu liquide est seul présent dans le réacteur. Elle permet d'avoir accès à I_0 . Cette mesure se fait au début de chaque expérience.

Une fois la poudre solide introduite dans le milieu liquide, la mesure proprement dite commence. L'intensité mesurée est alors I , cette mesure est effectuée selon une fréquence choisie en fonction de la cinétique du processus étudié.

La turbidité de la suspension est alors calculée par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \ln \frac{I_0(\lambda_0) - I_p(\lambda_0)}{I(\lambda_0) - I_p(\lambda_0)} \quad (2.32.)$$

Le logiciel de traitement des données ayant mémorisé le courant d'obscurité et le blanc, permet pour chaque mesure de I , en temps réel, de calculer et d'afficher la turbidité de la suspension.

III. Description du montage expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental que nous avons été amené à mettre au point et à utiliser, est présenté sur la figure 2.7. Il se compose de trois sous-ensembles ayant chacun une fonction précise : l'ensemble de mesure de la turbidité, l'ensemble formé par le réacteur et ses équipements divers, et l'ensemble d'acquisition et de traitement des données.

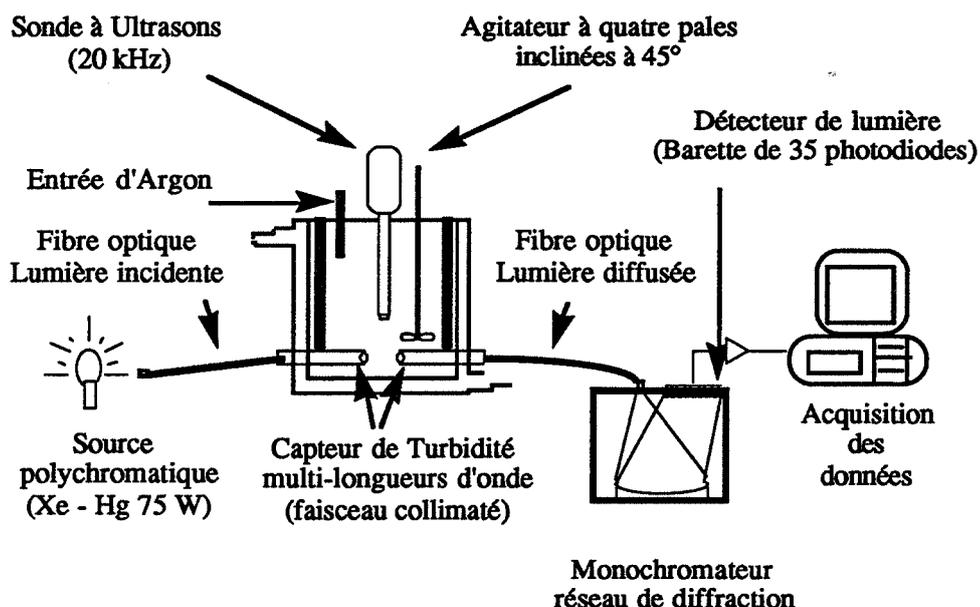


Figure 2.7. : schéma de l'ensemble du dispositif expérimental utilisé.

III.1. L'ensemble de mesure turbidimétrique

- * La source de lumière est une lampe Xe-Hg à arc haute pression de 75 W (Hamamatsu) qui produit une lumière polychromatique dans le domaine UV-visible (190-800 nm) comprenant un spectre continu produit par le gaz xénon auquel se superpose le spectre de raies intenses du mercure.
- * La lumière est guidée vers la sonde par une fibre optique en silice de 600 μm de diamètre (Rochall) qui transmet la lumière entre 350 et 800 nm. La lumière transmise est guidée par une autre fibre identique jusqu'au spectrophotomètre.

- * La sonde proprement dite est constituée de l'ensemble de deux tubes en acier fileté réunis par une pièce centrale délimitant la zone de mesure et qui assure le maintien de l'axe optique.

