

Nomenclature des principaux symboles

Lettres latines

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>Unité</i>
A_0	Amplitude onde acoustique	dB
A	Surface	m^2
A_p^{wet}	Surface mouillé de la particule	m^2
a_w	Coefficient d'activité du liquide	-
C_p	Chaleur spécifique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
c_0	Vitesse du son	$m.s^{-1}$
C_{sol}	Concentration solide	$mol.m^{-3}$
C_{eau}^{gaz}	Concentration d'eau dans le gaz	$mol.m^{-3}$
C_{eau}	Concentration d'eau	$mol.m^{-3}$
C_{sol}^{lim}	Concentration de solide limite de formation de croûte	$mol.m^{-3}$
C_{eau}^{surf}	Concentration d'eau à la surface du cœur	$mol.m^{-3}$
C_i	Concentration en ion i	$mol.L^{-1}$
C_g	Coefficient de trainée de la goutte	-
C_c	Taux de croûtage de la particule	%
C_n	Concentration en nombre	-
C_{ext}	Coefficient d'extinction	-
D	Diamètre	m
e	Charge de l'électron Excentricité	C -
F_s	Force acoustique	N
F_p	Poids de la goutte	N
F_m	Fraction massique de solide	%
F_v	Fraction volumique de solide	%
f	Fréquence	s^{-1}
F_I	Force ionique	$mol.L^{-1}$
$F_{capillaire}$	Forces capillaire	N
F_g	Force de trainée de la goutte	N
F_n	Fraction molaire	-
g	Accélération de la gravité	$m.s^{-2}$
G	Grandissement	-
h_T	Coefficient de transfert par convection (ou coefficient de convection thermique)	$W.m^{-2}.K^{-1}$

HR	Hygrométrie relative	%
i	Intensité lumineuse	cd
k_B	Constante de Boltzmann ($1.38064 \cdot 10^{-23}$)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K$
k_{gs}	Coefficient de transfert externe	$m \cdot s^{-1}$
k_{gs}^p	Coefficient de transfert externe dans les pores	$m \cdot s^{-1}$
k_{gs}^{global}	Coefficient de transfert externe global des pores (gaz interstitiel)	$m \cdot s^{-1}$
K	Taux d'évaporation Absorptivité	$m^2 \cdot s^{-1}$ m^{-1}
L_v	Chaleur latente	$J \cdot kg^{-1}$
L_c	Longueur caractéristique	m
\dot{m}	Flux massique de la vapeur quittant la surface de la goutte	$W \cdot m^{-2}$
m	Partie réelle de l'indice de réfraction Masse	- kg
m'	Partie imaginaire de l'indice de réfraction	-
M_w^{eau}	Masse moléculaire de l'eau	$kg \cdot mol^{-1}$
M_w^{sol}	Masse moléculaire du solide	$kg \cdot mol^{-1}$
M_w^{gaz}	Masse moléculaire du gaz	$kg \cdot mol^{-1}$
n	Vecteur normal	-
n_{sol}	Nombre de moles de solide	mol
n_{eau}	Nombre de moles d'eau liquide	mol
nr	Nombre de tranches radiales dans la particule	-
nr_{coeur}	Nombre de tranches radiales dans le cœur de la particule	-
n_{pcoeur}	Nombre de particules	-
N_A	Nombre d'Avogadro	-
P	Pression	Pa
P_{eau}^{sat}	Pression de vapeur saturant au-dessus du gel	Pa
p_{vap}^{libre}	Pression de vapeur saturante de l'eau libre	Pa
Q_{vap}	Débit volumique de vapeur	$m^3 \cdot s^{-1}$
R	Rayon Constante des gaz parfaits	m -
r	Coordonnées radiale	-
SPL	Sound Pressure Level	dB
S	Surface	m^2
T	Température	K
t	Temps	s
V_E	Vitesse d'évaporation	$m \cdot s^{-1}$

V	Volume	m^{-3}
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
Y	Fraction massique de solide	-
z_i	Charge des ions i	C

Lettres grecques

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>Unité</i>
α_g	Diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
α	Tension de surface ou superficielle	$N.m^{-1}$
α_{def}	Coefficient de déformation de la particule	-
α_{gs}	Coefficient qui ajuste le coefficient de transfert liquide-gaz	-
α_{dip}	Polarisabilité	$C^2.m^2.J^{-1}$
β	Taux d'évaporation	$m^2.s^{-1}$
γ	Coefficient adiabatique	-
\mathcal{D}	Coefficient binaire de diffusion	$m^2.s^{-1}$
Δ	Différence de deux grandeurs	-
δ	Epaisseur de la croûte	m
δ_{p-p}	Distance inter-particulaires	m
ε	Permittivité électrique	$C.V^{-1}.m^{-1}$
ε_X	Coefficient de Fresnel	-
ε_p^{moy}	Porosité moyenne	-
ε_{gaz}	Taux de rétention volumique du gaz	-
ε_{sol}	Taux de rétention volumique du solide	-
θ	Angle de diffusion	$^\circ$
κ	Courbure de la goutte Longueur de Debye	SI m^{-1}
λ_g	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ	Longueur d'onde	m
Λ_p	Libre parcours moyen	m
μ	Viscosité dynamique du gaz	$Pa.s$
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ξ	Rapport d'aspect de la goutte Potentiel zêta	m V
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
τ_c	Temps caractéristique	s

τ	Taux de transmission Tortuosité moyenne	- -
ϕ	Flux thermique d'évaporation	$W.m^{-2}$
ϕ_{cond}	Flux thermique de conduction	$W.m^{-2}$
Ψ	Potentiel électrique	V
ω	Pulsation	$rad.s^{-1}$

Nombres adimensionnels

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>
Bi	Nombre de Biot, représente le rapport entre les résistances au transfert thermique à l'intérieur et à la surface d'un corps.
B_M	Nombre de Spalding massique, représente le transfert de masse défini par rapport aux fractions massiques à la surface de la goutte dans le milieu ambiant
Bo	Nombre de Bond, représente le rapport entre les forces gravitationnelles et les effets de tension de surfaces.
B_T	Nombre de Spalding thermique, représente le rapport entre l'enthalpie disponible dans le gaz et la chaleur nécessaire à l'évaporation de la goutte
Le	Nombre de Lewis, représente le rapport entre la diffusivité de masse avec la diffusivité thermique.
Mg	Nombre de Marangoni, représente le rapport entre les forces de surface et les forces visqueuses
Nu	Nombre de Nusselt, représente le rapport entre le transfert thermique convectif et le transfert thermique conductif à travers une interface.
Pe	Nombre de Péclet, représente le rapport entre deux temps caractéristique : celui du transfert par convection et celui du transfert par conduction (ou par diffusion pour les transferts massiques).
Pr	Nombre de Prandtl, représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement ν (ou viscosité cinématique) et la diffusivité thermique.
Re	Nombre de Reynolds, représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses.
Sh	Nombre de Sherwood, représente le rapport entre le transfert total de masse et le transfert par diffusion.
Sc	Nombre de Schmidt, représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement ν (ou viscosité cinématique) et la diffusivité massique.

Indice/Exposant

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>
0	initial
<i>ac</i>	acoustic field
<i>crit</i>	critique
<i>croûte</i>	croûte
<i>e</i>	externe
<i>ext</i>	extinction
<i>f</i>	finale
<i>g</i>	goutte
<i>gaz</i>	gaz
<i>i</i>	interne ou initial
<i>liq</i>	liquide
<i>p</i>	particule
<i>ref</i>	référence
Ray	Rayleigh
<i>s</i>	solvant
<i>sat</i>	saturation
<i>sech</i>	séchage
<i>sol</i>	solide
<i>surf</i>	surface
<i>susp</i>	suspension
<i>s</i>	son
<i>T</i>	température
<i>t</i>	temps
<i>tot</i>	total
<i>v</i>	vaporisation
<i>vap</i>	vapeur
<i>wet</i>	mouillé
∞	condition éloignée (considérée à l'infinie)

Table des matières

Remerciements	5
Nomenclature des principaux symboles	7
Introduction	17
Chapitre 1 Eléments bibliographiques	23
1.1 Différents procédés industriels	24
1.2 Séchage par atomisation.....	24
1.2.1 Procédé générique	25
1.2.2 Pulvérisation	28
1.3 Caractéristiques des suspensions colloïdales étudiées	30
1.3.1 La boehmite, précurseur d'alumine	30
1.3.2 Silice colloïdale.....	33
1.4 Eléments sur la stabilité des suspensions	34
1.4.1 Force de Van der Waals et double couche électrique (modèle DLVO)	34
1.4.2 Potentiel zêta et stabilisation.....	38
1.4.3 Autres forces (hydrodynamique, liaison hydrogène, ...).....	39
1.4.4 Mouvement Brownien	40
1.5 Etudes expérimentales sur le séchage de gouttes de suspensions colloïdales	40
1.5.1 Gouttes sur un substrat.....	40
1.5.2 Gouttes confinées.....	45
1.5.3 Séchage par atomisation	46
1.5.4 Gouttes en lévitation acoustique	48
1.6 Les modèles de séchage.....	49
1.6.1 Modèle quasi-stationnaire et radial d'évaporation d'un fluide (loi en D^2).....	49
1.6.2 Modèles d'évaporation de fluides complexes	52
1.7 Conclusion.....	54
Chapitre 2 Modèle numérique de séchage d'une goutte de fluide complexe	57
2.1 Introduction	57
2.2 Cœur rétrécissant et formation de la première croûte	59
2.3 Séchage de la croûte.....	64
2.4 Réduction du cœur et épaissement de la croûte.....	66
2.5 Isothermicité de la particule	68
2.6 Etude de sensibilité dans le cas de l'eau	69
2.7 Modélisation de la déformation mécanique	70
2.7.1 Description de la géométrie du tore.....	70
2.7.2 Calcul du volume du tore.....	72
2.7.3 Modèle de déformation	74
2.8 Résultats numériques du séchage d'une goutte de silice colloïdale	76
2.9 Conclusion.....	78
Chapitre 3 Description des techniques expérimentales et diagnostics	81
3.1 Lévitation acoustique.....	81
3.1.1 Principe d'un lévitateur acoustique : bilan simplifié des forces.....	82
3.1.2 Ecoulements internes et externes induits par le champ acoustique	87
3.1.3 Advection des tourbillons externes par un jet gazeux	89

3.1.4 Modes propres d'oscillations de la goutte	91
3.1.5 Conclusion.....	94
3.2 Chambre d'évaporation.....	94
3.2.1 Description générale.....	94
3.2.2 Banc de régulation des fluides et contrôle des températures	96
3.2.3 Convergers-rélecteurs acoustiques	99
3.2.4 Gestion informatique de la boucle fluide	107
3.3 Instrumentations optiques	108
3.3.1 Technique PIV : dynamique de la phase gazeuse	110
3.3.2 Imagerie ombroscopique : morphologie de la goutte.....	111
3.3.3 Imagerie surfacique : tests sur l'état de surface de la goutte	112
3.3.4 Diffractométrie arc-en-ciel : diamètres et composition de la goutte.....	113
3.3.5 Logiciel de post-traitement des données ombroscopiques et arc-en-ciel.....	114
3.4 Analyses post-mortem des grains finaux.....	115
3.5 Conclusion.....	116
Chapitre 4 Diagnostics optiques particuliers : principes, modèles de diffusion et d'inversion	117
4.1 Imagerie	118
4.1.1 Modélisation simplifiée de la formation d'une image en transmission	118
4.1.2 Méthode numérique d'analyse des images ombroscopiques.....	121
4.1.3 Imagerie avec éclairage diffus ou coaxial	123
4.2 Diffractométrie arc-en-ciel classique : particules sphériques et homogènes	124
4.2.1 Le phénomène d'arc-en-ciel sur goutte sphérique et homogène	124
4.2.2 Principe et état de l'art de la technique de diffractométrie arc-en-ciel.....	132
4.3 Diffractométrie arc-en-ciel : particules sphériques non homogènes.....	135
4.3.1 Approche par les milieux effectifs.....	135
4.3.2 Autres approches.....	145
4.4 Diffractométrie arc-en-ciel : particules non-sphériques.....	145
4.4.1 Modèle de Moebius et tracé de rayon basique	146
4.4.2 Modèle d'optique géométrique avancé et inversion	147
4.5 Conclusion.....	158
Chapitre 5 Séchage d'une goutte de suspension colloïdale : étude expérimentale et comparaisons numériques.....	161
5.1 Résultats expérimentaux sur le séchage.....	162
5.1.1 Méthodes de correction des effets acoustiques	162
5.1.2 Etude sans jet gazeux	163
5.1.3 Etude avec jet gazeux.....	172
5.2 Estimations des paramètres nécessaires au modèle de séchage.....	186
5.2.1 Détermination du taux de transfert liquide-gaz.....	186
5.2.2 Détermination du taux de déformation.....	188
5.2.3 Détermination du taux de croûtage des suspensions.....	190
5.3 Exemples de prédictions du modèle de séchage	197
5.3.1 Taux d'évaporation	197
5.3.2 Temps de croûtage	201
5.3.3 Porosité des grains.....	201
5.3.4 Profils internes de concentration	202
5.4 Conclusion.....	203

Conclusions générales et perspectives	207
Annexe 1 : Calcul du temps de thermalisation	213
Annexe 2 : Taux d'évaporation de l'eau pure et méthode de correction des effets acoustiques	217
Bibliographie.....	223
Résumé et mots clefs.....	237
Abstract and keywords.....	238

Introduction

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire IUSTI, unité mixte n°7343 du CNRS et d'Aix-Marseille Université, et la direction Conception Modélisation Procédés de l'IFP Energies Nouvelles (IFPEN) du site de Solaize. Ils portent sur l'étude du séchage de gouttes de suspensions colloïdales. L'objectif est de mieux appréhender les phénomènes gouvernant le séchage mais aussi de développer un modèle microphysique nécessaire à l'optimisation d'un procédé industriel d'atomisation employé pour la production de poudres de boehmite (précurseur d'alumine) utilisées pour la catalyse. Le procédé de séchage par atomisation est très répandu dans de nombreuses industries (biotechnologies, chimie, agro-alimentaire...) [1, 2, 3, 4, 5]. En 2000, on comptait ainsi plus de 20 000 tours de séchage par atomisation en usage dans le monde avec, certes, des capacités volumiques très variables (séchoirs de quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres de haut). Le procédé consiste, essentiellement, à pulvériser sous forme de gouttelettes une suspension dans un flux d'air chaud (voir la Figure 2 dans le chapitre 1). La dimension initiale des gouttelettes est de l'ordre d'une centaine de microns alors que la suspension est chargée en particules solides nano à micrométriques (suivant l'application).

Les propriétés des grains formés, comme leur forme, densité, surface spécifique ou teneur résiduelle en solvant, dépendent de la technologie d'atomisation, des conditions opératoires du séchoir et, bien évidemment, des propriétés physico-chimiques de la suspension, de la concentration, morphologie et granulométrie des particules que l'on souhaite agglomérer de façon contrôlée. Tous ces paramètres et conditions font que la variabilité des propriétés des grains peut être très importante. Leur forme peut notamment varier de manière importante, en passant de la sphère pleine ou creuse, à une forme torique (en *donuts*). Il en est de même pour leur résistance mécanique par exemple, ce qui n'est pas sans poser de problèmes pour la manutention et les procédés de mise en forme.

D'un point de vue académique, ce procédé de séchage par atomisation apparaît extrêmement complexe, de par la multiplicité des phénomènes et étapes mis en jeu (physico-chimie, atomisation, turbulence, transferts de chaleur et de masse...) mais aussi des échelles spatiales et temporelles (de la tour de séchage décamétrique à celles des nanopores, ou du temps caractéristique du mouvement Brownien des nanoparticules, au temps de transport des gouttes dans le séchoir). Aussi, on ne s'étonnera pas du fait que le développement des unités de séchage actuellement en production s'est largement appuyé sur le développement de pilotes industriels. Le problème est qu'à partir de l'analyse du produit final, il est souvent très difficile de comprendre les mécanismes physiques fondamentaux ou, de manière plus pragmatique, de corrélérer les propriétés du produit final aux paramètres opératoires du procédé [1, 2]. Que ce soit sur un pilote industriel ou une installation industrielle, cette

approche empirique, coûteuse en temps et financièrement, n'est plus d'actualité et serait de plus hasardeuse dans la mesure. D'un autre côté, la modélisation complète du procédé avec une approche du type calcul de dynamique des fluides (CFD) semble extrêmement coûteuse. Elle requiert par ailleurs une compréhension fine des phénomènes et donc, dans l'état actuel de nos connaissances, des expériences analytiques complémentaires.

Pour ce faire, trois approches sont suivies dans la littérature. Premièrement, par l'étude du séchage d'une faible quantité de suspension dans un milieu confiné et contrôlé du type capillaire, cylindrique, carré, plan/plan... La dynamique du séchage peut ainsi être étudiée en temps réel et avec précision à l'aide d'outils de laboratoire classiques (microscope optique, balance de pesée, thermocouples, ...). Cette approche ne rend bien évidemment pas compte des effets aérodynamiques du procédé de séchage par atomisation. De plus, elle introduit des phénomènes aux interfaces (lignes triples gaz/liquide/solide et recirculation de type Marangoni par exemple, voir dans le chapitre 1 le paragraphe 1.5.1) qui modifient, de manière non-pertinente pour notre problématique, la morphologie et la cinétique de séchage du gel formé [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Dans le second type d'approches, le procédé est ramené à l'étude du séchage de gouttes posées sur un support généralement hydrophobe. En multipliant le nombre de gouttes sur le même support, on peut par exemple étudier les effets d'interaction des nuages de vapeur. Cette approche partage plus ou moins les mêmes avantages et limites que la première, même si la morphologie des gouttes est plus réaliste [5]. La troisième approche consiste à léviter une goutte unique. Parmi les différentes méthodes de lévitation (acoustique, hydrodynamique, électrostatique, magnétique, optique) [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], la lévitation acoustique est la seule à permettre de piéger, de manière stable, dans une atmosphère gazeuse des gouttes de plusieurs centaines de micromètres dont le matériau ne possède aucune propriété particulière (diélectriques ou magnétiques par exemple). C'est cette approche que nous avons choisi de développer dans ce travail. Elle permet, en effet, de contrôler les conditions d'évaporation (composition, température, hygrométrie et la vitesse relative du gaz environnant), même si, comme nous le verrons, certains effets du champ acoustique peuvent s'avérer très gênants (déformation moyenne, tourbillons acoustiques, ...). Elle permet par ailleurs de mettre en œuvre différents diagnostics optiques de laboratoire, de manière *in situ* et en temps réel, qui sont également au cœur de ce travail de thèse.

Les diagnostics optiques sont fréquemment utilisés pour le suivi des phénomènes d'évaporation en raison de leur caractère non-intrusif, rapidité, précision, ... Dans le cas de l'évaporation de gouttes, la méthode la plus utilisée pour caractériser leur diamètre est l'imagerie « ombroscopique » (appelée aussi imagerie en transmission ou *shadowgraphy* en anglais) [15, 16]. Cette méthode, simple d'utilisation et relativement robuste, est la seule à permettre une caractérisation *in situ* de la morphologie de gouttes ou grains de forme complexes. En revanche, elle ne restitue aucune information sur leur état de surface ou

structure interne. Elle est par ailleurs limitée à des objets de grande taille par rapport à la longueur d'onde et par une faible profondeur de champ pour de forts grandissements. L'imagerie infrarouge est également fréquemment envisagée pour étudier les phénomènes d'évaporation [9, 10], mais sans modèle d'inversion *ad hoc*, elle ne permet pas une détermination quantitative de la température de surface (et *a fortiori* la structure interne) d'une particule même parfaitement sphérique. En fait, pour sonder sans contact la structure interne d'une goutte, il convient de détecter et d'analyser des ondes électromagnétiques qui la pénètrent en profondeur, c'est-à-dire des rayons lumineux réfractés par celle-ci. C'est pour cette raison que, dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une technique de diffusion basée sur l'arc-en-ciel [7, 8]. Dans la littérature [17, 18, 19, 20], cette dernière a été largement employée pour étudier la dynamique d'évaporation d'une goutte de fluide pur. Un des challenges de ce travail de thèse, a donc été d'étendre le principe de cette technique aux gouttes sphéroïdales et aux gouttes composées d'une suspension. Après cette brève introduction des motivations et points clés de ce travail, ce manuscrit compte cinq chapitres, une conclusion générale avec perspectives et différentes annexes.

Le **chapitre 1** présente un état de l'art succinct sur différents aspects et notions du procédé de séchage par atomisation : la boehmite en tant que support de catalyseur, les conditions de stabilités des suspensions, différents résultats expérimentaux disponibles dans la littérature sur le séchage, puis deux types de modèles d'évaporation de fluides (purs ou complexes).

Le **chapitre 2** détaille le modèle de séchage développé pour rendre compte des premières phases de l'évaporation de suspensions colloïdales mais aussi des phases plus avancées, avec formation d'une croûte et séchage complet du grain jusqu'à une éventuelle déformation de ce dernier. Ce modèle utilise certaines corrélations de la littérature et certains *à priori* (sur le taux de transfert gaz-solide et le seuil de croûtage) dont la validité doit être testée expérimentalement.

Le **chapitre 3** décrit les caractéristiques techniques et paramètres de l'expérience développée. Elle est construite autour d'un système de lévitation acoustique. La méthode de lévitation y est donc présentée, mais aussi la chambre d'évaporation et son dispositif de régulation /contrôle, de même que l'instrumentation optique mise au point.

Le **chapitre 4** présente les principaux modèles de diffusion de la lumière et techniques d'inversions développés durant cette thèse pour interpréter les signaux optiques (arcs-en-ciel et images ombroscopiques), avec les validations numériques et expérimentales correspondantes.

Le **chapitre 5** compare et discute les résultats expérimentaux et numériques obtenus sur le séchage proprement dit.

La **conclusion générale** dresse une synthèse des travaux accomplis et résultats obtenus, avec différentes perspectives de ce travail de thèse de doctorat.

En fin de manuscrit sont placés les annexes, la bibliographie, les **résumés** et les **mots clefs** (en français et en anglais).

Chapitre 1

Eléments bibliographiques

Ce chapitre présente des éléments bibliographiques sur différents aspects et notions nécessaires à ces travaux de thèse sur le séchage par atomisation de suspensions colloïdales de boehmite. Certains de ces éléments ont fait l'objet d'un rapport détaillé auquel le lecteur pourra se rapporter [21]. La première partie de ce chapitre est consacrée aux techniques industrielles de séchage avec un focus sur les techniques d'atomisation. Une deuxième partie consiste à discuter des caractéristiques des suspensions colloïdales étudiées dans ce travail et à rappeler les phénomènes et critères de stabilité sur lesquels l'opérateur peut agir pour contrôler certaines opérations du séchage. Ensuite, les principaux résultats expérimentaux obtenus dans la littérature sur le séchage de gouttes colloïdales (essentiellement déposées sur un substrat) sont passés en revue de manière succincte. Ceci, de façon à dégager une phénoménologie qui nous guidera dans toute la suite de ce travail. Les principales étapes et hypothèses de modèles d'évaporation de fluides purs et complexes sont ensuite détaillées et commentées. Le modèle d'évaporation de fluide pur est détaillé en tant que cas limite (concentration nulle en nanoparticule ou nano fluide équivalent), mais aussi parce qu'il est utilisé comme référence dans notre travail et notamment pour corriger des effets acoustiques

lorsqu'il n'y a pas de convection forcée. Ce chapitre s'achève par une conclusion synthétisant nos motivations quant au choix de la lévitation acoustique, des suspensions modèles et de la nécessité de développer notre propre modèle numérique d'évaporation.

1.1 Différents procédés industriels

Les technologies et procédés de séchage peuvent différer de manière notable en fonction de la forme du produit injecté (suspension liquide, poudre cohésive ou granulaire, ...) et celle du produit final souhaité (particules fines, fonctionnalisées, ...) [22], voir la Figure 1. Pour aider les industriels à effectuer une première évaluation précise du procédé à mettre en œuvre, de la capacité nécessaire et de son coût, on peut se référer aux retours d'expériences et aux règles de dimensionnement décrits dans la littérature [22]. Les types de sècheurs les plus largement utilisés (lits fluidisés, convoyeurs, ...) reposent sur les trois grands modes de transferts thermiques que sont la convection, la conduction et le rayonnement, avec une prédominance pour la convection et le mode continu. Le mode de chauffage direct est le plus couramment utilisé puisque beaucoup plus efficace qu'un mode indirect. En effet, avec le chauffage direct il n'y a aucune perte thermique de sorte que toute l'énergie de chauffage est disponible pour le processus de séchage. Cependant, ce mode n'est pas toujours possible, notamment lorsqu'il y a un risque de contamination du produit final.

		FEED TYPE						
		Solution	Thixotrop	Dilatent	Cohesive	Friable	Granules	Powder
POWDER TYPE	Fine	Spray		Spin Flash			Flash	
	Freeflow	Spray or SBD		Band				
	Dustless							
	Granular	Spray Bed		Spin Flash Fluid Bed Agglom			Fluid Bed	
	Wettable							
	Agglom	Tray		Band			Granulation	
	Coated							
	Lump							

Figure 1 : Guide de sélection du mode séchage en fonction de la forme du produit injecté et celle du produit final souhaité [22].

1.2 Séchage par atomisation

Pour la production en continu d'une poudre fine à partir de suspensions colloïdales, le procédé le plus utilisé et le plus performant est le séchage par atomisation (*spraydrying* en anglais), voir la Figure 2. L'atomisation permet de retirer l'eau ou d'autres volatiles de matériaux pâteux, ou bien de sécher des solutions ou des suspensions liquides [1, 2, 3, 4, 5]. Les paramètres qui influent sur la pulvérisation sont les caractéristiques du fluide (masse

volumique, viscosité, tension de surface), les propriétés de la buse (angle de spray, forme de spray, taille de l'orifice) et les paramètres opératoires (pression et débit du fluide, température).

1.2.1 Procédé générique

Le séchage par pulvérisation est un processus continu qui se fait en une seule étape. Une fois produites par le système d'atomisation, les gouttes sont séchées par mise en contact avec de l'air chaud à une hygrométrie relative bien définie. La capacité d'une unité de séchage peut varier de quelques kilogrammes à plus de 50 tonnes par heure. Le processus complet peut être résumé ainsi :

- le liquide d'alimentation est pompé depuis le réservoir et dirigé vers le dispositif de pulvérisation (disque rotatif, buse sous pression, buse pneumatique, voire buse ultrasonique) ;
- l'air de séchage est conduit depuis l'atmosphère à travers un ventilateur, un réchauffeur puis un distributeur ;
- les gouttes sont mises en contact avec l'air chaud dans la chambre de séchage ; une partie des grains séchés est entraînée par l'air et dirigée vers le cyclone ;
- la séparation est ensuite effectuée au niveau du cyclone.

Il ressort clairement de la littérature que le choix du système d'atomisation est crucial dans une opération unitaire de séchage et qu'il doit être sélectionné avec la plus grande attention. En pratique, selon la nature du produit à sécher et le produit final recherché, les industriels s'orientent vers une technique plutôt qu'une autre (voir à ce propos la Figure 1 et le Tableau 1) [22].

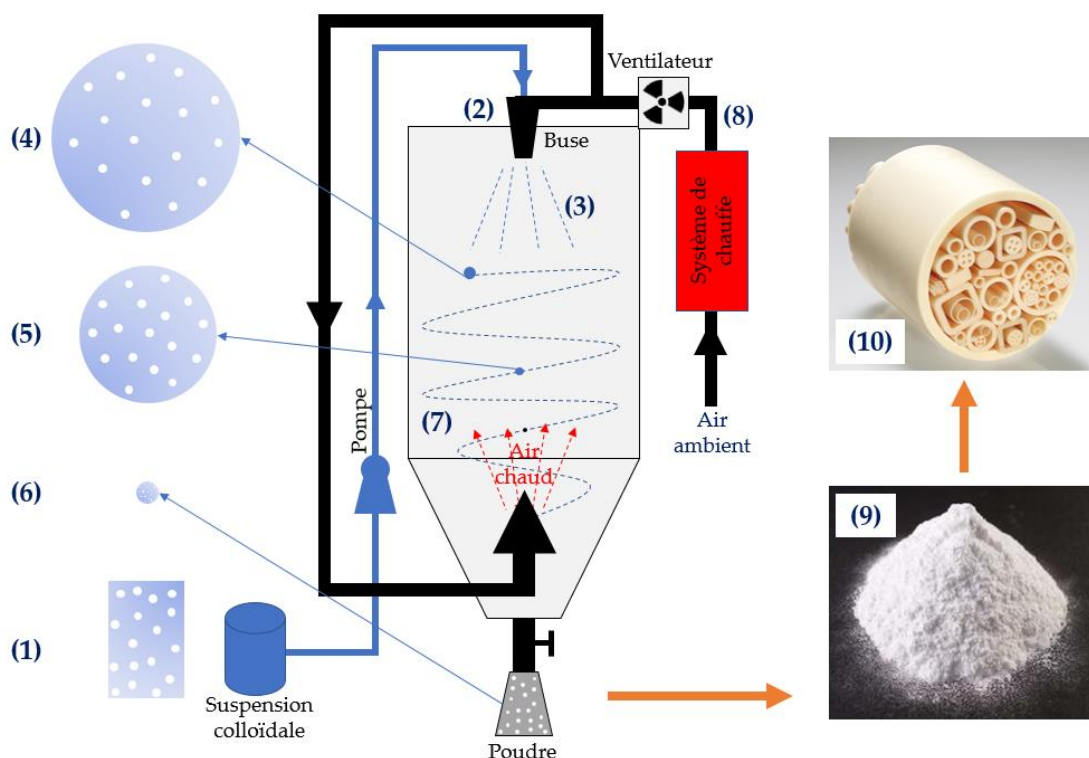


Figure 2 : Schéma de principe du procédé de séchage par atomisation de suspensions colloïdales de boehmite pour la production de poudres pour la catalyse. (1) suspension, (2) système d'atomisation, (3) séchoir ; zoom sur les étapes clés du séchage d'une (4) goutte colloïdale, (5) goutte de gel et (6) grain sec, (7) air chaud, (8) cyclone et autres systèmes de filtration ; (9) poudre et (10) exemples de composants produits par malaxo-extrusion de la poudre produite.

Type de fluide	Type de sécheur
Suspension liquide	Tambour Atomisation par buse
Pâte/boue	Atomisation par buse Tambour Pâles/vis
Particules	Atomisation centrifuge Flash Lit fluidisé
Film continu (papier, textile, ...)	Par contact multicylindres Par impact (jet d'air)

Tableau 1 : Résumé des choix de technologies de séchage selon le type de fluide à sécher [23].

Dans le cas des fluides et particules, essentiellement deux grands types de systèmes d'atomisation sont utilisés : les dispositifs centrifuges de type moulins tournants et les buses sous pression mono ou bi-fluides (voir le paragraphe 1.2.2 pour plus de détails). A noter que d'autres dispositifs, comme les atomiseurs ultrasoniques et électrostatiques, sont employés pour des applications nécessitant de petites quantités de produits de faible poly-dispersion (atomiseurs électrostatiques) ou très fins (atomiseurs ultrasoniques). Le Tableau 2 dresse un

inventaire non exhaustif des principaux avantages et inconvénients des techniques les plus employées [23]. L'implantation dans la chambre d'atomisation du dispositif de pulvérisation est tout aussi cruciale que son choix. En effet, l'hydro (ou l'aéro-) dynamique impacte fortement le processus d'atomisation (pulvérisation), la dispersion des gouttes, et *in fine*, modifie de manière critique la qualité du produit sec obtenu. Quelques caractéristiques des trois grands types d'écoulements rencontrés (co-courants, contre-courants et courants mixtes) sont listées dans le Tableau 3.

<i>Techniques</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Système centrifuge	Débit élevé Flexibilité de la capacité Adapté aux fluides abrasifs Faible tendance au bouchage Contrôle de la taille des particules via la vitesse de rotation	Consommation énergétique plus élevée qu'avec une buse sous pression Coût plus élevé Nécessite une large chambre de séchage en raison de la pulvérisation radiale
Buse sous pression	Simple, compact et peu onéreux Pas de mobile tournant Faible consommation d'énergie	Petite capacité (mais adaptable à la grande capacité avec le module de buses ou en multipliant les buses) Forte tendance au bouchage L'érosion peut modifier les caractéristiques du spray

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des buses et atomiseurs centrifuges [23].

<i>Type d'écoulement</i>	<i>Caractéristiques</i>
Co-courant	Produits basse température
Contre-courant	Produits qui résistent aux températures élevées, particules grossières, poudres haute densité
Courant mixte	Spray grossier dans de petites chambres d'atomisation, produit peu ou pas sensibles à la température Poudres agglomérées

Tableau 3 : Disposition du système de pulvérisation dans le sécheur [23].

Les grains obtenus, et donc les gels formés, sont sensibles aux températures élevées, abrasifs (présence des particules solides agglomérées) et de viscosité variable selon la densité du précipité. D'une manière générale, les spécifications recherchées après atomisation sont une poudre dense et peu fragile (les structures de particules présentant une croûte de surface avec des fines particules ne sont pas recommandées). Une configuration à co-courant et des buses pneumatiques sous pression semblent offrir les meilleurs résultats [23]. Pour des suspensions plus concentrées, les systèmes d'atomisation par dispositif centrifuge pourront être plus appropriés, à condition de contrôler la densité et la formation des particules fines (« les fines » dans le jargon technique). Parmi les nombreux autres facteurs à prendre en compte pour

dimensionner un séchoir, il faut tenir compte de la sensibilité des matériaux aux changements de température mais aussi minimiser la tortuosité des trajectoires des gouttes. Dans ce dernier cas, le but est de minimiser les collisions goutte-goutte et goutte-paroi (qui modifient la granulométrie finale et engendrent des dépôts qui perturbent le fonctionnement du séchoir à moyen terme).

Le design d'un atomiseur est réalisé en fixant un certain nombre de paramètres (débit de production de solide, température de l'air de séchage ...), puis en choisissant le système de pulvérisation, en fixant les conditions opératoires et les besoins énergétiques de l'opération, en dimensionnant la chambre de séchage (pour obtenir le produit désiré en termes de granulométrie, densité, homogénéité, régularité de forme ...). Le volume de l'installation et le régime de fonctionnement choisis doivent être en adéquation avec des facteurs qui influencent la cinétique de séchage : la nature des produits à sécher, l'importance de l'eau présente dans les produits et la granulométrie des gouttelettes produites lors de la pulvérisation. L'équilibre thermodynamique du système étudié doit permettre le changement de phase de l'eau présente dans le fluide pulvérisé. Il dépend notamment des débits fluides (mélange liquide à sécher, gaz de séchage).

En pratique, compte tenu de l'ampleur et de la complexité de ce procédé, un grand nombre de corrélations ont été développées pour aider l'ingénieur à établir un premier dimensionnement. Ce dernier est ensuite affiné en s'aidant d'essais expérimentaux et éventuellement de calculs CFD.

1.2.2 Pulvérisation

Il existe différents systèmes de pulvérisation. Les systèmes principalement utilisés sont la roue d'atomisation et les buses d'atomisation pneumatiques [24].

Dans le cas des *roues d'atomisation*, très utilisées dans l'industrie (voir la Figure 3), le filament produit par chaque orifice représente une étape intermédiaire entre l'orifice et les gouttes formées. Son atomisation est principalement contrôlée par : (i) les forces de cohésion qui sont liées à la tension superficielle et aux interactions entre les molécules du liquide et les suspensions solides au sein de la goutte, (ii) les forces de rupture qui se résument principalement à des forces gravitationnelles et des forces aérodynamiques (dues à la vitesse de glissement entre le filament et l'air qui l'entoure) en régime laminaire ou turbulent. Mais dans le cas d'une vitesse du fluide importante à l'intérieur de la buse, le phénomène de cavitation peut apparaître. Une vitesse élevée provoque une baisse conséquente de la pression statique qui entraîne la formation de poches de vapeur susceptibles d'exploser et ainsi de contribuer à la pulvérisation. Ces effets sont généralement renforcés par l'utilisation d'orifices divergents et, à l'inverse, atténués dans le cas d'orifices convergents. A noter qu'en faisant

varier la vitesse de rotation des roues d'atomisation, on peut ajuster (dans une certaine mesure) la granulométrie des gouttes [24] .

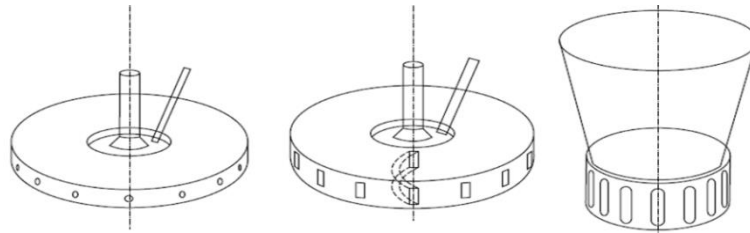


Figure 3 : Différents type de roue d'atomisation [24].

Les buses d'atomisation pneumatiques sont aussi connues sous le nom de buses bi-fluides (liquide et air), voir la Figure 4 et la Figure 5. Il s'agit de buses alimentées en liquide (et gaz dans certains cas) sous pression, par gravité ou par siphonage. L'air et le liquide peuvent être mélangés au niveau externe ou interne pour produire un jet complètement atomisé. Ces buses sont très flexibles puisqu'elles permettent de produire différentes tailles de particules en faisant varier le ratio flux d'air-flux liquide. Elles consomment moins d'énergie que les buses rotatives. Elles présentent néanmoins quelques limites dont une difficulté à travailler avec des suspensions denses et une forte sensibilité (détérioration) à l'abrasion.

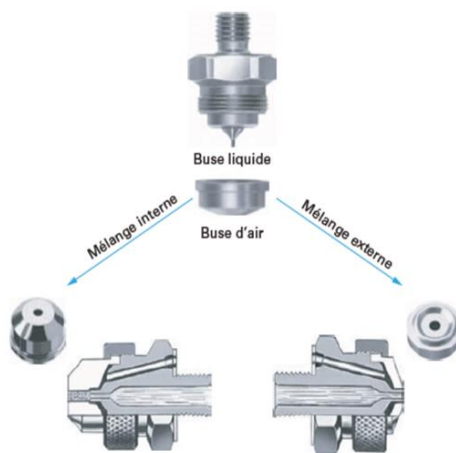
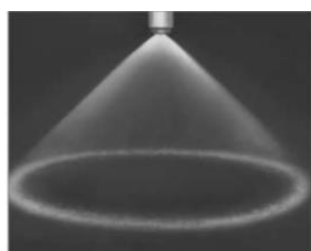
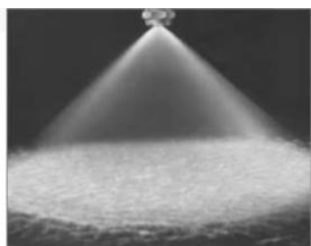


Figure 4 : Buses d'atomisation pneumatiques (de la compagnie Spraying System Co) [25].

Dans le cas particulier des buses hydrauliques, différents types de buses existent selon le type de jet souhaité : (a) cône creux, (b) cône plein, ... Avec ces buses, on observe une forte variabilité du comportement des gouttes et de la forme globale du spray en fonction de la pression d'injection (voir à ce sujet la Figure 6 tirée de Durdina *et al.* [26]).

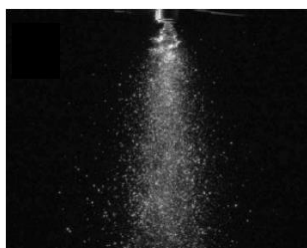


(a)

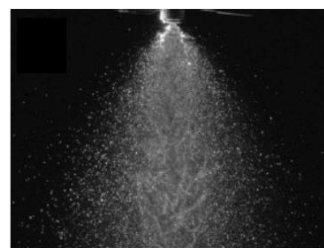


(b)

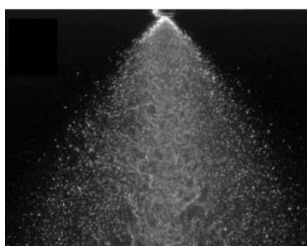
Figure 5 : Photographies de jets (a) cône creux et (b) cône plein produits par une buse hydraulique.



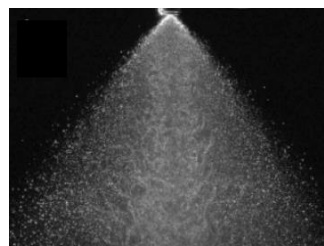
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 6 : Effet de la pression d'injection sur le cône de pulvérisation : (a) $P=150$ kPa, (b) $P=340$ kPa, (c) $P=690$ kPa, (d) $P=1$ MPa.

1.3 Caractéristiques des suspensions colloïdales étudiées

1.3.1 La boehmite, précurseur d'alumine

Le raffinage pétrolier consiste à transformer les différents bruts afin de produire une diversité de composés commercialisables. Certaines unités de transformation utilisent des catalyseurs pour « activer » certaines réactions en phase liquide ou gaz. Les catalyseurs hétérogènes sont très employés parce qu'ils peuvent être plus facilement régénérés à la fin du cycle. Ils sont constitués d'une phase active dispersée sur un support, comme schématisé sur la Figure 7. La phase active est généralement un métal sous forme divisée. Cette phase, dispersée par imprégnation sur un support poreux, permet de maximiser la surface spécifique (par unité de masse) du catalyseur.

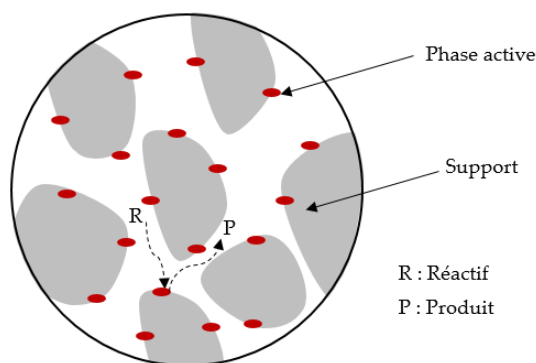


Figure 7 : Schéma représentant un catalyseur hétérogène avec le support et la phase active.

Deux inconvénients majeurs de la catalyse hétérogène sont la limitation des transferts de matière (diffusion des réactifs et des produits entre le support et la phase fluide) et des transferts de thermiques (cas des réactions exothermiques). Ces limitations peuvent affecter l'activité et la sélectivité du catalyseur, ainsi que sa stabilité, sa surface spécifique (volume et diamètre poreux) et diminuer ainsi considérablement les performances globales.

Dans les procédés de raffinage, l'alumine est le support catalytique le plus utilisé. Il s'agit d'une céramique présentant une bonne stabilité thermique [27], une gamme de surfaces spécifiques relativement large [28, 29], une acidité modérée [30] et un caractère amphotère (peut jouer le rôle d'acide ou de base) [31], et de plus, c'est un matériau relativement bon marché. L'alumine est obtenue après calcination d'hydroxydes d'aluminium. Il en existe différents types avec des structures cristallographiques différentes, voir la Figure 8 (a).

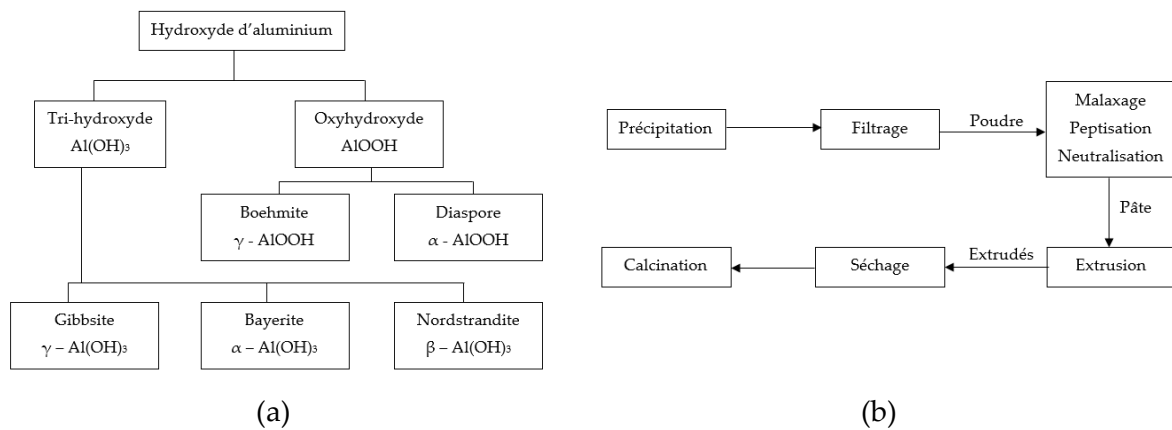


Figure 8 : (a) Les différents types d'hydroxydes d'aluminium, (b) chaîne de préparation de supports catalytiques [32].