Les filetages permettent le réglage de la longueur de chemin optique désiré, qui peut varier de 0,1 à 17 mm afin d'étudier les suspensions plus ou moins concentrées. Le chemin optique est constant au cours d'une expérimentation.

Dans chacun des tubes, l'extrémité de la fibre optique qui apporte ou recueille la lumière est fixée à la distance focale (10 mm) d'une lentille plan convexe en silice de 5 mm de diamètre. Ce système de deux lentilles assure la collimation du faisceau dans la zone de mesure.

- * La lumière recueillie à l'extrémité de la sonde est guidée par la deuxième fibre optique jusqu'au spectrophotomètre comprenant un monochromateur, réseau holographique de diffraction, et un détecteur de lumière constitué d'une barette de 35 photodiodes (Hamamatsu) reliée à une carte d'acquisition sur un ordinateur PC 386.

Ce système permet de réaliser simultanément la mesure de turbidité pour 20 longueurs d'onde comprises entre 350 et 800 nm.

III.2. Le réacteur

La suspension à étudier est contenue dans un réacteur en verre, cylindrique, à fond plat de 500 cm³. Sa hauteur et son diamètre d_r sont égaux à 10 cm. Cette cuve possède une double enveloppe assurant une thermorégulation par circulation d'eau.

A 3 cm du fond, le réacteur est percé de part en part pour permettre la mise en place de la sonde turbidimétrique (figure 2.8.).

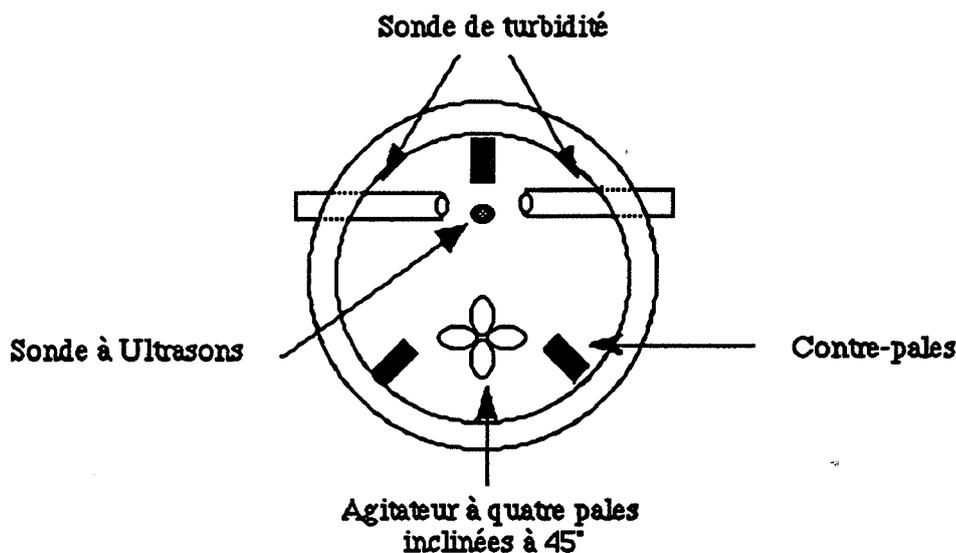


Figure 2.8. : vue de dessus du réacteur montrant la position de la sonde turbidimétrique et des contrepales.

III.2.1. Ensemble d'agitation

L'agitation de la suspension est assurée par un moteur (Heidolph RZR 2051) à axe central qui entraîne un agitateur en téflon à 4 pales inclinées à 45° à des vitesses variables comprises entre 0 et 2000 tr/min.

Le diamètre de l'agitateur d_A est de 4,6 cm et il est situé à la même hauteur que la sonde.

Pour éviter la formation d'un vortex et pour homogénéiser l'écoulement turbulent, le réacteur a été muni de trois contrepales disposées régulièrement (figure 2.8.) et d'épaisseur égale à $d_R/10$.