L'obtention d'alumine γ nécessite plusieurs étapes avant l'obtention du support catalytique. La première étape consiste en la synthèse de la boehmite. La boehmite peut être synthétisée par voie sol gel, c'est-à-dire par hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium. Comme les réactifs coûtent très cher, la synthèse par précipitation de sels inorganiques est préférée industriellement. Un schéma de la chaîne de fabrication de supports catalytiques est présenté sur la Figure 8 (b). À la fin de la synthèse, la suspension est filtrée, lavée, et le gel (appelé « gâteau » dans le jargon technique) est séché. La poudre obtenue est ensuite broyée, puis mise en forme par malaxage et extrusion. Le malaxage consiste à mélanger la poudre avec des additifs de façon à obtenir une pâte dont les propriétés rhéologiques sont optimisées pour l'étape d'extrusion. Les additifs permettent également l'amélioration des propriétés mécaniques des extrudés et l'augmentation de la porosité du produit final. Le malaxage est en fait réalisé en deux étapes. Dans un premier temps, un malaxage acide est réalisé pour disperser la poudre et donc séparer les particules entre-elles. Les particules sont ensuite

réarrangées lors d'un malaxage basique par floculation (neutralisation des charges de surface), qui a pour effet d'améliorer la cohésion du support et donc les propriétés mécaniques du produit final. Pour l'extrusion, le choix de la filière guide la géométrie de l'extrudé. Les extrudés sont ensuite séchés et calcinés. Le changement de phase de la boehmite en alumine γ a lieu pendant l'étape de calcination, à une température de l'ordre de 400 à 600°C. La transformation de la boehmite en alumine γ est topotactique, c'est-à-dire que les propriétés morphologiques de la boehmite sont largement conservées lors du changement de phase [33, 34, 35].

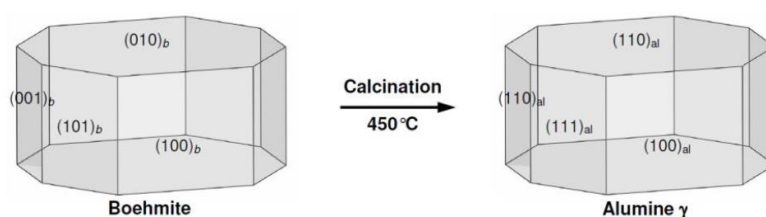


Figure 9 : Topotacticité de la transformation boehmite/alumine γ [35].

Les performances des supports catalytiques dépendent également de l'étape de séchage par atomisation, ce qui explique, comme nous l'avons déjà évoqué dans l'introduction de ce manuscrit, l'importance industrielle de ce travail de thèse. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes concentrés sur la boehmite Pural SB3. La Figure 10 montre un cliché obtenu par microscopie électronique en transmission (MET) de ces particules de boehmite qui ont été fortement dispersées (dilutions) pour le besoin. Les nanoparticules qui composent la boehmite Pural SB3 sont des plaquettes agrégées (et donc d'une grande complexité morphologique) dont le diamètre moyen est de l'ordre de 60 nm.

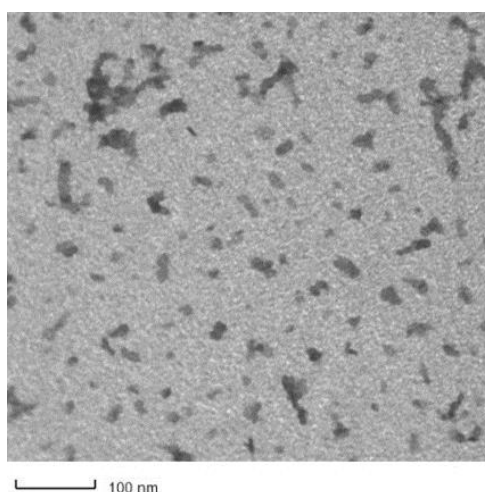


Figure 10 : Cliché MET de particules de boehmite plural SB3.

1.3.2 Silice colloïdale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également étudié le séchage de suspensions « modèle » de silice appelées Klebosol 30R12/25/50 [36]. Il s'agit de suspensions stables de billes sphériques de silice amorphe (*slurries* en anglais) qui sont utilisées dans l'industrie électronique pour le polissage des *wafers* de silicium. Elles sont également très utilisées comme suspensions modèles par la communauté scientifique [7, 37, 38, 39] du fait de leur composition assez bien connue, de leur forme simple, de leur stabilité, et parce qu'elles sont faciles à manipuler (faiblement alcalines) et très peu coûteuses. La référence 30R50 signifie que la concentration en silice est précisément de 30% en masse et que leur rayon moyen est de l'ordre de $R=50$ nm. Ces suspensions mères sont d'un blanc laiteux pour des particules de diamètre 100 nm et d'un blanc translucide pour des particules de diamètre 25 nm. Ce rayon n'est en fait qu'une indication très grossière obtenue en estimant la surface spécifique des particules (qui est d'environ de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) et d'un temps de formation. On peut noter qu'une même référence de Klebosol peut recouvrir des échantillons dont la granulométrie varie énormément d'une année sur l'autre. Le pH annoncé par le fabricant se situe entre 8 et 10 à 20°C , pour une densité de la suspension comprise entre 1.19 et 1.21g.cm^{-3} à cette même température. La suspension est stabilisée par l'ajout en quantité optimale de la base Na_2O (inférieur à 0.2%). Le point isoélectrique de la silice pure, c'est-à-dire le point pour lequel le potentiel zêta est nul (voir plus loin), se situe pour un pH compris entre 2 et 3. En fait, la suspension de silice est encore stable à ce pH car les particules de silice forment des liaisons hydrogène avec l'eau. Au-dessus d'un $\text{pH}=8$, une concentration suffisante de charges ioniques se développe à la surface des nanoparticules pour entraîner une répulsion mutuelle dont la portée est assez importante ce qui confère une certaine stabilité à la suspension. Pour les autres pH, la suspension est plus instable et l'aggrégation peut être rapide. Liu [38] et Schwarz [37] ont mesuré l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une suspension, respectivement, de silice K30R50 diluée, avec une fraction volumique $F_v = 0.15\%$ et d'une suspension de silice dont le diamètre moyen des nanoparticules vaut 140 nm et $F_v = 5\%$. La Figure 12 montre des différences assez importantes dont l'origine n'est pas très claire. Néanmoins, on retrouve bien que le point isoélectrique est obtenu pour $\text{pH} \approx 2-3$ et que le potentiel zêta est très électronégatif pour des pH légèrement alcalins (-30 à -60 mV pour $\text{pH}=8-10$)

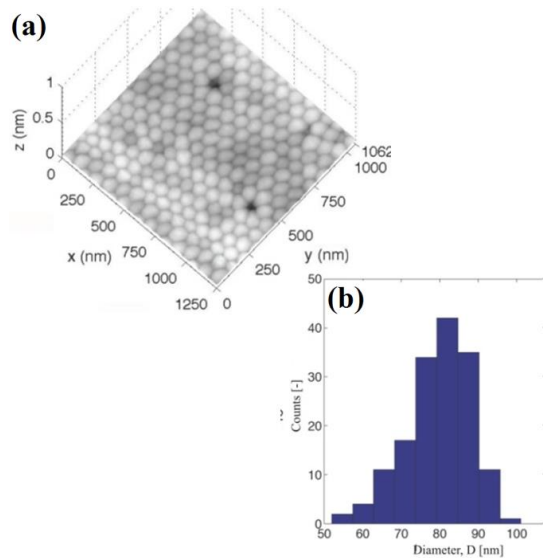


Figure 11 : Suspension de silice colloïdale K30R50 : (a) image obtenue par microscopie à force atomique sur un dépôt formé par évaporation lente et (b) distribution granulométrique correspondante [7].

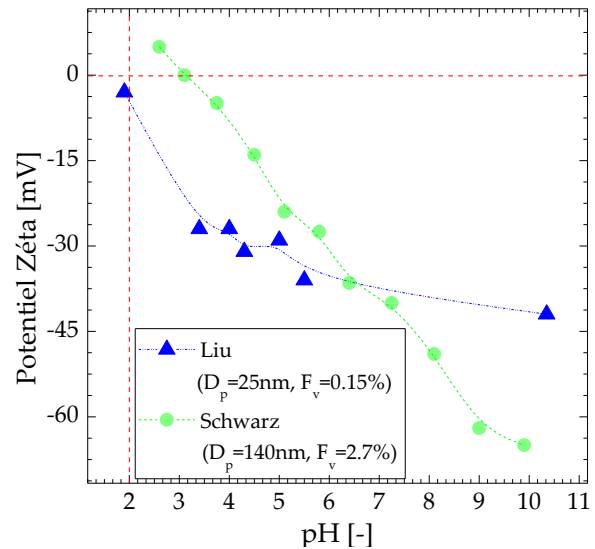


Figure 12 : Courbes de variation du potentiel zêta de la silice en fonction du pH (données reproduites manuellement à partir des références [37, 38])

1.4 Eléments sur la stabilité des suspensions

Dans les colloïdes, on distingue deux types de forces d'interaction interparticulaires : les forces classiques décrites par la théorie DLVO (pour Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey et Theodoor Overbeek), et les autres forces trop souvent négligées.

1.4.1 Force de Van der Waals et double couche électrique (modèle DLVO)

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives entre les atomes ou molécules. Elles font parties des interactions colloïdales les plus importantes. Ce sont des interactions dipolaires de faible intensité. Toutes les forces d'attraction intermoléculaires sont connues sous ce nom général de forces de Van der Waals. Les différents types d'attractions ont été expliqués séparément à différentes époques : les forces de dispersions ont été décrites par London en 1930 et les interactions dipôle-dipôle par Keesom en 1912. Pour le calcul de ces forces d'attraction entre deux corps macroscopiques il existe essentiellement deux méthodes : celle de Hamaker [40] et celle de Lifshitz [41]. La méthode de Lifshitz est basée sur les propriétés d'ensemble du milieu. Plus précise, elle nécessite de connaître en détail certains paramètres d'interaction (comme les réponses diélectriques des différents milieux sur une large plage de fréquences), ce qui la rend extrêmement complexe à mettre en œuvre. La méthode d'Hamaker pose deux hypothèses simplificatrices : (i) les forces sont non-retardées et (ii) les forces sont additives. Si l'on considère deux particules sphériques de rayons respectifs R_1 et R_2 séparées

d'une distance H , l'énergie d'attraction de Van der Waals entre ces deux particules est alors déterminée par l'équation suivante :

$$V_a = -\frac{H_{a12}}{6} \left[\frac{2R_1R_2}{H^2 + 2R_1H + 2R_2H} + \frac{2R_1R_2}{H^2 + 2R_1H + 2R_2H + 4R_1R_2} + \ln \left(\frac{H^2 + 2R_1H + 2R_2H}{H^2 + 2R_1H + 2R_2H + 4R_1R_2} \right) \right] \quad (1)$$

avec H_{a12} la constante de Hamaker relative aux particules 1 et 2. Cette constante dépend des propriétés du milieu et des particules dispersées. Sa valeur est généralement comprise entre 10^{-19} et 10^{-21} J.

Les forces électrostatiques sont des forces répulsives qui contrebalancent les forces de Van der Waals et empêchent (ou limitent) l'agrégation. La plupart des particules colloïdales portent en surface des charges pouvant provenir de l'ionisation des groupements de surface des particules. Dans une solution électrolytique, la distribution ionique est assez homogène loin de la surface des particules mais s'organise de manière plus hétérogène à proximité de celle-ci, voir Figure 13 [39]. En effet, les ions de charges opposées à celles des surfaces (appelés contre-ions) ont tendance à se concentrer préférentiellement à la surface des particules. Dans le même temps, les ions de même charge que ceux en surface (appelés co-ions) sont repoussés plus loin dans la suspension. On appelle double couche électrique (ou double couche ionique) l'ensemble formé par les charges de surface et les contre-ions. La couche la plus proche de la surface est aussi appelée couche de Stern [39] et la couche externe est plus diffuse. Elle est perturbée par des mouvements thermiques aléatoires.

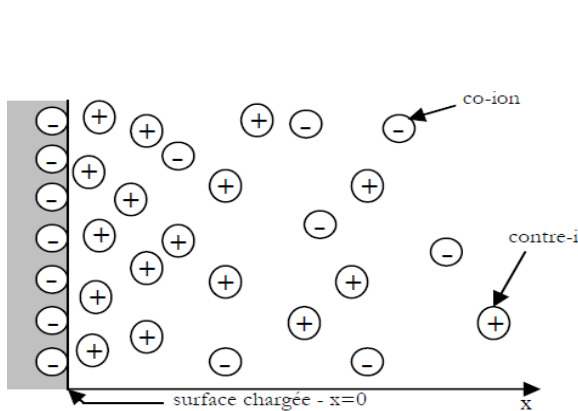


Figure 13 : Distribution schématique des ions aux abords d'une surface chargée [39].

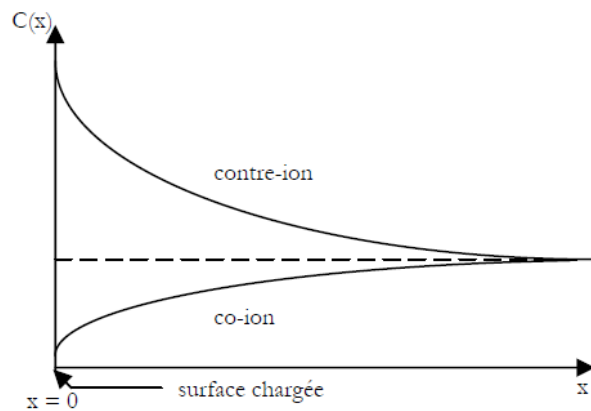


Figure 14 : Evolution de la concentration en ions avec la distance à la surface de la particule [39].

La structure globale de cette double couche dépend de la nature des particules mais aussi de la force ionique du milieu. Cette dernière rend compte de la nature et de la concentration des ions du milieu dispersant. Cette force ionique (notée F_I) se détermine grâce à l'expression suivante :

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (2)$$

avec C_i la concentration en ions i et z_i le nombre de charges de ces ions. La théorie de la double couche de Gouy-Chapman détermine la distribution des charges et du potentiel en fonction de la distance à la surface de la particule. Comme illustré dans la Figure 14 [39], cette théorie décrit une décroissance exponentielle du potentiel en partant de la surface (considérée comme plane) :

$$\Psi(x) = \Psi_s \exp(-\kappa x) \quad (3)$$

où Ψ est le potentiel électrique à la distance x , Ψ_s le potentiel de la surface chargée et κ le paramètre de Debye-Hückel ($1/\kappa$ représente l'épaisseur de la double couche et correspond à la portée des forces électrostatiques). Marmur [42] et Adamson [43] ont étendu ce modèle aux surfaces non planes, avec, dans le cas de particules sphériques et de faibles potentiels :

$$\psi(r) = \frac{z_i e}{\epsilon_e \epsilon_0} \exp(\kappa(R - r)) \quad (4)$$

où r est la distance au centre de la sphère par rapport à laquelle est évalué le potentiel, R le rayon de la sphère, e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_e la permittivité relative du solvant. La force ionique est liée à la longueur de Debye par l'expression :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{10^3 e^2 N_A 2F_I}} \quad (5)$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Ainsi, à faible force ionique, la couche de contre-ions entourant chaque particule peut s'étaler sur une distance assez importante (les couches de contre-ions se rencontrent et la répulsion opère à grande distance). A forte concentration en électrolyte, c'est-à-dire pour des grandes forces ioniques, la double couche électrique est moins étendue et les particules peuvent se rapprocher davantage.

La théorie la plus connue sur la stabilité des suspensions colloïdales monodispersées est la théorie DLVO qui trouve son origine dans les travaux de Derjaguin et Landau [44], Verwey et Overbeek [45]. Dans le cas d'homoagrégation, la stabilité colloïdale est interprétée en termes de variation d'énergie résultant des effets des forces colloïdales lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre. Selon ces auteurs, l'énergie totale (V_T) est décrite comme étant la somme d'un terme d'énergie attractive (V_A), résultant des forces de Van der Waals et d'un terme d'énergie associée aux forces répulsives (V_R) de la double couche électrique :

$$V_T = V_A + V_R \quad (6)$$

En représentant cette énergie totale, en fonction de la distance interparticulaire H , on obtient le profil d'énergie potentielle représenté sur la Figure 15 [39]. A partir de ce schéma, on peut

décrire le comportement de la suspension en fonction de la distance moyenne entre les particules. Cette distance varie avec la force ionique mais aussi du fait de l'agitation thermique et donc au grès des collisions entre particules (voir la Figure 16) [46] :

- *Zone A* : lorsque la distance entre les particules est grande (Islam donne en exemple $H > 100$ nm dans le cas de l'homoagrégation), les énergies de Van der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules.
- *Zone B* : lorsque les particules commencent à se rapprocher, les deux potentiels, V_A et V_R , augmentent, mais le terme V_R croît plus lentement que V_A . Il y a donc une légère domination des forces attractives, d'où l'existence d'un minimum secondaire (distance de stabilité) pour une distance interparticulaire d'environ ≈ 60 nm.
- *Zone C* : lorsque cette distance continue à diminuer, V_R a un effet de plus en plus fort sur les particules. A une distance entre particules d'environ ≈ 20 nm, celles-ci sont confrontées à une barrière d'énergie difficilement franchissable.
- *Zone D* : si cette barrière est quand même franchie (du fait d'une forte agitation thermique par exemple), les forces attractives de Van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives de la double couche ionique, ce qui entraîne la formation d'un agrégat. Le système est peu réversible (difficile à redisperser).
- *Zone E* : lorsque la distance entre les particules est nulle, l'énergie potentielle est infiniment répulsive. De fait, pour des distances interparticulaires très petites (en dessous du nanomètre), les forces dites de Van der Waals deviennent extrêmement répulsives. Cette énergie répulsive, « énergie de Born », est liée à l'interpénétration des nuages électroniques.

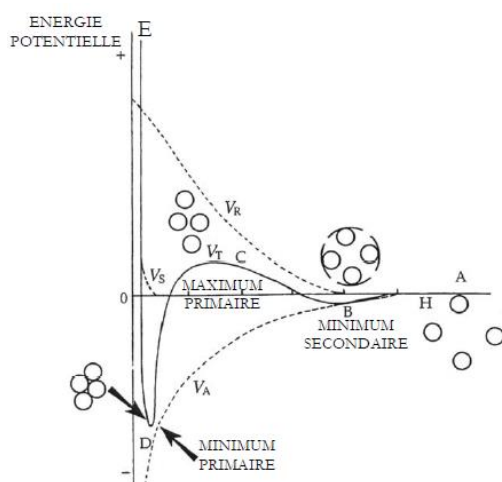


Figure 15 : Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire [39].

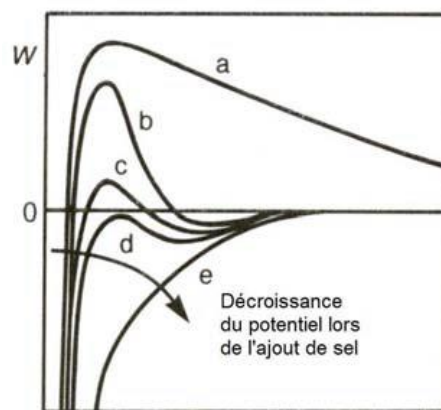


Figure 16 : Evolution de la forme de la courbe d'énergie potentielle avec l'augmentation de la force ionique (dans le cas présent par ajout de sel NaCl [39]). (a) particules stables : elles se repoussent fortement – (b) particules cinétiquement stables : positionnées dans un

minimum secondaire profond. (c) agrégation lente : positionnées dans un minimum secondaire peu profond ; (d) agrégation rapide : concentration critique - positionnées dans le minimum secondaire. (e) idem, il n'y a plus de minimum secondaire.

1.4.2 Potentiel zêta et stabilisation

Le potentiel zêta représente la charge qu'une particule acquiert quand elle est mise en solution, voir la Figure 17. Il s'agit d'une charge effective tout autant liée à la nature de la particule qu'à son environnement (force ionique, pH, concentration en particules, ...). La mesure du potentiel zêta est dans la plupart des cas effectuée indirectement à l'aide d'une mesure optique de la mobilité électrophorétique des particules (vitesse de déplacement sous champ électrique externe), comme c'est le cas avec le système Horiba SZ-100 [47]. Pour les raisons que nous avons évoquées dans le paragraphe précédent, le potentiel zêta est très souvent employé pour rendre compte de la stabilité des émulsions et des suspensions, sur la nature des interactions entre les particules et l'électrolyte mais sur différentes caractéristiques rhéologiques. D'une manière générale, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue (disons $|30 - 60 \text{ mV}|$ pour fixer les ordres de grandeur) plus on se rapproche des conditions de stabilité et inversement, plus le potentiel zêta est faible (disons inférieur à $|0 - 10 \text{ mV}|$) plus on tend vers l'agrégation des particules, voir la Figure 12.

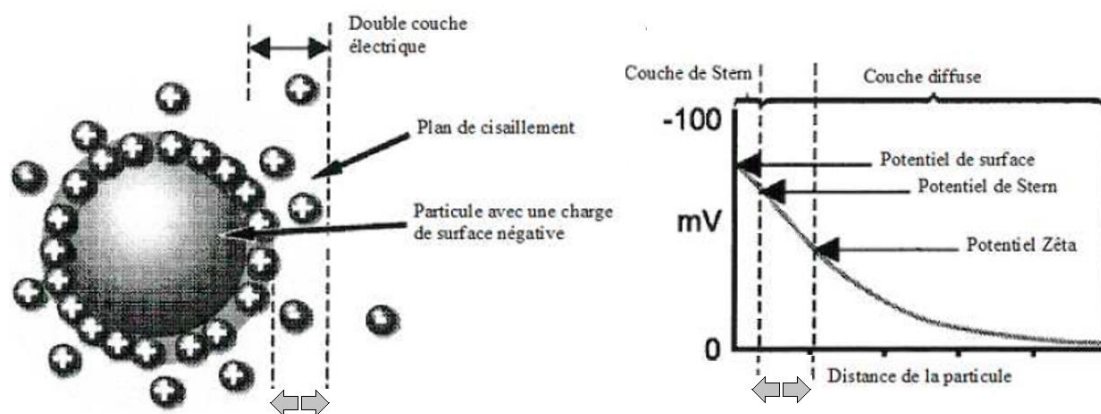


Figure 17 : Schéma illustrant la définition et le comportement du potentiel zêta [39].

On retiendra que pour stabiliser une suspension, il convient généralement d'augmenter son potentiel zêta et donc, son pH et sa conductivité (dans cette thèse, nous n'aborderons pas le problème des tensioactifs). En milieu aqueux, le pH de la suspension est donc un facteur clé. L'épaisseur de la double couche dépend de la concentration des ions en solution et peut être calculée à partir de la concentration ionique du milieu. Plus la concentration ionique est élevée, plus la double couche est comprimée. La valence des ions influence également l'épaisseur de

la double couche. De plus, l'adsorption spécifique des ions sur la surface des particules, même à de basses concentrations, peut avoir un effet important sur le potentiel zêta et donc la dispersion des particules. Dans certains cas, l'adsorption spécifique d'ions peut mener à l'inversion de la charge de la surface.

De ce fait, dans ce qui suit, nous spécifierons autant que possible les protocoles utilisés pour préparer les suspensions étudiées.

1.4.3 Autres forces (hydrodynamique, liaison hydrogène, ...)

La théorie DLVO ne permet pas d'expliquer pourquoi certains colloïdes comme la silice ne sont pas déstabilisés à très fortes concentrations en sel. De fait, d'autres forces que celles prises en compte dans le modèle DVLO jouent un rôle important. Nous en listons quelques-unes dans ce qui suit.

1.4.3.1 Les liaisons hydrogènes

Ces forces sont le résultat d'une interaction quantique entre un atome d'hydrogène attaché à un atome hautement électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor) et le doublet d'électrons libres d'un atome voisin. Les liaisons hydrogènes peuvent jouer un rôle important dans de nombreuses interactions solide-liquide, formant par exemple des liaisons fortes avec certains groupements de surface des matériaux. Alors que son intensité diminue rapidement avec la distance interparticulaire, son effet sur le système est généralement calculé en la considérant comme une réaction de complexation chimique ou une réaction d'adsorption de surface [37].

1.4.3.2 Les forces de solvation

Les forces de solvation sont la conséquence de l'hydratation des groupements ioniques sur la surface des particules. La structure de la couche d'hydratation peut être modifiée par une énergie libre plus faible que celle nécessaire pour modifier la structure des molécules d'eau du solvant. Ainsi, lorsque deux particules se rapprochent, il faut prendre en compte la force (et donc l'énergie) répulsive nécessaire pour transférer ces molécules d'eau de la couche d'hydratation vers le cœur du solvant ce qui entraîne la déshydratation de la surface. Ces forces à courte portée ne sont significatives que pour une distance interparticulaire inférieure à 10 nm. Elles décroissent exponentiellement avec la distance mais sont plus fortes que les forces DLVO pour une distance interparticulaire inférieure à environ 10 nm [46].

1.4.3.3 Les interactions hydrodynamiques

Certaines forces hydrodynamiques liées au drainage du fluide dans l'espace interstitiel entre particules qui se rapprochent sont répulsives. Sous le terme « forces hydrodynamiques », on regroupe aussi des forces liées à la dissipation visqueuse, aux effets convectifs, ... [46].

1.4.3.4 Les ponts liquides (grains)

La présence de ponts liquides au sein de milieux granulaires génère des forces de cohésion entre les grains, voir la Figure 18. Ces forces dépendent de la quantité de liquide présent dans le milieu et de ses propriétés. Haines [48] et Fisher [49] ont proposé une expression pour la force capillaire entre deux particules sphériques. Si ces dernières sont de même taille et que le rayon de courbure r_1 est considéré constant, le pont liquide a la forme d'un toroïde. La force capillaire générée par le pont liquide est la somme de la force due à la tension superficielle et à la dépression dans celui-ci :

$$F_{\text{capillaire}} = 2\pi r_2 \sigma + \pi r_2^2 \Delta p \quad (7)$$

avec $\Delta P = P_{\text{gaz}} - P_{\text{liquide}}$ pour la différence de pression entre l'air et le pont liquide, et r_2 est le rayon de courbure intérieur.

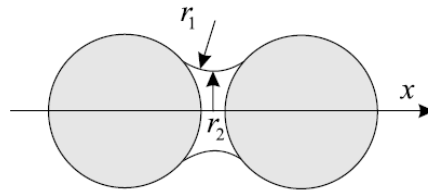


Figure 18 : Schéma d'un pont liquide entre deux grains de même taille.

1.4.4 Mouvement Brownien

Le mouvement Brownien caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules, quel que soit l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Ce mouvement est induit par l'agitation thermique des molécules de la suspension et des autres particules. Il est un des moteurs principaux des collisions entre particules. D'un point de vue macroscopique, le mouvement brownien a pour effet d'augmenter la dissipation d'énergie de type hydrodynamique au sein d'une suspension. En milieu dilué, une particule, sans interférence avec les autres particules, peut prendre n'importe quelle position et diffuser dans toute la suspension. En milieu plus concentré, ce processus de diffusion est affecté par la présence des autres particules et les potentiels d'interaction influent sur sa position relative à chaque instant [39].

1.5 Etudes expérimentales sur le séchage de gouttes de suspensions colloïdales

1.5.1 Gouttes sur un substrat

La majorité des études sur l'évaporation des colloïdes sont réalisées sur un substrat plan : soit parce qu'il s'agit du phénomène d'intérêt, soit parce qu'il s'agit d'une méthode simple à mettre en œuvre. Comme nous le verrons, même si on peut tirer quelques

enseignements de ces travaux, ils sont assez peu pertinents dans le cadre de notre étude, du fait des nombreux effets induits par la surface sur laquelle est déposée la goutte.

L'effet tâche de café

Dans le cas du séchage de gouttes de fluide pur sur un substrat, voir Figure 19 (a), la base de la goutte rétrécit au cours du séchage [50]. Dans le cas d'une goutte de suspension colloïdale concentrée, la ligne triple de raccordement substrat-solvant-air est fortement ancrée sur le substrat, voir Figure 19 (b). Ce phénomène est à l'origine d'un dépôt annulaire au bord de la goutte qui est appelé effet « tâche de café ». Cette tâche est produite du fait de l'accroche de la ligne de contact et d'un écoulement tendant à compenser l'évaporation au niveau de la ligne d'accroche. Cet écoulement induit, convecte les nanoparticules du centre de la goutte vers la ligne triple, créant ainsi une accumulation locale de celles-ci, voir Figure 20 [51]. Le dépôt créé sur la ligne de contact est directement lié à la cinétique d'évaporation. Il peut aussi induire des échanges thermiques à l'origine d'un nouvel écoulement (de type Marangoni) dans la goutte.



Figure 19 : Illustration du séchage sur un substrat dans le cas d'une goutte (a) d'eau pure, la base de la goutte rétrécit au cours du séchage, (b) d'une suspension concentrée en particules colloïdales, la ligne triple de raccordement substrat-solvant-air est fortement ancrée sur le substrat (Pauchard et al. [50]).

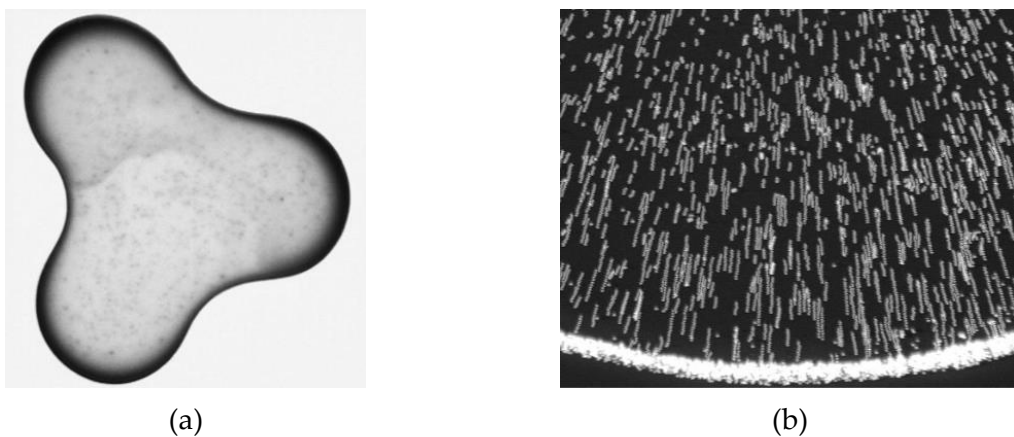


Figure 20 : (a) Vue de haut sur la formation d'une tâche de café par une goutte qui s'évapore (de rayon initial 2 cm et de concentration massique initiale en nanoparticules : 1%) (b) Photographies superposées montrant le mouvement des nanoparticules lors du séchage du centre de la goutte vers l'extérieur (Deegan et al. [51]).

Effet Marangoni

Lorsqu'il y a une variation de composition ou de température au sein d'une goutte en évaporation, cela provoque un gradient de tension de surface et l'effet Marangoni apparaît. Le nombre de Marangoni permet de caractériser cet effet : il compare les forces de surface aux forces visqueuses. Il est défini par l'expression suivante :

$$Mg = -\frac{d\alpha}{dT} \frac{1}{\mu\alpha_g} L_c \Delta T \quad (8)$$

où α est la tension superficielle, T la température, μ la viscosité dynamique, α_g la diffusivité thermique, et L_c la longueur caractéristique considérée. Lors du séchage d'une goutte de fluide pur, l'évaporation a lieu sur toute la surface de la goutte mais de façon plus importante à la ligne de contact. Un gradient de température est créé induisant un gradient de tension de surface entre la ligne de contact et le reste de la surface de la goutte. Ces mécanismes sont à l'origine de recirculations internes. La Figure 21 (a) montre un champ de vitesse expérimental dans une goutte d'octane contenant des nanoparticules de PMMA tandis que la Figure 21 (b) montre des clichés superposés montrant le mouvement des nanoparticules dans la goutte. La Figure 22 montre deux comportements différents. Dans le cas (a) d'une goutte d'eau contenant des traceurs fluorescents, il y a un dépôt sur les bords. Le nombre de Marangoni pour ce cas est faible (l'auteur ne donne pas d'estimation de ce nombre, cependant nous pouvons supposer qu'il est inférieur à 1000), le dépôt est alors gouverné par la convection liée à l'évaporation seule (effet tache de café). Dans le cas (b) d'une goutte d'octane contenant des nanoparticules de PMMA, le dépôt a lieu au centre de la goutte. Le nombre de Marangoni pour ce cas est très élevé (45800), l'effet Marangoni gouverne alors le dépôt et le provoque au centre de la goutte.

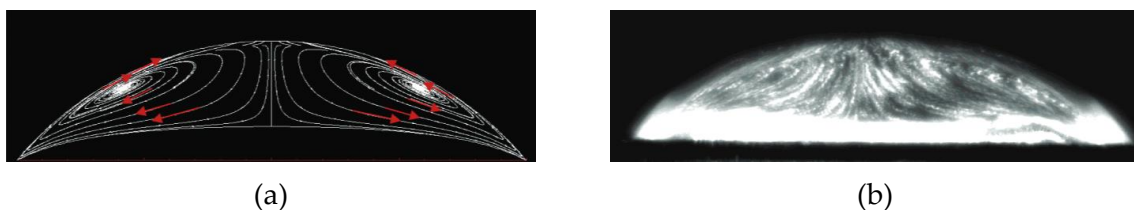


Figure 21 : (a) Champ de vitesse expérimental dans une goutte d'octane contenant des nanoparticules de PMMA obtenue pour la mise en évidence de l'effet Marangoni, (b) photographies superposées montrant le mouvement des nanoparticules dans la goutte (Hu et Larson [52]).

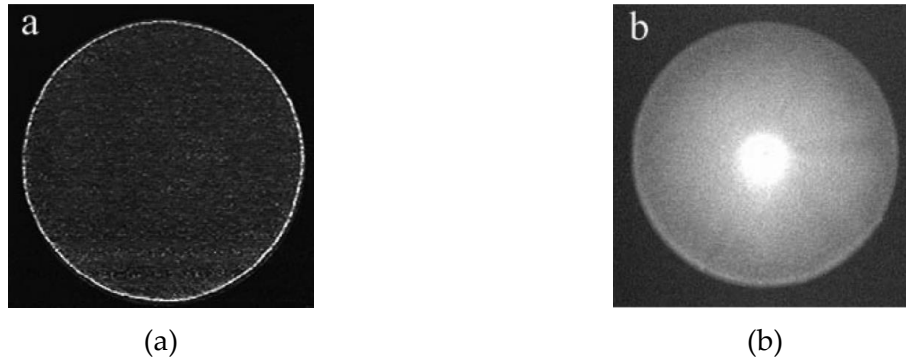


Figure 22 : (a) Evaporation d'une goutte d'eau de volume $0.5 \mu\text{L}$ contenant des traceurs fluorescents (nombre de Marangoni faible : effet tache de café), (b) évaporation d'une goutte d'octane de volume $10 \mu\text{L}$ contenant des nanoparticules de PMMA (nombre de Marangoni très élevé : les particules se concentrent au centre) (Hu et Larson [52]).

Fracturation

Pendant l'évaporation, la concentration des ions ou autres espèces insolubles augmente. Le milieu peut alors se gélifier ou cristalliser pour former *in fine* une matrice poreuse. Le solvant contenu dans cette matrice poreuse s'écoule par perméation à travers l'empilement de particules. Ainsi, les ménisques solvant/air localisés à la surface de la couche se courbent de plus en plus induisant une dépression dans le liquide présent dans les interstices de la matrice. Selon Pauchard [50], ceci entraîne une rétroaction progressive et importante de la matrice poreuse sous l'effet des pressions capillaires. Comme la matrice poreuse n'est pas libre mais en adhésion au support, les tensions résultantes s'opposent à la rétroaction, et lorsque les contraintes mécaniques atteignent une valeur critique. On observe alors la nucléation de fractures à partir des défauts de la couche. Des fractures ou des plis d'aspects différents apparaissent selon la vitesse de séchage de la couche, l'adhésion au substrat, la composition de la couche et son épaisseur (voir Figure 23).

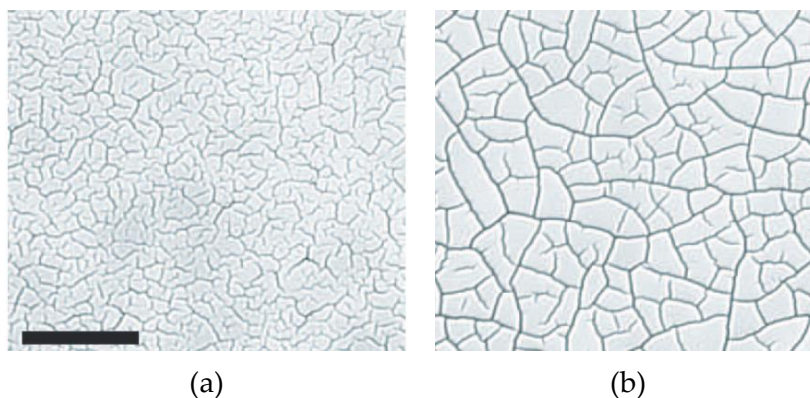


Figure 23 : Figures de fracture dans des couches de nanoparticules de latex d'épaisseur croissante : (a) germes isolés ($h \leq 5 \mu\text{m}$), (b) réseau de fractures partiellement connectées et sinueuses ($h \approx 20 \pm 5 \mu\text{m}$). Echelle : $20 \mu\text{m}$ pour les deux clichés (Pauchard et al. [50]).

Influence de la concentration

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la concentration en nanoparticules des suspensions ou de leurs propriétés physico-chimiques sur les caractéristiques des grains formés. Pauchard *et al.* [53] ont étudié, par exemple, le cas de gouttes de latex (particules de 100 nm de diamètre stabilisé par des surfactants) déposées sur un substrat hydrophobe. Lors du séchage, la goutte commence par s'aplatir puis se creuse pour former un tore dans certains cas, voir la Figure 24. Selon ces auteurs, cette forme torique apparaît lorsque les particules peuvent circuler facilement (suspension relativement diluée et stable) dans la goutte et leur concentration à la surface de la goutte augmente rapidement. Dans ce cas, il y a formation d'une coque élastique qui serait déstabilisée par les effets inertiels et gradients de pression. Ces effets peuvent engendrer une inversion de courbure au sommet de la goutte, voir la Figure 24 (b et e). Au fur et à mesure que le volume de la goutte diminue, l'inversion s'accroît pour donner lieu à un phénomène d'invagination (instabilité de flambage ou *buckling instability* en anglais) à l'origine de la forme torique. Dans le cas de concentrations plus élevées, le gradient de concentration près de la surface conduit rapidement à la formation d'une peau viscoélastique plus épaisse et plus rigide qui limite les possibilités de déformation [54].

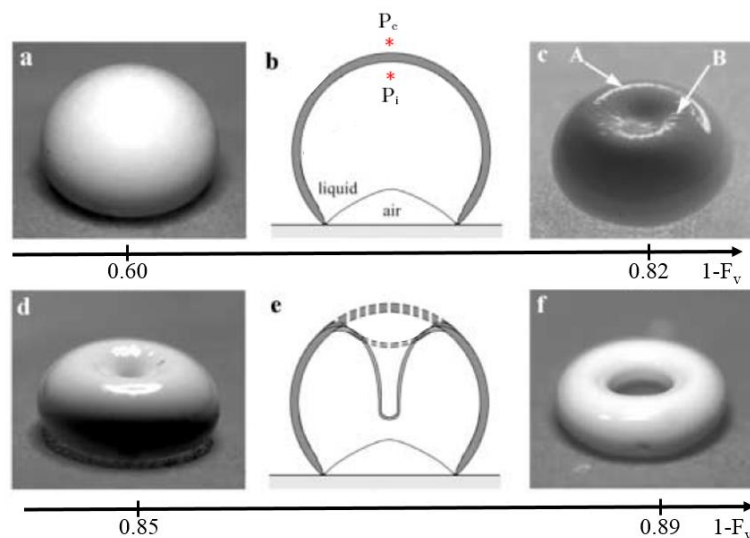


Figure 24 : Photographies de gouttes de latex séchant sur un support hydrophobe en fonction de la fraction volumique (F_v) initiale, ((a) pour l'état initial et photo (b) pour l'état final). Ces gouttes sont déposées sur un support hydrophobe [53]. P_i symbolise la pression statique à l'intérieur de la coque et P_c la chute de pression capillaire.

Tous ces effets peuvent être modulés en ajustant la stabilité de la suspension mais aussi la forme des nanoparticules [55]. Lintingre *et al* [56] ont, par exemple, étudié l'influence des forces interparticulaires sur le séchage de gouttes de suspensions colloïdales millimétriques de zircone en lévitation sur une plaque chaude. Ces auteurs ont fait croître la force ionique de la

suspension en y ajoutant du NaCl, de façon à augmenter le potentiel attractif des particules, voir la Figure 25. Pour des forces ioniques inférieures à $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, ils observent un flambement de la goutte. Pour des forces ioniques supérieures à $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la goutte garde une certaine sphéricité au cours du séchage. Lintingre *et al.* expliquent ces comportements comme suit : lorsque la goutte sèche, un flux de solvant se dirige vers sa surface entraînant même les nanoparticules. La concentration de ses dernières augmente sous la surface. Il s'en suit la formation d'une croûte viscoélastique qui épaisse et se solidifie au cours du temps. En augmentant la force ionique et donc en diminuant la longueur de Debye, on augmente le phénomène d'agrégation et donc de rigidification/solidification de la surface. On peut ainsi retarder le flambement de la particule.

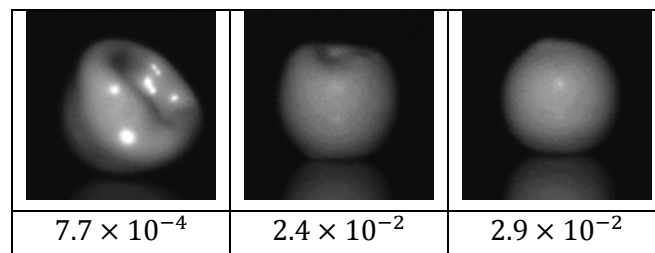


Figure 25 : Photographies des grains obtenues après le séchage de gouttes de zircone (ZrO_2) en milieu aqueux pour différentes forces ioniques (en mol.L^{-1}).

1.5.2 Gouttes confinées

Dans la littérature, on compte également un grand nombre d'études sur le séchage de suspensions dans un capillaire à section circulaire ou carrée [57], entre deux plaques planes [58], ou encore dans un dispositif micro fluïdique [59], voir la Figure 26. Ces approches expérimentales permettent une meilleure visualisation des phénomènes, mais l'évaporation y est totalement pilotée par des phénomènes interfaciaux qui n'existent pas dans le procédé de séchage par atomisation. Nous ne parlerons donc pas davantage de ces travaux.