III.2.2. Sonde à ultrasons

Pour assurer la bonne dispersion de la phase solide au début d'une expérience, nous avons utilisé une sonde à ultrasons (Bioblock). L'embout de la sonde située juste au-dessus de la cellule de mesure de turbidité crée des surpressions oscillatoires et des bulles de cavitation dans le liquide. L'énergie mécanique ainsi libérée assure la fragmentation des agglomérats

existant à l'état solide et empêche toute nouvelle agglomération tant que les ultrasons sont utilisés.

Le réglage de la puissance des ultrasons, ainsi que la durée d'application permet d'éliminer les agglomérats sans casser les particules primaires.

Les ultrasons peuvent être appliqués de façon intermittente afin de limiter l'élévation de la température du milieu liquide.

III.2.3. La régulation thermique

La régulation thermique de la cuve est assurée par une circulation d'eau thermostatée provenant de deux bains thermorégulés Lauda RM6 et Haake CR 260 et distribuée par un système d'électrovannes. Le premier bain, réglé à 25°C est utilisé pour la régulation de la température de la cuve au cours de l'expérience ; le second bain, réglé à une température inférieure à 18°C, est utilisé pour réguler des effets thermiques momentanés.

En effet, l'utilisation des ultrasons même de façon intermittente provoque une élévation de la température du milieu. On y remédie en actionnant le système d'électrovanne afin de faire circuler pendant l'application des ultrasons une eau plus froide dans la double enveloppe de la cuve.

Ainsi, pendant toute la durée de l'expérience, y compris pendant l'application des ultrasons, les fluctuations de la température du milieu restent inférieures à $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

III.2.4. La stabilisation du pH

Lorsque l'on travaille avec un milieu liquide aqueux dont le pH élevé doit rester stable pendant l'expérience, il faut éviter la dissolution dans la solution aqueuse du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère.

Pour cela, le réacteur a été muni d'un couvercle et de l'argon y est introduit pour créer et maintenir au-dessus de la surface libre du liquide dans le réacteur, un ciel inerte d'argon qui empêche tout contact entre la suspension et l'atmosphère du laboratoire.

III.3. Acquisition et traitement des données

L'acquisition des données est pilotée par une carte électronique placée dans un micro-ordinateur PC 386.

Le logiciel d'acquisition que nous avons développé au laboratoire pour ce dispositif permet de régler l'ensemble des paramètres d'acquisition, de visualiser et d'enregistrer les résultats.

III.3.1. Paramètres d'acquisition

Les paramètres d'acquisition sont au nombre de quatre :

- * *Le temps d'intégration*, durée d'exposition de chaque photodiode de la barette à la lumière. Il est optimisé à la fois pour améliorer le rapport signal sur bruit et pour ne pas saturer les photodiodes. Pour notre dispositif, l'ordre de grandeur est de 5 millisecondes.
- * *Le nombre de cycles de mesure*. Pour améliorer le rapport signal sur bruit et s'affranchir des fluctuations de lumière provenant de la source lumineuse, chaque spectre de turbidité mesuré est en fait le résultat de la moyenne d'un certain nombre de cycles de mesure. Nous avons vérifié qu'une moyenne réalisée sur 20 cycles de mesure produisait un signal peu bruité. Ainsi, la durée totale d'acquisition d'un spectre exploitable est d'environ 3 secondes et demi ($5 \cdot 10^{-3} \text{ s} \times 20 \text{ cycles} \times 35 \text{ diodes}$).
- * *La fréquence d'acquisition pendant l'expérience*, intervalle de temps entre deux mesures de spectres exploitables. Compte tenu de la remarque ci-dessus, la fréquence d'acquisition est d'une mesure toutes les 5 secondes, ce qui permet de suivre la cinétique de phénomènes relativement rapides.
- * *La durée totale de l'expérience* qui avec la fréquence d'acquisition conditionne le nombre total de points expérimentaux enregistrés au cours de l'expérience. Il est ainsi possible de réaliser des expériences sur plusieurs jours.