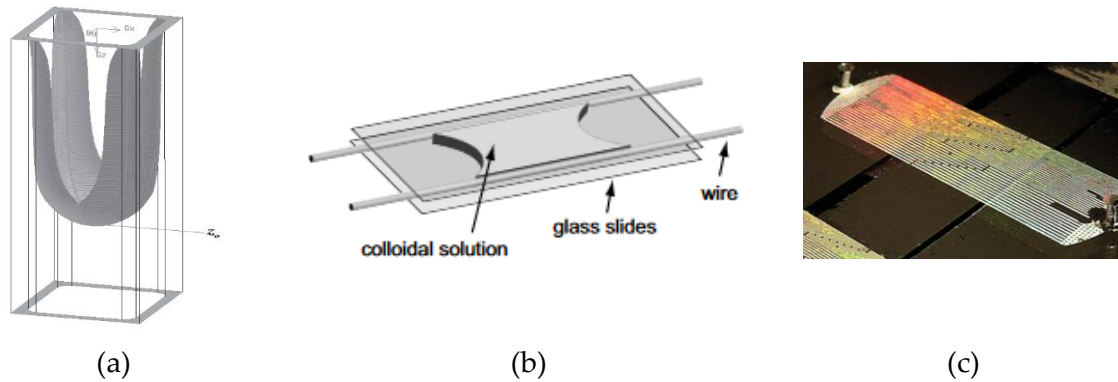


Figure 26 : (a) Schéma de l'évaporation d'une suspension dans (a) un capillaire à section carrée [57], (b) entre deux plaques [58] et (c) dans un dispositif microfluidique [59].

1.5.3 Séchage par atomisation

Les études expérimentales réalisées sur le séchage par atomisation sont bien moins détaillées du fait de la complexité du problème. Les données obtenues sont en règle générale très globales et peu nombreuses. Nous nous contenterons ici de passer en revue quelques résultats clefs illustrant les cas de figure rencontrés. Iskandar *et al.* ont montré [5], par exemple, qu'à faible concentration (0.5% massique en silice), les grains obtenus sont essentiellement sphériques. D'après ces auteurs, à faible concentration, la différence de densité entre l'air et la suspension est trop faible pour entraîner des déformations (la stabilité structurale est évaluée par le nombre de Bond : $Bo \propto \Delta\rho$, ρ étant la masse volumique). Toujours selon ces auteurs, lorsque la concentration augmente de 1% à 5%, les « instabilités » augmentent et la structure finale du grain présente des irrégularités de forme. Le degré de déformation dépend du gradient de pression (forces capillaires) et de la fraction volumique en particules au sein de la goutte. Pour des fractions massiques supérieures ou égales à 30%, la stabilité est retrouvée du fait de la rigidité interne [5]. La différence majeure entre les grains formés avec des suspensions très faiblement ou très fortement concentrées est essentiellement leur taille : petite (voire très petite) et assez monodisperse dans le premier cas et plus grosse et polydisperse dans le second [54]. Bahadur *et al.* [60] rapportent des résultats assez similaires mais mettent en avant l'importance du taux (ou stress) d'évaporation sur la forme des grains obtenus. D'après ces auteurs, pour un séchage lent, les nanoparticules ont assez de temps pour s'assembler de façon uniforme au sein des gouttes et former des grains sphériques, mais la concentration en particules a aussi un impact sur la texture des grains. Au cours d'un séchage lent, les grains restent sphériques mais leur compacité est différente en fonction de la fraction massique en nanoparticules de la suspension initiale. Pour une suspension concentrée, de viscosité plus élevée, les particules diffusent peu et elles s'assemblent de manière lâche (peu compacte). La compacité est plus importante à la surface qu'au centre des gouttes, les grains obtenus sont donc plus gros et plus poreux. Dans le cas d'une suspension diluée, les particules diffusent de

façon uniforme à la surface et à l'intérieur de la goutte. La fraction massique en particules est plus homogène et les grains obtenus sont plus petits et plus compacts. Ceci a d'ailleurs été observé au laboratoire, dans le cas du séchage lent d'aérosols, de gouttes micrométriques fortement chargées en silice colloïdale, ayant conduit à la formation de grains auto-organisés avec un pavage de surface pentagonal-hexagonal [61]. L'effet de la taille des nanoparticules et des gouttes sur les caractéristiques des grains formés a également été étudié. Il ressort par exemple des travaux de Iskandar *et al.* [5] que plus les gouttes sont petites, plus les grains sont sphériques [61], alors que plus elles sont grosses plus les grains sont toriques, voir à ce sujet la Figure 27. De fait, la taille des nanoparticules semble plutôt jouer sur la régularité des formes obtenues (sphériques ou toriques). D'après Iskandar *et al.*, cela serait dû au fait que les grosses nanoparticules circulent plus difficilement dans les gouttes et ont ainsi tendance à former des structures de faible compacité et de surface plus importante [62].

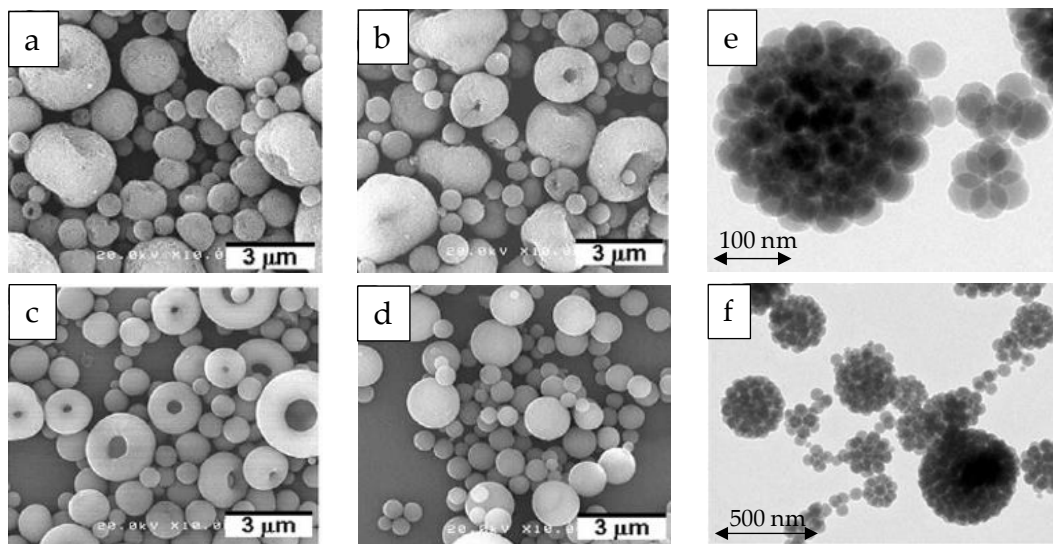


Figure 27 : Photographies de microscopie électronique à Balayage (MEB) de grains formés dans un séchoir industriel (gouttes de plusieurs dizaines de microns de diamètre) en fonction du diamètre des nanoparticules de silice utilisées: (a) 85 nm ; (b) 50 nm ; (c) 25 nm ; (d) 5 nm [5]. Idem, pour des grains formés sur une expérience de laboratoire sur le séchage par diffusion de microgouttelettes de silice colloïdale (85 nm) [61].

La stabilisation de la suspension joue également un rôle important sur les propriétés des grains formés [63] [64, 65]. Bertrand *et al.* [66] ainsi que Filiatre *et al.* [67] ont par exemple montré qu'avec des suspensions d'alumine bien dispersées (taux de sédimentation faible), le volume des gouttes varie peu au cours du séchage et les grains obtenus sont souvent creux. Ceci est expliqué par la grande mobilité des nanoparticules qui tendent à migrer vers la surface, formant ainsi une croûte compacte et rigide (une coque) qui limite le rétrécissement de la goutte. Dans une étude sur le séchage de suspensions de nitrure de silicium, Takahashi *et al.*

[68] avancent que les grains obtenus sont déformés (de la sphéricité) car les nanoparticules sur la surface externe de la croûte peuvent se réarranger plus facilement que celles sur la surface interne. De ce fait, le rétrécissement n'est plus uniforme mais piloté par les contraintes mécaniques locales (réarrangements locaux, pression capillaire). Ce phénomène serait à l'origine des capsules déformées et bosselées obtenues. Pour ces mêmes systèmes, mais floculés, Takahashi *et al.* rapportent que le volume des gouttes diminue fortement et des grains sphériques pleins et homogènes sont obtenus. Les floccs semblent agir comme des entités solides, moins mobiles que les particules unitaires qui les constituent. Ils ne peuvent pas atteindre la surface par convection. L'espace à l'intérieur et entre les floccs reste important. Les grains obtenus sont pleins et de faible densité avec une large distribution de pores.

1.5.4 Gouttes en lévitation acoustique

L'inconvénient majeur des études de séchage réalisées sur gouttes sessiles, pendantes, déposées sur un support ou confinées, est que les effets de surface (ligne triple, mouillabilité, ...) y sont dominants, alors qu'ils n'existent pas dans le cas du séchage par atomisation. Quant aux études directes du séchage par atomisation, elles sont limitées par leur caractère global et a posteriori. Les techniques de lévitation d'une goutte unique sont ainsi particulièrement attirantes dans la mesure où elles permettent un suivi individuel et en temps réel, sans les problèmes de surface. Parmi les différentes méthodes de lévitation (acoustique, hydrodynamique, électrostatique, magnétique, optique) [11, 12, 13, 69, 70, 71, 72], la méthode acoustique est la seule à permettre de piéger des gouttes de plusieurs centaines de micromètres et dont le matériau ne possède aucune propriété particulière. Cette technique est de plus en plus fréquemment utilisée pour réaliser des études sur la tension superficielle ou le séchage de fluides purs et mélangés [73, 74, 75], mais aussi de plus en plus de suspensions [9, 76] (par exemple GEA Niro, un fabricant de séchoirs, qui l'utilise pour étudier le séchage de nouveaux produits). En guise d'exemple, on peut montrer sur la Figure 28, un résultats de l'évolution de la morphologie lors du séchage d'une goutte de silice en lévitation acoustique [77]. La particule qui est initialement sphérique forme, en séchant, un tore ouvert. Ce résultat n'est pas propre à la lévitation acoustique. Nous parlerons plus en détail des caractéristiques et limites de cette technique dans les chapitres 3 et 5.

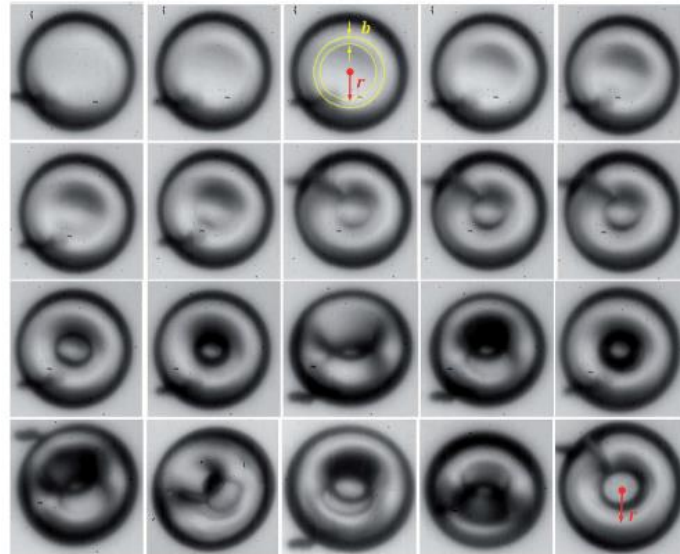


Figure 28 : Formation de tore lors du séchage d'une goutte de silice en lévitation acoustique [77].

1.6 Les modèles de séchage

1.6.1 Modèle quasi-stationnaire et radial d'évaporation d'un fluide (loi en D^2)

Ce modèle décrit l'évaporation d'une goutte sphérique mono-composant isolée et immobile dans un milieu stagnant [78, 79]. Parfois qualifié de modèle purement « conductif » ou de modèle de « loi en D^2 », il est très utilisé dans de nombreux domaines et notamment dans la suite de ce manuscrit en tant que cas de référence. C'est pour cette raison que, dans ce qui suit, nous en décrivons les principales hypothèses, étapes et résultats.

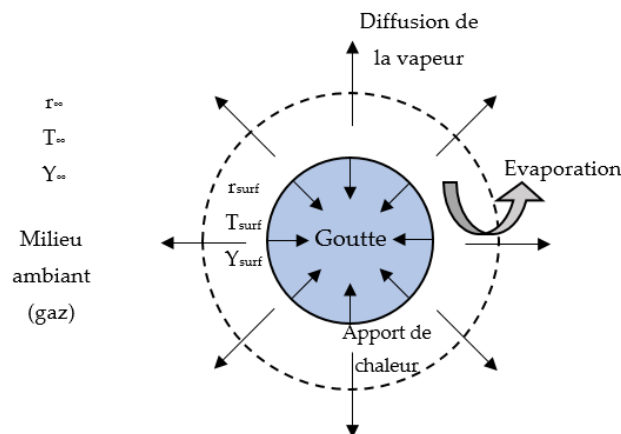


Figure 29 : Schéma de principe du modèle radial et quasi-statique d'évaporation d'une goutte.

Le processus d'évaporation est supposé uniforme et donc de symétrie sphérique, voir la Figure 29. En s'appuyant sur la théorie du film introduite par Bird en 1960 [80], l'ensemble de la

résistance au transfert de masse est supposé être équivalent à une mince région stagnante à l'interface entre le liquide et la phase gazeuse. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- la goutte est supposée sphérique (les effets de la pesanteur, convection naturelle et forcée sont négligés) ;
- la goutte est isolée et plongée dans un environnement au repos ;
- pas de différence de pression entre la goutte et le milieu environnant ;
- les propriétés de la phase gazeuse sont constantes. Le nombre de Lewis est supposé égal à 1 (le nombre de Schmidt est alors égal au nombre de Prandtl) ;
- les phénomènes sont quasi-stationnaires dans la phase liquide ;
- la température de la goutte est uniforme et constante ;
- le débit de vapeur est constant (la phase gazeuse est quasi-stationnaire);
- le changement de phase entre le liquide et sa vapeur est beaucoup plus rapide que le phénomène de transport dans la phase gazeuse (il y a un équilibre liquide-vapeur à chaque instant à la surface de la goutte qui est à la pression de vapeur saturante);
- les phénomènes de décomposition de la phase gazeuse, le rayonnement, les effets de Soret (diffusion massique provenant d'un gradient thermique), et de Dufour (flux de chaleur produit par un gradient de concentration) sont négligés.

On a pour l'équation de *continuité* :

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad (9)$$

avec le débit évaporé $\dot{m} = 4\pi R_g^2 \rho_{\text{gaz}} v_{r,\text{surf}}$, où R_g est le rayon de la goutte, $v_{r,\text{surf}}$ est la vitesse radiale de la vapeur à la surface et ρ_{gaz} est la masse volumique du gaz.

L'équation de *conservation de l'énergie* donne :

$$r^2 \rho_{\text{gaz}} v_{r,\text{surf}} C_{p,\text{gaz}} \frac{dT}{dr} = \frac{d}{dr} \left(r^2 \lambda_{g,\text{gaz}} \frac{dT}{dr} \right) \quad (10)$$

avec, $C_{p,\text{gaz}}$ sa chaleur spécifique et $\lambda_{g,\text{gaz}}$ sa conductivité thermique. L'équation (10) traduit simplement le fait que la chaleur est transmise de la phase gazeuse (air ambiant) vers la surface de la goutte par conduction, avec pour les conditions limites à l'infini :

$$\begin{cases} T(r = R_g) = T_{\text{surf}} \\ T(r = r_{\infty}) = T_{\infty} \end{cases} \quad (11)$$

et à l'interface :

$$4\pi R_g^2 \lambda_{g,\text{gaz}} \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R_g} = \dot{m} L_v \quad (12)$$

où L_v est la chaleur latente de vaporisation du fluide évaporé. La résolution de l'équation (10) avec les conditions limites *ad hoc* (11) et (12) donne le profil de température dans la phase gazeuse et le débit évaporé :

$$T = \frac{(T_{\text{surf}} - T_{\infty})}{\exp\left(\frac{-\dot{m}C_{p,\text{gaz}}}{4\pi\lambda_{g,\text{gaz}}R_g}\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{-\dot{m}C_{p,\text{gaz}}}{4\pi\lambda_{g,\text{gaz}}r}\right) - 1 \right] + T_{\infty} \quad (13)$$

$$\dot{m} = 4\pi R_g \rho_{g,\text{gaz}} \mathcal{D}_{g,\text{gaz}} \ln(1 + B_T) \quad (14)$$

avec $\mathcal{D}_{g,\text{gaz}}$ le coefficient de diffusion du gaz et B_T le nombre de Spalding thermique indiquant le rapport entre l'enthalpie disponible dans le gaz entourant la goutte et la chaleur nécessaire à l'évaporation de la goutte :

$$B_T = \frac{C_{p,\text{gaz}}(T_{\text{surf}} - T_{\infty})}{L_v} \quad (15)$$

L'équation de *conservation des espèces* donne :

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\rho_{g,\text{gaz}} v_{r,\text{surf}} Y - \rho_{g,\text{gaz}} \mathcal{D}_{g,\text{gaz}} \frac{dY}{dr} \right) \right] = 0 \quad (16)$$

avec Y la fraction massique de vapeur. Cette équation s'accompagne des conditions limites à l'infini :

$$\begin{cases} Y(r = R_g) = Y_{\text{surf}} \\ Y(r = r_{\infty}) = Y_{\infty} \end{cases} \quad (17)$$

et à l'interface :

$$4\pi R_g^2 \rho_{g,\text{gaz}} \frac{dY}{dr} \Big|_{r=R_g} = \dot{m}(1 - Y_{\text{surf}}) \quad (18)$$

Après résolution, on obtient la fraction massique de la vapeur dans la phase gazeuse et le débit évaporé :

$$Y = \frac{Y_{\text{surf}}}{\exp\left(\frac{-\dot{m}C_{p,\text{gaz}}}{4\pi\rho_{g,\text{gaz}}R_g\mathcal{D}_{g,\text{gaz}}}\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{-\dot{m}}{4\pi\rho_{g,\text{gaz}}r\mathcal{D}_{g,\text{gaz}}}\right) - 1 \right] \quad (19)$$

$$\dot{m} = 4\pi R_g \rho_{g,\text{gaz}} \mathcal{D}_{g,\text{gaz}} \ln(1 + B_M) \quad (20)$$

avec B_M le nombre de Spalding massique représentant le transfert de masse défini par rapport aux fractions massiques à la surface de la goutte dans le milieu ambiant :

$$B_M = \frac{Y_{\text{surf}} - Y_{\infty}}{1 - Y_{\text{surf}}} \quad (21)$$

Par hypothèse, et notamment à cause du caractère instationnaire du phénomène, les deux nombres de Spalding, massique et thermique, sont égaux ($B_M = B_T = B$). On obtient alors :

$$\dot{m} = 4\pi R_g \rho_{\text{gaz}} \mathcal{D}_{\text{gaz}} \ln(1+B) \quad (22)$$

De plus, la masse de la goutte étant :

$$m_g = \frac{4}{3} \pi R_g^3 \rho_g \quad (23)$$

on obtient :

$$\dot{m} = 4\pi R_g^2 \rho_g \frac{dr}{dt} \quad (24)$$

En égalisant ces deux dernières équations (22) et (24) , on retrouve la « loi en D^2 » qui traduit la décroissance linéaire du carré du diamètre (et donc de la surface) de la goutte avec le temps :

$$D_g^2 - D_{g,0}^2 = -Kt \quad (25)$$

avec K le taux d'évaporation (ou de vaporisation) de la goutte :

$$K = 8 \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_g} \mathcal{D}_{\text{gaz}} \ln(1+B) \quad (26)$$

Pour un nombre de Lewis égal à l'unité, $Le = \lambda_{\text{gaz}} / (\rho_{\text{gaz}} C_{p,\text{gaz}} \mathcal{D}_{\text{gaz}}) = 1$, le taux d'évaporation peut s'écrire sous la forme :

$$K = 8 \frac{\lambda_{\text{gaz}}}{C_{p,\text{gaz}} \rho_g} \ln(1+B) \quad (27)$$

Ce modèle a le mérite d'être extrêmement simple, même si certaines de ses hypothèses sont parfois critiquables. Le caractère quasi-stationnaire de la phase liquide n'est par exemple que rarement vérifié [79]. Ce modèle néglige aussi la dépendance en température de différentes quantités comme la chaleur spécifique et la conductivité thermique [81]. Il ne prend pas en compte la vapeur qui s'accumule dans le milieu externe [82] et qui tend à réduire le taux d'évaporation. Il néglige également tous les effets convectifs, les recirculations internes et externes. De même, il ne prend pas en compte le mouvement relatif de la goutte dans son environnement. Ce mouvement, qui tend à augmenter le taux d'évaporation, peut néanmoins être pris en compte au moyen d'une corrélation (empirique) entre le nombre de Reynolds et le nombre de Prandtl de la goutte [83]. D'autres effets peuvent également être pris en compte de manière empirique [84].

Quoiqu'il en soit, nous verrons que, pour nos conditions expérimentales (gradients de température et d'hygrométrie faibles, évaporation lente, gouttes relativement petites...), ce modèle donne d'excellents résultats.

1.6.2 Modèles d'évaporation de fluides complexes

Dans la littérature, un certain nombre de modèles d'évaporation de fluides complexes ont été développés au cours de ces dernières années. Dans ce qui suit, nous dressons essentiellement une liste commentée des principales hypothèses et caractéristiques de ces

modèles. Le Tableau 4 montre que les approches pour modéliser le séchage de suspensions colloïdales ne sont pas nombreuses. Il est possible de résoudre le problème complet à l'échelle des colloïdes comme Fujita *et al.* [85] l'ont fait mais les calculs sont extrêmement longs et donc peu compatibles avec l'optimisation d'un procédé.

Dans le cas du séchage de gouttes sphériques colloïdales, la plupart des modèles publiés dans la littérature reposent uniquement sur la prise en compte des phénomènes d'advection et de diffusion massique et thermique du fluide à l'échelle de la goutte. Généralement, tous ces modèles d'évaporation posent comme première étape du scénario d'évaporation : la formation d'un cœur fluide qui rétrécit jusqu'à atteindre une concentration de solide en surface qui correspond à la formation d'une croûte. Lorsque la croûte est formée, les scénarios diffèrent. Certains scénarios conservent le modèle de cœur rétrécissant jusqu'à la formation d'une particule massique. D'autres bifurquent vers un modèle de particule avec un cœur gazeux dont la croûte s'épaissit continuellement avec déformation éventuelle de la croûte sous les contraintes. Le modèle développé durant cette thèse est de ce type (voir le chapitre 2).

<i>Auteur</i>	<i>Méthode physique</i>	<i>Echelle</i>	<i>Géométrie</i>	<i>Caractéristiques</i>
Yarin 2002 [76]	Diffusion et convection	Goutte	Sphérique	Influence du champ acoustique sur le transfert de masse pris en compte Pas de déformation
Handscorn 2009 [86]	Advection et diffusion	Goutte	Sphérique	Cœur rétrécissant Formation d'une bulle au centre et d'une croûte à la surface Déformation
Style 2010 [87]	Advection et diffusion	Suspension	1D	Nanoparticules sphériques et rigides Coefficient de diffusion non-linéaire Formation de croûte Craquelure
Daubersies 2012 [4]	Diffusion et convection dans la cellule	Goutte	Cylindrique	Interface mobile (ménisque) Goutte isotherme Cellule plan-plan
Fujita 2014 [85]	Surface libre immergée (IFS) Force capillaire	Colloïde	Sphérique	Séchage sur substrat Calcul stochastique hydrodynamique Calcul de la force de frottement et force de Van Der Waals

Tableau 4 : Exemples de modèles de séchage de fluide purs et complexes.

1.7 Conclusion

Cet état de l'art non exhaustif a permis de clarifier, ou tout du moins d'introduire, un certain nombre de points clefs pour la compréhension du cadre, des enjeux et des objectifs de cette thèse. Il ressort que la prise en compte des échelles réelles et de toute la complexité des étapes mises en œuvre dans les sécheurs industriels par atomisation n'apparaît pas fondamentale pour comprendre la cinétique et les mécanismes de séchage à l'échelle d'une goutte. En revanche, le dimensionnement et l'optimisation d'une opération unitaire de séchage nécessite d'avoir une description plus précise des mécanismes physiques qui entrent en jeu à l'échelle de la goutte. La littérature sur le séchage d'une goutte individuelle sessile, pendante ou même confinée, permet d'expliquer un certain nombre d'observations communes au procédé de séchage par atomisation, comme par exemple le lien entre morphologie des grains et stabilité de la suspension. Mais les effets de surface (c'est-à-dire du support) sont trop importants pour que l'on puisse raisonnablement extrapoler quantitativement les résultats ainsi obtenus au problème du séchage d'une goutte atomisée. D'un autre côté, force est de constater que peu de solutions existent pour étudier le séchage d'une goutte sans contact rigide. C'est ce qui nous a amené à choisir la technique de la lévitation acoustique. Cette dernière est la seule à permettre de léviter de manière relativement stable et simple, une goutte, sans propriété particulière, qui s'évapore en continu et dont le diamètre décroît du millimètre à quelques dizaines de micromètres. Avec cette méthode, pas de problème de ligne triple d'accroche, de mouillabilité ou de transferts liés au support ou à un capillaire. Dans un environnement contrôlé (température, hygrométrie, vitesse, ...), elle rend à priori aisé les diagnostics sur une goutte unique aux propriétés physico-chimiques bien définies (concentration et taille des nanoparticules, pH, force ionique...). C'est dans cette même optique de simplification du problème que nous avons également étudié le séchage de la silice en plus de celui de la boehmite. Comme nous l'avons vu, il existe dans la littérature différents scénarios possibles sur la formation des grains. Un des buts de nos travaux expérimentaux est de tester ces scénarios et donc d'améliorer notre compréhension de la physique du séchage. Ils ont également pour but d'obtenir les données nécessaires à l'établissement de certaines corrélations employées dans le modèle d'évaporation qui a été élaboré durant cette thèse. Ce modèle, détaillé dans le chapitre suivant, constitue une brique indispensable pour le développement par l'IFPEN des règles de design et un futur outil numérique d'optimisation d'opérations unitaires de séchage.

Chapitre 2

Modèle numérique de séchage d'une goutte de fluide complexe

Dans ce chapitre, le modèle de séchage de suspension colloïdale développé durant ce travail de thèse est détaillé. Il comprend les premières phases de l'évaporation de la goutte jusqu'à rendre compte de la déformation mécanique du grain final.

2.1 Introduction

Le dimensionnement et l'optimisation d'une opération unitaire de séchage nécessite une description à l'échelle du grain des mécanismes physiques qui entrent en jeu dans ce processus. Il s'agit de développer un modèle de particule élémentaire intrinsèque (intégrant des paramètres de propriétés de la suspension considérée) qui pourra ensuite être intégré dans différents modèles d'opérations unitaires de séchage. Dans la suite de ce chapitre, une description du modèle de grain est donnée.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, plusieurs scénarios sont envisagés dans la littérature pour décrire le séchage d'une suspension. La Figure 30 décrit différents mécanismes de séchage de suspension selon Handscomb [88]. Généralement, tous les scénarios commencent par un cœur rétrécissant jusqu'à ce que la concentration de solide en surface atteigne une concentration critique de formation de croûte. Lorsque la croûte de surface est formée, Handscomb propose deux types de mécanismes sont proposés : le premier appelé « *Dry Shell* » et le second « *Wet shell* ». Pour chaque mécanisme, deux scénarios sont considérés selon le niveau de température. Concernant le modèle « *Dry shell* », les auteurs considèrent que la particule continue à se comporter comme un cœur rétrécissant et peut conduire à une particule massique. Le modèle « *Wet shell* » suppose la formation d'une bulle de gaz centrale avec épaissement de la croûte. Dans le cas d'une croûte déformable, la particule peut s'effondrer, gonfler ou se déchirer.

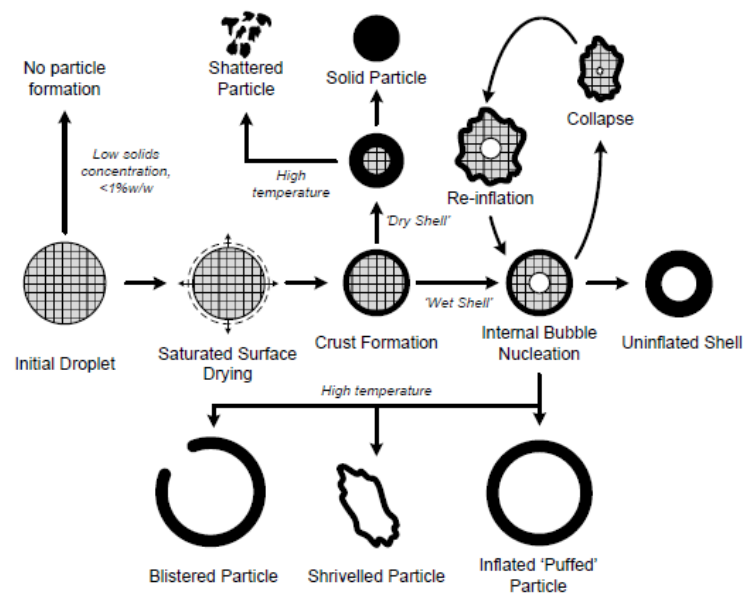


Figure 30 : Schéma des différents scénarios de séchage [88].

Dans cette étude, nous proposons une approche intermédiaire considérant une première étape similaire reposant sur un cœur rétrécissant (étape 1). La formation de la première croûte est obtenue lorsque la concentration de solide en surface atteint une concentration critique caractéristique du gel (étape 2). A ce stade, la taille de la particule est alors figée. L'eau contenue dans la première croûte est évacuée par diffusion entre le ménisque des pores et la surface de la particule (étape 3). Une fois la croûte séchée, le cœur continue à réduire par transport diffusif de l'eau de la surface du cœur vers la surface de la particule. Lorsque la cinétique de séchage est modérée, l'eau évacuée est remplacée par de l'air (étape 4). Plusieurs hypothèses sont envisagées pour la distribution du gaz à l'intérieur du cœur :

- le gaz se répartit uniformément dans le cœur (grande dispersion du gaz) ;
- le gaz reste à proximité de la surface du cœur (faible dispersion du gaz) ;

Les deux scénarios n'occasionnent pas, à priori, de différences notables sur la structure finale du grain sec mais jouent essentiellement sur la durée du séchage. Nous avons choisi de coder le scénario préférant une grande dispersion du gaz dans la particule. Nous pensons, à ce stade, discriminer les deux modes de répartition de l'air dans le cœur expérimentalement.

Au cours de cette étape, la particule peut rester sphérique ou bien se déformer. Lorsque la concentration de solide à la surface du cœur atteint la concentration critique, la croûte s'épaissit. L'eau contenue dans cette nouvelle croûte est à nouveau évacuée par transport diffusif (retour à l'étape 3). Ce processus itératif se poursuit jusqu'à l'élimination totale de l'eau (étape 5). Ceci est illustré sur la Figure 31.

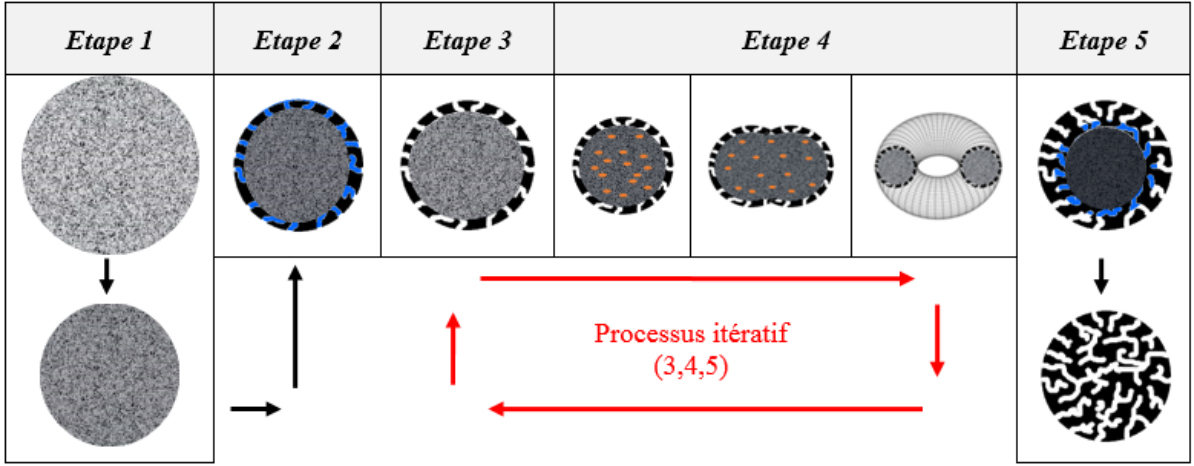


Figure 31 : Schéma des différentes étapes lors du séchage par formation d'une croûte viscoélastique. L'hypothèse du gaz qui restant à proximité de la surface du cœur n'est pas visible.

2.2 Cœur rétrécissant et formation de la première croûte

La particule considérée est de géométrie sphérique et isotrope, ce qui nous autorise à travailler en symétrie sphérique. Le transport du solide dans le gel est décrit par une loi de diffusion de Fick (voir équation (28)).

$$\frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} = -\mathcal{D}_{\text{sol}} 4\pi \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{\text{sol}}}{\partial r} \right) \quad (28)$$

avec \mathcal{D}_{sol} le coefficient de diffusion solide, C_{sol} la concentration solide et r la coordonnée radiale. Nous avons comme conditions aux limites, en l'absence de diffusion solide au centre et à l'extérieur de la goutte :

$$\left. \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} \right|_{r=0} = -\mathcal{D}_{\text{sol}} 4\pi dr^2 \left. \frac{\partial C_{\text{sol}}}{\partial r} \right|_{r=dr} \quad (29)$$

$$\left. \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} \right|_{r=R_p} = -\mathcal{D}_{\text{sol}} 4\pi r^2 \left. \frac{\partial C_{\text{sol}}}{\partial r} \right|_{r=R_p - dr} \quad (30)$$

avec R_p le rayon de la particule. Lorsque le solide diffuse, il y a contre-diffusion de l'eau liquide. Pour cela, un bilan volumique pour chacune des tranches doit être respecté (équation (32)) :

$$\frac{\partial V_{\text{tranche}}}{\partial t} = 0 = \frac{\partial (V_{\text{eau}} + V_{\text{sol}})}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{n_{\text{eau}} M_w^{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} + \frac{n_{\text{sol}} M_w^{\text{sol}}}{\rho_{\text{sol}}} \right)}{\partial t} \quad (31)$$

$$\frac{\partial n_{\text{eau}}}{\partial t} = -\frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{sol}}} \frac{M_w^{\text{sol}}}{M_w^{\text{eau}}} \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} \quad (32)$$

avec V_{tranche} le volume de la tranche considérée, V_{eau} le volume d'eau, V_{sol} le volume de solide, n_{eau} la quantité molaire d'eau, n_{sol} la quantité molaire de solide, M_w^{eau} la masse moléculaire de l'eau et M_w^{sol} la masse moléculaire de solide. Dans le cas de la tranche externe, l'eau sort de la goutte par transfert externe (Figure 32). A l'interface de la goutte, la pression partielle de l'eau libre correspond à la pression de la vapeur saturante de l'eau $P_{\text{eau}}^{\text{sat}}$ à l'équilibre avec le gel. Cette pression de vapeur saturante peut être déterminée à partir de la pression de vapeur de l'eau libre et du coefficient d'activité du liquide, noté a_w [89] :

$$P_{\text{eau}}^{\text{sat}} = \frac{P_{\text{vap}}^{\text{libre}}}{a_w} \quad (33)$$

Le coefficient d'activité dépend évidemment de la nature de la suspension et peut-être fonction, par exemple, de la température et des propriétés physico-chimiques de la suspension. Dans notre cas, nous étudions le séchage de suspension très diluée, dont la fraction volumique est inférieure ou égale à 16%. Dans ces conditions, le coefficient d'activité est compris entre 0.97 et 1 [90, 91]. Dans notre cas nous supposons qu'il vaut 1.

La pression de vapeur de l'eau libre est donnée par la formule de Rankine qui présente une bonne précision (écart de 0.39 à 4.1% sur la plage de température 5 à 140°C par rapport aux tables thermodynamiques) :

$$\ln(P_{\text{vap}}^{\text{libre}}) = 13.7 - \frac{5120}{T} \quad (34)$$

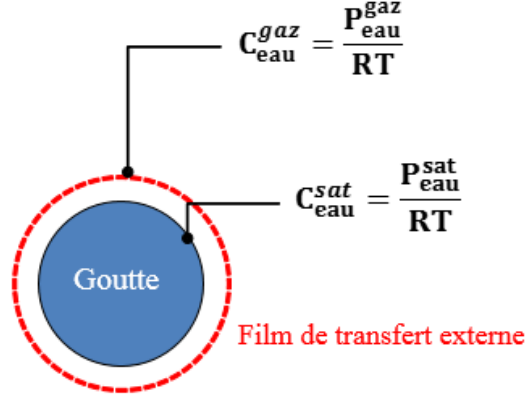


Figure 32 : Schéma représentant le transfert externe de l'eau.

Le débit molaire de transfert de l'eau vapeur à travers le film externe est donné par l'équation :

$$\left. \frac{\partial n_{\text{eau}}}{\partial t} \right|_{r=R_p} = -k_{\text{gs}} 4\pi R_p^2 (C_{\text{eau}}^{\text{sat}} - C_{\text{eau}}^{\text{gaz}}) \quad (35)$$

où k_{gs} est le coefficient de transfert de matière gaz-liquide, $C_{\text{eau}}^{\text{sat}}$ est la concentration d'eau à l'interface de la goutte et $C_{\text{eau}}^{\text{gaz}}$ la concentration d'eau dans le gaz. L'équation (35) peut se réécrire comme :

$$\left. \frac{\partial n_{\text{eau}}}{\partial t} \right|_{r=R_p} = -k_{\text{gs}} 4\pi R_p^2 \left(\frac{P_{\text{eau}}^{\text{sat}}}{RT} - C_{\text{eau}}^{\text{gaz}} \right) \quad (36)$$

avec R la constante des gaz parfait. Pour estimer le transfert de matière gaz-liquide (qui dépend du nombre de Sherwood), nous utilisons une corrélation pour une particule unique dans un écoulement fluide [92]. Le nombre de Sherwood, noté Sh , représente le rapport entre le transfert total de masse et le transfert par diffusion et vaut dans ce cas (pour $10 \leq Re_g \leq 1000$) :

$$Sh = 2 + 0.6 Re_g^{1/2} Sc_g^{1/3} \quad (37)$$

avec Re_g le nombre de Reynolds de la goutte et Sc_g le nombre de Schmidt de la goutte. Sachant que $Sh = k_{\text{gs}} D_p / \mathcal{D}_m$, l'expression du coefficient de transfert de masse gaz-solide pour $1 < Re_g < 1000$:

$$k_{\text{gs}} = \frac{\mathcal{D}_m}{D_p} \left(2 + 0.6 Re_g^{1/2} Sc_g^{1/3} \right) \quad (38)$$

avec \mathcal{D}_m est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air et D_p le diamètre de la particule. A partir des expériences, ce coefficient de transfert sera ajusté d'un facteur α_{gs} pour prendre en compte le cas particulier de l'expérience de lévitation acoustique :

$$k_{gs} = \frac{1}{\alpha_{gs}} \frac{D_m}{D_g} \left(2 + 0.6 \text{Re}_g^{1/2} \text{Sc}_g^{1/3} \right) \quad (39)$$

Au niveau de l'approche numérique, la goutte est discrétisée suivant son rayon en tranche d'épaisseur constante. Lorsque le diamètre de la particule réduit, la dernière tranche (tranche externe) est d'épaisseur variable et il s'agit d'un maillage pseudo-adaptatif. A chaque instant, l'épaisseur de la dernière tranche est recalculée à partir des volumes de solide et de liquide contenu dans celle-ci :

$$dr \Big|_{r=R_p} = \frac{V_{\text{tranche}}^{\text{liq}} \Big|_{r=R_p} + V_{\text{tranche}}^{\text{sol}} \Big|_{r=R_p}}{4\pi (R_p - dr)^2} \quad (40)$$

avec $V_{\text{tranche}}^{\text{liq}}$ le volume de liquide dans la tranche et $V_{\text{tranche}}^{\text{sol}}$ le volume de solide dans la tranche. Le rayon total de la particule est calculé en sommant toutes les épaisseurs de tranches :

$$R_p = \sum_{j=1}^{nr} dr_j \quad (41)$$

Les volumes de liquide et de solide dans chaque tranche sont recalculés à partir du nombre de moles solide ou liquide présentes :

$$V_{\text{tranche}}^{\text{sol}} = \frac{n_{\text{sol}} M_w^{\text{sol}}}{\rho_{\text{sol}}} \quad (42)$$

$$V_{\text{tranche}}^{\text{liq}} = \frac{n_{\text{eau}} M_w^{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad (43)$$

Et la somme des volumes doit respecter le volume de la tranche considérée :

$$V_{\text{tranche}} = V_{\text{tranche}}^{\text{liq}} + V_{\text{tranche}}^{\text{sol}} \quad (44)$$

La condition de formation de la première croûte est définie par une concentration limite de solide dans le gel. Cette concentration correspond au rapport du nombre de moles de solide dans la tranche sur le volume de celle-ci (à ce stade la tranche n'est occupée que par de l'eau et du solide) :

$$C_{\text{sol}} = \frac{n_{\text{sol}}}{V_{\text{tranche}}} \quad (45)$$

On en déduit de la même façon la concentration d'eau :

$$C_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{V_{\text{tranche}}} \quad (46)$$

La condition de formation de croûte peut être également définie par une masse volumique limite de la suspension constituant la particule. Il y a une relation linéaire entre la concentration de solide et la masse volumique de la suspension. Celle-ci est exprimée comme le rapport de la masse de solide m_{sol} plus celle de l'eau m_{eau} sur la somme des deux volumes :

$$\rho_p = \frac{m_{sol} + m_{eau}}{V_{sol} + V_{eau}} = \frac{M_w^{sol} n_{sol} + M_w^{eau} n_{eau}}{V_{sol} + V_{eau}} = M_w^{sol} C_{sol} + M_w^{eau} C_{eau} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} V_{sol} + V_{eau} &= \frac{M_w^{sol} n_{sol}}{\rho_{sol}} + \frac{M_w^{eau} n_{eau}}{\rho_{eau}} \\ \Leftrightarrow 1 &= \frac{M_w^{sol} C_{sol}}{\rho_{sol}} + \frac{M_w^{eau} C_{eau}}{\rho_{eau}} \end{aligned} \quad (48)$$

On en déduit ainsi la relation linéaire entre la masse volumique de la particule et la concentration de solide :

$$\rho_p = \rho_{eau} + M_w^{sol} C_{sol} \left(1 - \frac{\rho_{eau}}{\rho_{sol}} \right) \quad (49)$$

Dans l'exemple suivant, la concentration limite de formation de croûte est fixée à 35000 mol.m^{-3} , ce qui correspond à une densité de suspension égale à 2571 kg.m^{-3} . Le Tableau 5 montre l'évolution des concentrations et de la masse volumique de la goutte entre l'état initial et la formation de la croûte.

Etat	Densité solide [kg/m ³]	Densité eau [kg/m ³]	M_w^{sol} [kg.mol ⁻¹]	M_w^{eau} [kg.mol ⁻¹]	Charge solide [%]	Fraction volumique [%]	C_s [mol.m ⁻³]	ρ_{susp} [kg.m ⁻³]
Initial	3970	1000	0.06	0.018	25	7.75	5125.23	1230.05
Formation de croûte	3970	1000	0.06	0.018	91.68	52.90	35000	2571

Tableau 5 : Densité et concentration solide de la particule à l'état initial et au moment de la formation de la croûte en surface.

Numériquement, nous posons comme paramètres le taux de croûtage, noté C_c , correspondant à la fraction volumique pour laquelle nous formons la croûte visqueuse à la surface de la particule. Il s'agit d'un paramètre qui sera ajusté expérimentalement pour chaque suspension étudiée.

Dans le cas où la première croûte n'est pas encore formée, il est nécessaire de contrôler la quantité d'eau contenue dans la tranche externe. Lorsqu'elle atteint 0, il faut décrémenter de 1 le nombre de tranches :

$$\text{si } n_{eau}^{R_p} < 0 \text{ alors } nr = nr - 1 \quad (50)$$

La condition de formation de la première croûte est donnée par l'équation (51). Dans ce cas, le nombre de tranches nr devient alors fixe et correspond au nombre de tranches initiales du cœur ($nr_{cœur}$) :

$$\text{si } C_{sol}^{R_p} \geq C_{sol}^{lim} \text{ alors } nr_{cœur} = nr \quad (51)$$

La Figure 33 montre une simulation des étapes 1 et 2 correspondant au rétrécissement de la goutte et à la formation de la première croûte. La concentration de solide en périphérie augmente lors du rétrécissement jusqu'à atteindre la concentration limite de formation de croûte à 276 s. La croûte externe possède alors une porosité et est remplie d'eau.

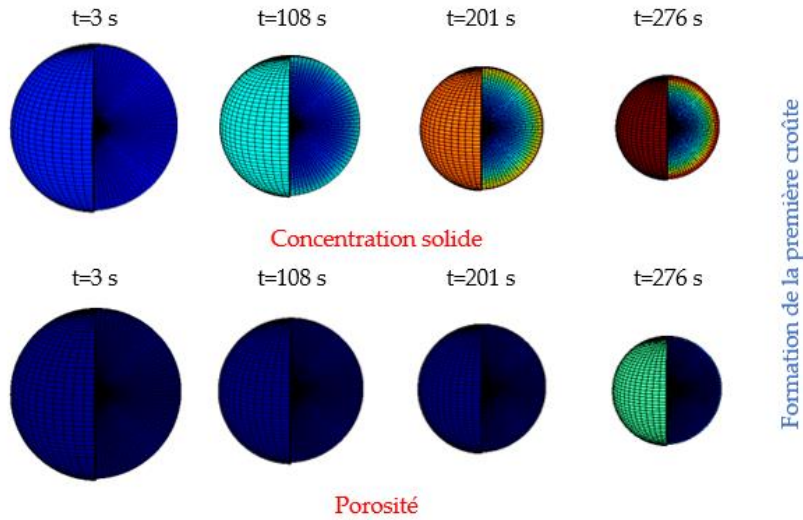


Figure 33 : Visualisation 3D des simulations numériques des étapes 1 et 2 du séchage.

2.3 Séchage de la croûte

Au cours de cette étape, l'eau contenue dans la croûte (formée à l'étape 2) est éliminée. Le transfert de matière de l'eau à l'interface gaz-liquide située à l'intérieur de la croûte et le gaz à l'extérieur du grain est une combinaison du transport diffusif interne dans la partie gazeuse des pores et du transfert externe dans la couche limite autour du grain. Cette étape est schématisée par la Figure 34.

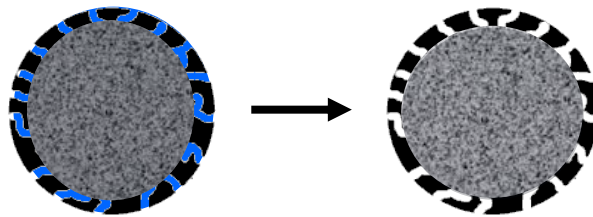


Figure 34 : Schéma représentant le séchage de la croûte (étape 3) : l'eau contenue dans la croûte est éliminée.

Comme lors des étapes 1 et 2, le transfert externe est caractérisé par le coefficient de transfert externe k_{gs} . Le transport diffusionnel interne est quant à lui modélisé par un coefficient de transfert apparent (noté k_{gs}^p) défini comme le ratio de la diffusion moléculaire de la vapeur dans l'air \mathcal{D}_m , et de l'épaisseur de la zone sèche corrigée par la tortuosité τ :

$$k_{gs}^p = \frac{\mathcal{D}_m}{\tau \delta} \quad (52)$$

avec l'épaisseur de la zone sèche défini par :

$$\delta = \sum_{j=nr_{\text{coeur}}}^{nr} dr \quad (53)$$

L'utilisation d'un coefficient de transfert global (k_{gs}^{global}) permet de s'affranchir de la discrétisation spatiale du grain, très couteuse en temps de calcul, tout en respectant la physique. Ce coefficient global doit tenir compte de la diminution de surface mouillée en contact avec la zone sèche des pores de la croûte. Le débit molaire de transfert peut être déterminé à partir d'un coefficient de transfert global, de la surface de la particule et de la force motrice correspondant à la différence de concentration entre le gaz à l'interface gaz-liquide et le gaz autour des grains. L'accumulation de vapeur d'eau dans les pores et dans le film externe étant négligeable, il y a conservation des débits molaires dans les pores et dans le film externe décrit par l'équation :

$$\begin{aligned} \phi &= k_{gs}^{\text{global}} A_p \left(\frac{P_{\text{eau}}^{\text{sat}}}{RT} - C_{\text{eau}}^{\text{gaz}} \right) \\ &= k_{gs}^p A_p^{\text{wet}} \left(\frac{P_{\text{eau}}^{\text{sat}}}{RT} - C_{\text{eau}}^{\text{surf}} \right) \\ &= k_{gs} A_p (C_{\text{eau}}^{\text{surf}} - C_{\text{eau}}^{\text{gaz}}) \end{aligned} \quad (54)$$

où A_p est la surface de la particule et A_p^{wet} est la surface mouillée de la particule. L'équation (55) explicite la surface mouillée de la croûte en fonction de la taille de la particule, de l'épaisseur de la zone sèche dans la croûte et de la porosité moyenne $\varepsilon_p^{\text{moy}}$ de celle-ci :

$$\begin{aligned} A_p^{\text{wet}} &= 4\pi (R_g - \delta)^2 \varepsilon_p^{\text{moy}} \\ &= A_p \left(1 - \frac{\delta}{R_p} \right)^2 \varepsilon_p^{\text{moy}} \end{aligned} \quad (55)$$

On obtient alors le coefficient de transfert global (k_{gs}^{global}) qui tient compte du transport diffusif interne dans la partie gazeuse des pores de la croûte et du transfert externe dans la couche limite autour du grain.

$$\frac{1}{k_{gs}^{\text{global}}} = \frac{\delta}{\frac{\mathcal{D}_m}{\tau} \varepsilon_p^{\text{moy}} \left(1 - \frac{\delta}{R_p} \right)^2} + \frac{1}{k_{gs}} \quad (56)$$

L'étape 3 prend fin lorsque la croûte est entièrement sèche et quand le ménisque dans les pores atteint le cœur encore liquide de la particule. Pendant la phase de séchage de la croûte, le solide et l'eau continuent de diffuser dans le cœur. L'équation (28) et l'équation (32) restent valable

dans le cœur avec une condition aux limites à la surface du cœur qui correspond au transfert global de l'eau entre le ménisque et le gaz externe.

$$\left. \frac{\partial n_{\text{eau}}}{\partial t} \right|_{r=R_{\text{core}}} = -k_{\text{gs}}^{\text{global}} 4\pi R_p^2 \left(\frac{p_{\text{eau}}^{\text{sat}}}{RT} - C_{\text{eau}}^{\text{gaz}} \right) \quad (57)$$

2.4 Réduction du cœur et épaississement de la croûte

Une fois la croûte sèche, l'eau contenue dans le cœur se vaporise. Compte tenu de la taille fixe de la particule à cet instant, l'eau perdue par évaporation doit obligatoirement être remplacée par du gaz provenant de l'extérieur. Cette hypothèse est valable uniquement pour des particules non déformables. Dans le cas contraire la particule se déforme et il n'y a pas nécessairement d'entrée de gaz, la particule perd alors sa sphéricité. Cela peut avoir lieu pour un séchage très rapide pouvant provoquer une dépression dans le cœur et engendrer ainsi une déformation voire le flambement de la particule. La diffusion du solide et de l'eau dans le cœur ne s'effectue que dans les phases solide et liquide contenues dans chacune des tranches. Il est important de mentionner que dans cette étape, trois phases sont présentes dans le cœur (liquide, solide et le gaz). Il est donc nécessaire de corriger la surface de diffusion du solide par le taux de rétention volumique de la phase liquide (noté ε_{liq}) et de la phase solide (noté ε_{sol}) :

$$\frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} = \mathcal{D}_{\text{sol}} 4\pi \frac{\partial}{\partial r} \left((1 - \varepsilon_{\text{gaz}}) r^2 \frac{\partial C_{\text{sol}}}{\partial r} \right) \quad (58)$$

Avec les conditions aux limites correspondantes :

$$\text{si } nr_{\text{core}} \neq 1 \text{ alors } \left. \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} \right|_{r=0} = \mathcal{D}_{\text{sol}} 4\pi (1 - \varepsilon_{\text{gaz}}) dr^2 \left. \frac{\partial C_{\text{sol}}}{\partial r} \right|_{r=dr} \quad (59)$$

$$\text{si } nr_{\text{core}} = 1 \text{ alors } \left. \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} \right|_{r=0} = 0 \quad (60)$$

$$\left. \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} \right|_{r=R_{\text{core}}} = -\mathcal{D}_{\text{sol}} 4\pi (1 - \varepsilon_{\text{gaz}}) r^2 \left. \frac{\partial C_{\text{sol}}}{\partial r} \right|_{r=R_{\text{core}} - dr} \quad (61)$$

Deux scénarios ont été envisagés pour décrire l'entrée du gaz dans le cœur (Figure 35). Le scénario 1 correspond à une répartition homogène du gaz dans le cœur. Le scénario 2, quant à lui, décrit une entrée du gaz en périphérie du cœur. Ces deux descriptions correspondent à une vitesse différente de dispersion du gaz dans le cœur.

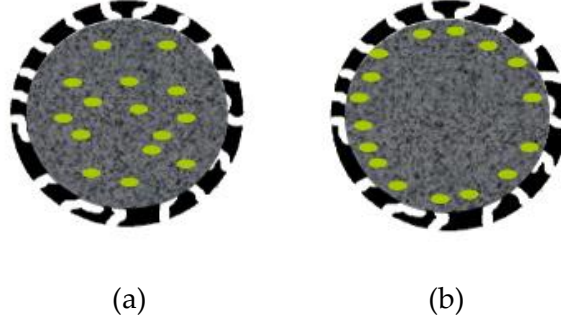


Figure 35 : Schémas représentant les deux scénarios possibles lors de l'entrée de gaz : (a) répartition homogène du gaz, (b) répartition du gaz en surface.

Le débit volumique de gaz entrant dans le cœur est fonction du débit molaire d'eau sortant de celui-ci :

$$\frac{dV_{\text{gaz}}}{dt} = k_{\text{gs}}^{\text{global}} 4\pi R_p^2 \left(\frac{P_{\text{eau}}^{\text{sat}}}{RT} - C_{\text{eau}}^{\text{gaz}} \right) \quad (62)$$

Dans le cas du scénario 1, la variation temporelle du taux de rétention volumique du gaz est identique le long du rayon du cœur :

$$\frac{d\varepsilon_{\text{gaz}}}{dt} = \frac{\frac{dV_{\text{gaz}}}{dt}}{\int_0^{R_{\text{cœur}}} 4\pi r^2 dr}, \forall r \quad (63)$$

Pour le scénario 2, seule la tranche périphérique reçoit le débit de gaz :

$$\frac{d\varepsilon_{\text{gaz}}}{dt} = \frac{\frac{dV_{\text{gaz}}}{dt}}{4\pi r^2 dr} \Big|_{r=R_{\text{cœur}}-dr}, \text{ pour } r = R_{\text{cœur}} - dr \quad (64)$$

$$\frac{d\varepsilon_{\text{gaz}}}{dt} = 0, \text{ pour } r < R_{\text{cœur}} - dr \quad (65)$$

Le bilan de matière de l'eau liquide dans le cœur prend en compte la contre diffusion du solide et l'entrée du gaz. Pour le cas du scénario 1, ce bilan est donné par :

$$\text{pour } r < R_{\text{cœur}} - dr : \frac{\partial n_{\text{eau}}}{\partial t} = \underbrace{-\frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{sol}}} \frac{M_w^{\text{sol}}}{M_w^{\text{eau}}} \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t}}_{\text{contre diffusion}} - \underbrace{\frac{V_{\text{tranche}}^r \rho_{\text{eau}}}{M_w^{\text{eau}}} \frac{d\varepsilon_{\text{gaz}}}{dt}}_{\text{entrée du gaz}} \quad (66)$$

Dans le cas du scénario 2, ce bilan est donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pour } r = R_{\text{cœur}} - dr : \frac{\partial n_{\text{eau}}}{\partial t} = \underbrace{-\frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{sol}}} \frac{M_w^{\text{sol}}}{M_w^{\text{eau}}} \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t}}_{\text{contre diffusion}} - \underbrace{\frac{V_{\text{tranche}}^r \rho_{\text{eau}}}{M_w^{\text{eau}}} \frac{d\varepsilon_{\text{gaz}}}{dt}}_{\text{entrée du gaz}} \\ \text{pour } r < R_{\text{cœur}} - dr : \frac{\partial n_{\text{eau}}}{\partial t} = -\frac{\rho_{\text{eau}}}{\rho_{\text{sol}}} \frac{M_w^{\text{sol}}}{M_w^{\text{eau}}} \frac{\partial n_{\text{sol}}}{\partial t} \end{array} \right. \quad (67)$$

La croûte s'épaissit lorsque la concentration de solide dans le gel atteint la concentration limite. Le nombre de tranches constituant le cœur est alors décrémenté de 1. Ceci correspond à l'étape 5.

$$\text{si } C_{\text{sol}}^{\text{cœur}} \geq C_{\text{sol}}^{\text{lim}} \text{ alors } nr_{\text{cœur}} = nr_{\text{cœur}} - 1 \quad (68)$$

L'eau contenue dans la nouvelle croûte va être vaporisée selon le mécanisme décrit dans l'étape 3. Les étapes 3, 4 et 5 prennent part à un processus itératif qui se termine lorsque la totalité de l'eau a été vaporisée.

2.5 Isothermicité de la particule

En toute rigueur, le modèle doit être complété par un bilan thermique sur la goutte pour prendre en compte un éventuel gradient de température. Cependant, le gradient maximal pendant le séchage peut être estimé à l'aide d'une analyse adimensionnelle. On pose comme condition que si le gradient n'excède pas 1% de la température moyenne dans le grain, la goutte peut être supposée isotherme, et ainsi aucun bilan thermique n'est à ajouter au modèle précédent. Pour estimer ce gradient, il est nécessaire d'évaluer le flux thermique maximal d'évaporation de l'eau. Pour cela, nous avons considéré une pression de vapeur saturante de l'eau à 1 atmosphère (100 °C) et un gaz environnant sec. Le coefficient de transfert externe maximal entre la goutte et le gaz est donné par le coefficient k_{gs} . Le flux thermique maximal d'évaporation de l'eau est donné par :

$$\phi_{\text{max}} = k_{gs} \frac{P_{\text{sat}, 100^\circ\text{C}}^{\text{libre}}}{R \times (100 + 273.15)} L_v \quad (69)$$

Le flux de conduction maximal dans le grain est donné par une approximation linéaire de la loi de Fourier.

$$\phi_{\text{cond}} = -\lambda_g \frac{\Delta T}{R_p} \quad (70)$$

Si tout le flux thermique d'évaporation est conduit par la goutte, on a :

$$\Delta T = \frac{R_p}{\lambda_g} k_{gs} \frac{P_{\text{sat}, 100^\circ\text{C}}^{\text{libre}}}{R \times (100 + 273.15)} L_v \quad (71)$$

Que nous pouvons exprimer relativement par rapport à la température moyenne du grain :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{R_p}{\lambda_g} k_{gs} \frac{P_{\text{sat}, 100^\circ\text{C}}^{\text{libre}}}{R \times (100 + 273.15)} \frac{L_v}{T} \quad (72)$$

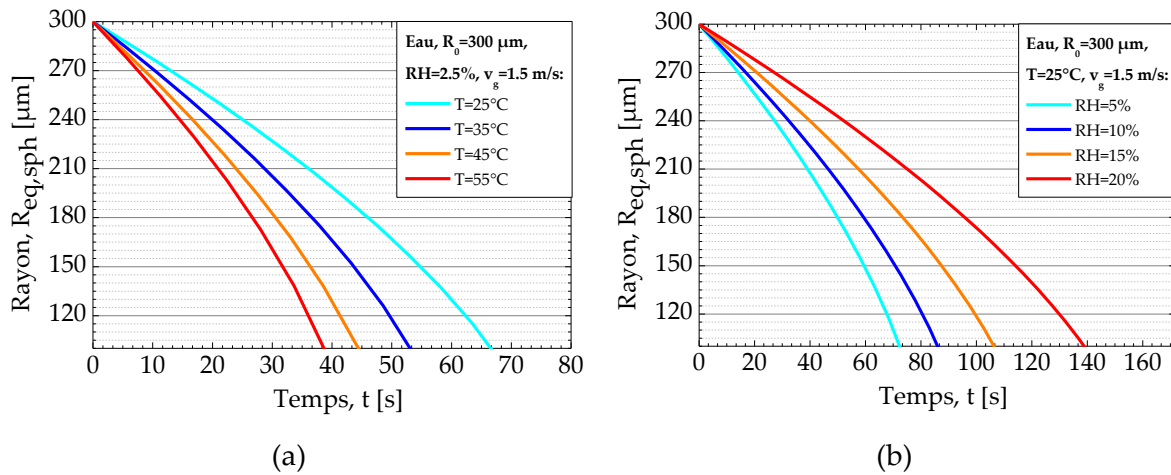
Le Tableau 6 donne une estimation du gradient de température maximal pour une particule de boehmite et pour une température moyenne de 80°C. On constate que ce gradient est de l'ordre de 0.54 % soit environ 0.4°C à 80°C. Il est donc raisonnable de considérer le grain isotherme.

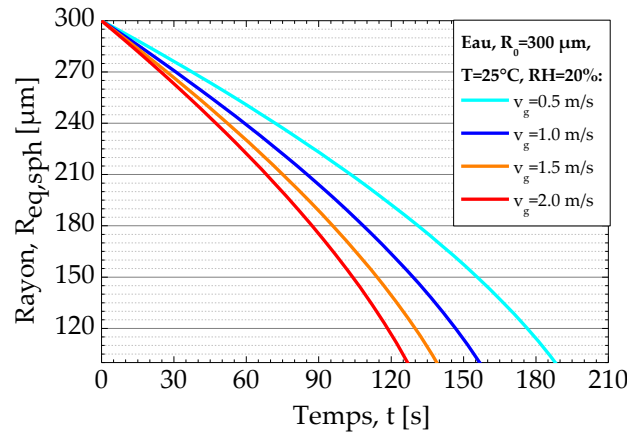
$P_{sat,100^{\circ}C}^{libre} [Pa]$	$k_{gs} [m.s^{-1}]$	$L_v [J.mol^{-1}]$	$R_p [m]$	$T [^{\circ}C]$	$\frac{\Delta T}{T} [\%]$
101325	0.003	40642.56	0.0015	80	
$\lambda_{g,alumine} [W.m^{-1}.K^{-1}]$	$\lambda_{eau} [W.m^{-1}.K^{-1}]$	Fraction volumique [%]	$\lambda_{Boehmite} [W.m^{-1}.K^{-1}]$	$\Phi [W.m^{-2}]$	0.54
33	0.61	7.75	3.12	3982.22	

Tableau 6 : Evaluation du gradient de température relatif dans la particule.

2.6 Etude de sensibilité dans le cas de l'eau

Afin de visualiser l'effet du changement des paramètres du séchage, nous avons simulé le séchage d'une goutte d'eau de diamètre initial 600 μm . Pour simuler une concentration volumique de solide nulle correspondant à l'eau, nous avons imposé une fraction volumique très faible, soit $F_v = 1.10^{-10}\%$. Nous faisons varier les paramètres successivement afin de voir les effets de chacun d'eux sur les courbes d'évaporation. Ainsi, sur la Figure 36 nous avons tracés les rayons en fonction du temps de séchage pour l'effet du changement de (a) la température, (b) l'hygrométrie relative et (c) la vitesse de l'air. Dans le premier cas on remarque que plus la température augmente et plus le rayon décroît rapidement. La même conclusion est faite dans le deuxième cas lorsque l'hygrométrie relative diminue, et dans le troisième cas lorsque la vitesse de l'air augmente. La variation respective de ces paramètres augmente la cinétique de séchage et diminue le temps d'évaporation de la goutte.





(c)

Figure 36 : Courbes d'évaporation présentant le rayon de la goutte d'eau en fonction du temps, avec $R_0=300 \mu\text{m}$, pour (a) $RH=2.5\%$, $v_g=1.5 \text{ m/s}$ et T variables, (b) $T=25^\circ\text{C}$, $v_g=1.5 \text{ m/s}$ et RH variables, (c) $T=25^\circ\text{C}$, $RH=20\%$ et v_g variable.

2.7 Modélisation de la déformation mécanique

Dans un second temps, nous avons complété le modèle de séchage de goutte 1D afin de décrire la déformation de la goutte au cours du temps. Il ne s'agit pas d'un modèle purement mécanique qui serait très compliqué à mettre en œuvre vu la complexité du problème. En effet, d'un point de vue rhéologique il faudrait décrire l'élasticité d'une goutte puis la plasticité du grain solide. Nous avons donc développé un modèle de déformation qui décrit la transition entre la forme sphérique et la forme toroïdale. Dans la littérature, de nombreux auteurs décrivent le changement expérimental de forme d'une goutte de suspension colloïdale d'une sphère à un tore, ceci peu importe la méthode de séchage [5, 54, 62, 77, 93, 94, 95, 96].

2.7.1 Description de la géométrie du tore

Un tore est un solide géométrique représentant un tube courbé refermé sur lui-même. Il est généralement défini par ses deux rayons, R et r (voir Figure 37), et peut avoir trois géométries différentes (voir Tableau 7). Il est simplement défini par un système 3D d'équations paramétriques selon ses deux rayons (R , r), voir équation (73).

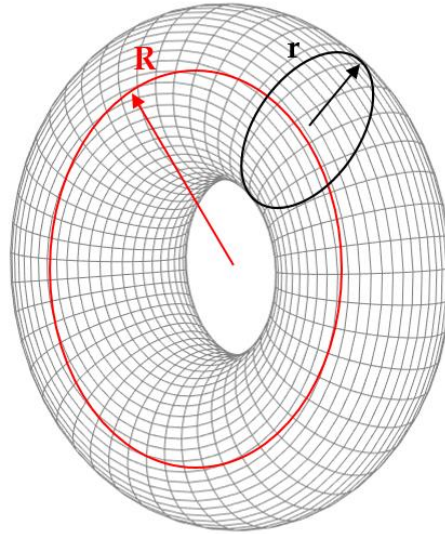


Figure 37 : Description de la géométrie d'un tore ouvert ($R > r$).

$$\begin{cases} x = (R + r \cos(v)) \cos(u) \\ y = (R + r \cos(v)) \sin(u) \\ z = r \sin(v) \end{cases} \quad (73)$$

Forme	Vue entière	Vue en coupe	Coupe transversale	Condition(s)
Sphère				$R=0, r>0$
Tore ouvert (Ring torus)				$R > r$
Tore à collier nul (Horn torus)				$R=r$
Tore croisé (Spindle torus)				$R < r$

Tableau 7 : Schéma de la sphère et des trois géométries différentes du tore.

2.7.2 Calcul du volume du tore

D'après le théorème de Guldin, la mesure du volume engendré par la révolution d'un élément de surface plane autour d'un axe situé dans son plan et ne le coupant pas (voir Figure 38), est égale au produit de l'aire de la surface par la longueur de la circonférence décrite par son centre de gravité :

$$V_{\text{tore}} = 2\pi OG \cdot A \quad (74)$$

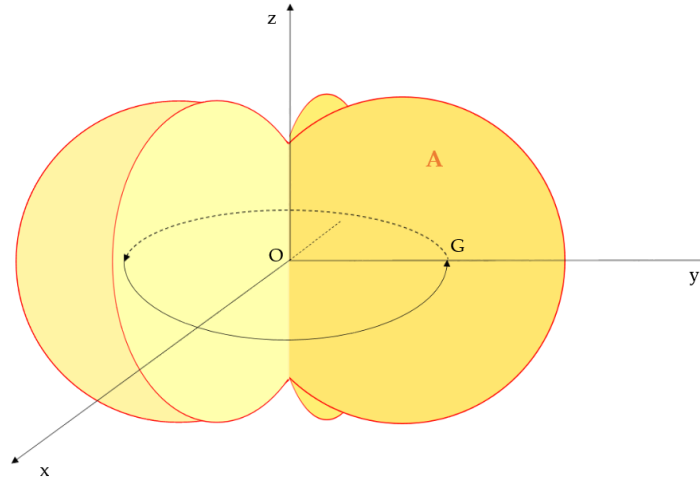


Figure 38 : Schéma du volume engendré par la révolution d'un élément de surface plane autour d'un axe situé dans son plan et ne le coupant pas (cas du tore croisé).

L'aire A, représentée sur la Figure 38, peut être déduite à l'aide du schéma de la Figure 39 par :

$$h = 2r \sin(\theta) \quad (75)$$

$$q = r \cos(\theta) \quad (76)$$

$$dq = r \sin(\theta) d\theta \quad (77)$$

$$A = \int_{\theta_0}^{\theta_1} h dq \quad (78)$$

$$A = \int_{\theta_0}^{\theta_1} 2r^2 \sin^2(\theta) d\theta \quad (79)$$

Si on pose $f(x) = \sin^2(x) = \frac{1 - \cos(2x)}{2}$, alors $F(x) = \left(\frac{1}{2}x - \frac{1}{4}\sin(2x) \right)$, et on obtient pour A :

$$A = r^2 \left(\theta_1 - \frac{\sin(2\theta_1)}{2} \right) \quad (80)$$

De plus d'après l'équation (79) on a :

$$dA = 2r^2 \sin^2(\theta) d\theta \quad (81)$$

Et on a :

$$OG \cdot A = \int_0^{\theta_1} OM \cdot dA \quad (82)$$

D'après la Figure 39, on sait que

$$OM = R + q = R + r \cos(\theta) \quad (83)$$

On peut maintenant calculer OG :

$$\begin{aligned} OG \cdot A &= \int_0^{\theta_1} OM \cdot dA \\ &= \int_0^{\theta_1} (R + r \cos(\theta)) (2r^2 \sin^2(\theta) d\theta) \\ &= \int_0^{\theta_1} 2Rr^2 \sin^2(\theta) d\theta + \int_0^{\theta_1} 2r^3 \cos(\theta) \sin^2(\theta) d\theta \\ &= R \cdot A + \frac{2}{3} r^3 \sin^3(\theta_1) \end{aligned} \quad (84)$$

On arrive donc à obtenir la distance OG par :

$$OG = R + \frac{2}{3} r^3 \frac{\sin^3(\theta_1)}{A} \quad (85)$$

Soit

$$OG = R + \frac{2}{3} r \frac{\sin^3(\theta_1)}{\left(\theta_1 - \frac{\sin(2\theta_1)}{2} \right)} \quad (86)$$

Ainsi d'après l'équation (74) on obtient le volume d'un tore à collier nul ou croisé ($R \leq r$) :

$$V_{\text{tore}} = 2\pi \left(Rr^2 \left(\theta_1 - \frac{\sin(2\theta_1)}{2} \right) + \frac{2}{3} r^3 \sin^3(\theta_1) \right) \quad (87)$$

Et dans le cas d'un tore ouvert ($R > r$) :

$$V_{\text{tore}} = 2\pi^2 r^2 R \quad (88)$$

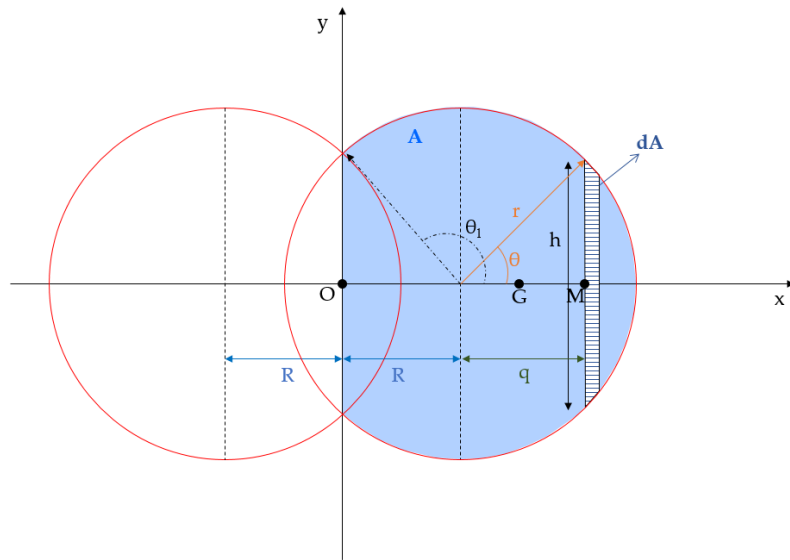


Figure 39 : Schéma d'une coupe transversale d'un tore croisé, pour le calcul de l'aire du plan A.

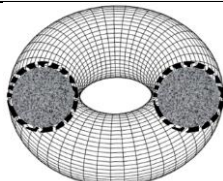
2.7.3 Modèle de déformation

Le modèle de déformation a été implémenté dans le celui du séchage d'une goutte de colloïde. Le code précédent est valable jusqu'au moment où l'on forme la première croûte solide (étapes 1 et 2). Dans ce cas précis, le débit d'eau liquide de sortie (étape 3) :

- peut contribuer au flambement des particules (lorsque la croûte est relativement faible) ;
- et / ou est remplacé par du gaz entrant à l'intérieur de la structure (étapes 4 et 5) ;

Afin de choisir entre l'une ou l'autre possibilité, il est nécessaire d'introduire un facteur de déformation. Celui-ci est compris entre 0 et 1 et permet de définir l'équilibre entre la déformation de la particule et l'entrée de gaz à l'intérieur de celle-ci (voir Tableau 8). Ce facteur, noté α_{def} , dépend du taux d'évaporation et des propriétés de la suspension colloïdale.

Il devra être estimé de façon expérimentale.

<i>Facteur de déformation</i> α_{def}	<i>Effet de la déformation</i>	<i>Forme de la particule après formation de la première croûte en surface</i>	<i>Forme de la particule en fonction du facteur de déformation α</i>
$\alpha_{def} = 1$	Déformation totale		


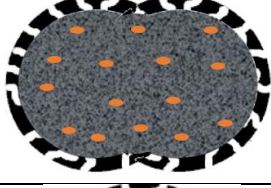
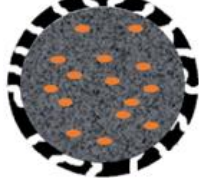
$0 < \alpha_{def} < 1$	Déformation partielle		
$\alpha_{def} = 0$	Pas de déformation		

Tableau 8 : Schéma du séchage de la particule après formation de la première croûte en surface (étape 3) en fonction du facteur de déformation α_{def} .

On définit la variation du volume du tore par l'équation suivante, en fonction du facteur de déformation α_{def} et du débit volumique de vapeur noté Q_{vap} :

$$\frac{dV_{tore}}{dt} = -\alpha_{def} Q_{vap} \quad (89)$$

De la même façon que l'équation (89), on définit la variation du volume de gaz entrant par :

$$\frac{dV_{gaz}}{dt} = (1 - \alpha_{def}) Q_{vap} \quad (90)$$

Ainsi, si $\alpha_{def} = 1$, on a une déformation totale de la particule sans entrée de gaz et si $\alpha_{def} = 0$, le volume du tore reste constant et du gaz entre dans la particule. On définit également un rayon constant R_{crit} tel que :

$$R + r = R_{crit} \quad (91)$$

Enfin, on peut définir aussi le taux de rétention volumique du gaz moyen (également appelée taux de vide ou encore porosité) $\bar{\varepsilon}_{gaz}$ par :

$$\bar{\varepsilon}_{gaz} = \frac{V_{gaz}}{V_{tore}} \quad (92)$$

Pour résumé, pour prendre en compte l'éventuelle déformation de la particule, on doit donc résoudre numériquement le système d'équation en fonction du temps suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV_{gaz}}{dt} = (1 - \alpha_{def}) Q_{vap} \\ R + r = R_{crit} \\ \frac{dV_{tore}}{dt} = -\alpha_{def} Q_{vap} \\ V_{tore} = 2\pi \left(Rr^2 \left(\theta_1 - \frac{\sin(2\theta_1)}{2} \right) + \frac{2}{3} r^3 \sin^3(\theta_1) \right) \text{ si } R \leq r \\ V_{tore} = 2\pi^2 r^2 R \text{ si } R > r \end{array} \right. \quad (93)$$

Nous résolvons le système numériquement par une combinaison d'un solveur d'intégration en temps et d'un algorithme de Newton-Raphson (codé en Fortran f-90).

2.8 Résultats numériques du séchage d'une goutte de silice colloïdale

Dans cette section, nous allons montrer un exemple de modélisation du séchage d'une goutte de suspension de silice. Les propriétés de la suspension ainsi que les conditions environnementales du séchage et les paramètres numériques sont détaillés dans le Tableau 9.

<i>Suspension</i>	SiO ₂
<i>Fraction volumique solide [%]</i>	5.3
<i>Forme des nanoparticules</i>	Sphériques
<i>Diamètre des nanoparticules [nm]</i>	50
<i>Température du gaz environnant [°C]</i>	25
<i>Hygrométrie relative [%]</i>	50
<i>Vitesse de gaz environnant [m.s⁻¹]</i>	0.36
<i>Diamètre initiale de la goutte [μm]</i>	942
<i>Masse volumique du solide [kg.m⁻³]</i>	2200
<i>Taux de croûtage C_c [%_{vol}]</i>	30
<i>Facteur α_{gs} du transfert externe [m.s⁻¹]</i>	1.0
<i>Taux de déformation α_{def} [-]</i>	0.80

Tableau 9 : Propriétés de la suspension, conditions environnementales du séchage et paramètres numériques utilisés pour l'exemple de la modélisation du séchage de silice SiO₂.

Le Tableau 10 et le Tableau 11 nous montre les résultats de la modélisation. On visualise la forme 3D de la particule au cours du séchage, avec son taux de vide représenté par la couleur de la particule. On remarque que lorsque la concentration limite est atteinte ($C_{sol}^{coeur} \geq C_{sol}^{lim}$), la somme des rayons du tore (R, r) devient constante ($R + r = R_{crit}$). En effet d'après la Figure 40, la sphère ($R=0, r>0$) passe alors à un tore croisé ($R<r$) et lorsque la condition $R=r$ est vrai, on passe à un tore à collier nul, puis à un tore ouvert ($R>r$). La variation du taux de vide représentée sur la Figure 40 montre que la porosité finale est proche de 32% et nous donne donc une compacité de croûte proche de 68% lorsque le coefficient α_{def} vaut 0.8. Ceci correspond au meilleur empilement de sphères monomodales [97].

<i>Temps [s]</i>	1	100	200	300	400
------------------	---	-----	-----	-----	-----

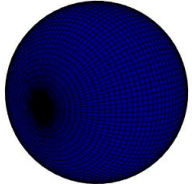
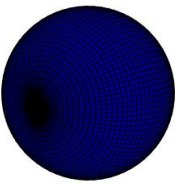
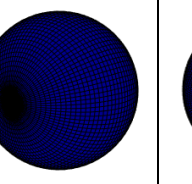
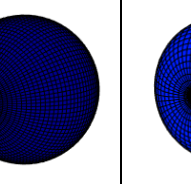
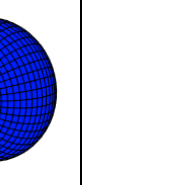
<i>Forme et taux de vide de la particule</i>					
<i>Condition(s)</i>	$R=0, r>0$	$R=0, r>0$	$R=0, r>0$	$R=0, r>0$	$R<r$
<i>Description</i>	Sphère	Sphère	Sphère	Sphère	Tore croisé
<i>r [μm]</i>	471	423	370	310	196
<i>R [μm]</i>	0	0	0	0	87
<i>Taux de vide [%]</i>	0	0	0	0	7

Tableau 10 : Visualisation 3D de la modélisation du séchage de Silice pour les paramètres et conditions du Tableau 9 pour la première partie du séchage (de $t=1s$ à $t=400s$).

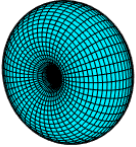
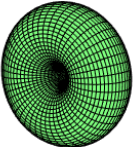
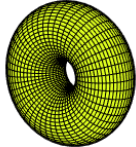
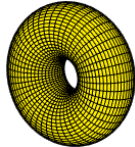
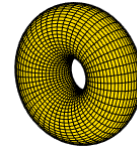
<i>Temps [s]</i>	500	600	700	800	900
<i>Forme et porosité de la particule</i>					
<i>Condition(s)</i>	$R=r$	$R>r$	$R>r$	$R>r$	$R>r$
<i>Description</i>	Tore à collier nul	Tore ouvert	Tore ouvert	Tore ouvert	Tore ouvert
<i>r [μm]</i>	142	123	115	111	110
<i>R [μm]</i>	142	160	168	172	173
<i>Taux de vide [%]</i>	17	24	29	31	32

Tableau 11 : Comme le Tableau 10, mais pour la seconde partie du séchage (de $t=500s$ à $t=900s$).

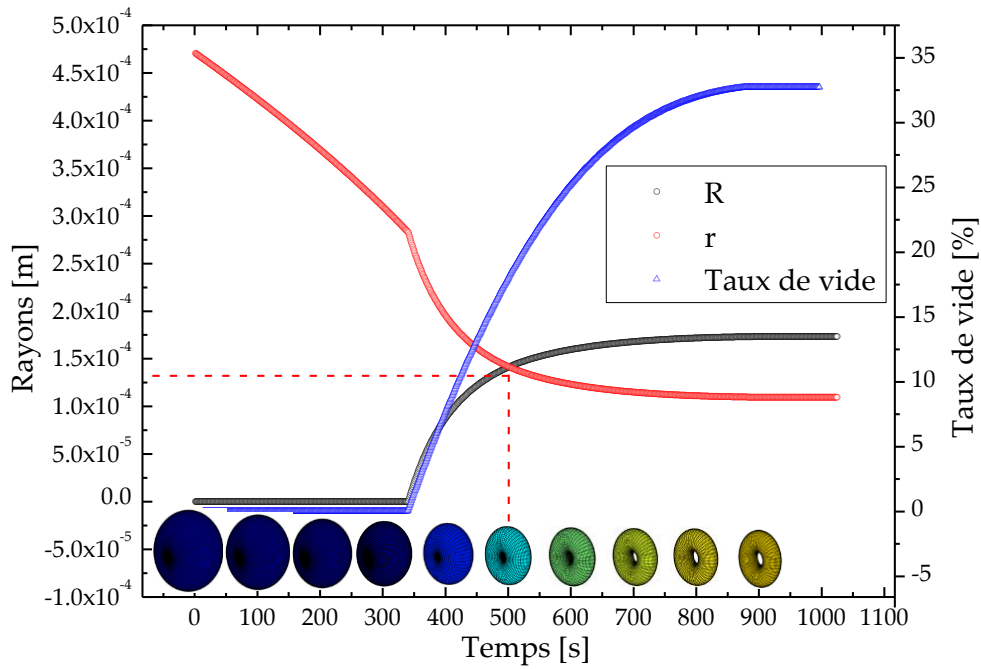


Figure 40 : Evolution des rayons du tore (R , r) et du taux de vide en fonction du temps de séchage.

2.9 Conclusion

Un modèle complet de séchage de particule a été développé. Il comprend les cinq étapes suivantes : (i) contraction de la particule (ii) formation de la première croûte (iii) séchage de la croûte (iv) contraction du cœur avec entrée de gaz (deux scénarios : distribution homogène du gaz, distribution en périphérie du cœur), (v) épaissement de la croûte. Le scénario supposant une large dispersion du gaz a été implémenté dans le modèle. Nous comptons sur les données expérimentales pour confirmer ou infirmer cette hypothèse. Le modèle est capable de prédire la distribution radiale de porosité et de concentration dans le grain ainsi que sa porosité moyenne. La résistance mécanique est très certainement liée à ces caractéristiques poreuses. Afin d'ajuster les paramètres numériques (facteur de déformation α_{def} , le coefficient de transfert externe α_{gs} , et le taux de croûtage C_c), on a besoin d'une expérimentation. En effet, le modèle doit encore être validé pour plusieurs conditions opératoires notamment pour d'autres températures, hygrométries et vitesse gaz (voir Chapitre 5). D'autres suspensions colloïdales devront également être testées afin de pouvoir corréler le séchage en fonction de leurs propriétés. Ainsi, le modèle ouvre un champ de perspectives très large en termes de prédiction sur les outils actuels, d'optimisation de ces outils et de dimensionnement de nouveaux outils. En effet, d'un point de vue R&D, un modèle d'atomiseur sera développé au sein de l'IFPEN en couplant le modèle de séchage de particule avec une description lagrangienne du mouvement des particules (seconde loi de Newton) et le champ de vitesse de gaz simulé par mécanique des fluides numérique. Il permettra

d'évaluer l'impact des paramètres géométriques (position des buses, injection du gaz, ...) et opératoires (vitesse d'éjection, temps de séjour, écoulement de l'air, température, humidité, ...). Il donnera des pistes d'amélioration du fonctionnement de l'atomiseur actuel de l'IFPEN et aidera à développer des règles de design dans l'optique de l'acquisition d'un futur outil.

Chapitre 3

Description des techniques expérimentales et diagnostics

Ce chapitre décrit les différents principes et caractéristiques techniques de l'expérience développée. La méthode de lévitation acoustique y est présentée avec ses avantages et limites, ainsi que la chambre d'évaporation et son dispositif de régulation/contrôle, de même que l'instrumentation optique mise au point durant ce travail de thèse.

3.1 Lévitation acoustique

La première expérience de lévitation acoustique d'une goutte semble avoir été réalisée par Bückes et Müller en 1933. La première description théorique d'un lévitateur acoustique n'a été publiée qu'en 1934, par King [98]. Depuis, de nombreux domaines de la recherche utilisent la lévitation acoustique pour, par exemple, des problématiques d'analyse chimique, de mécanique des fluides, d'électromagnétisme, etc.

Un léviteur acoustique utilise la force de pression de radiation exercée par une onde acoustique sur un objet pour le léviter ou, plus simplement, le pousser. En fonction de la densité de l'objet et de la longueur d'onde acoustique incidente et de sa puissance, la taille de l'objet lévité peut aller de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres. On peut ainsi étudier une goutte ou une particule solide unique, sans contact avec aucune surface et sans propriété particulière (pas de propriété magnétique par exemple). Avec cette méthode, il est également relativement aisé de changer les conditions environnementales comme la température, la composition du gaz environnant, etc.



Figure 41 : Goutte d'encre bleue dans un léviteur acoustique [99].

3.1.1 Principe d'un léviteur acoustique : bilan simplifié des forces

La lévitation acoustique est une lévitation active et généralement non asservie. La configuration la plus couramment utilisée est présentée sur la Figure 42. Notre expérience repose sur un léviteur ultrasonique de la société Tec5 GmbH. Dans sa version standard, ce léviteur est essentiellement constitué de deux parties, un émetteur (situé en bas) et un réflecteur d'ultrasons (situé en haut, de fréquence $f_s = 20$ à 100 kHz pour les systèmes Tec5). L'émetteur est un transducteur essentiellement composé d'une céramique piézo-électrique et d'une partie métallique (partie visible sur la Figure 42) servant de plan vibreur [100]. D'après la littérature, l'amplitude des vibrations de ce dernier est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ces vibrations sont transmises à l'air dans la direction du réflecteur (aligné axialement avec l'émetteur) par des ondes de pression qui se déplacent de proche en proche dans l'air environnant. En pratique, l'intensité du champ acoustique est contrôlée par l'alimentation électrique du transducteur qui varie, dans notre cas, entre 0.65 et 5 Watt.



Figure 42 : Schéma de principe et quelques photographies des différents lévitateurs acoustiques Tec5.

Le niveau de pression acoustique (*Sound Pressure Level* – SPL, en anglais) est fréquemment employé pour quantifier son intensité (valeur efficace) par rapport à une valeur de référence ($P_{\text{ref}} = 20 \mu\text{Pa}$). Il est donné en décibel de la valeur efficace (*RMS sound pressure*) de la pression acoustique :

$$\text{SPL} = 10 \log_{10} \left(P^2 / P_{\text{ref}}^2 \right) \quad (94)$$

Le réflecteur est fixé sur un micro-déplacement permettant d'ajuster précisément la distance transducteur-réflecteur, noté L_s . En effet, pour atteindre des conditions de lévitation maximale, obtenues pour une condition d'onde stationnaire, cette distance doit être un multiple de la demi-longueur d'onde acoustique :

$$L_s = \frac{n \lambda_{s\text{-gaz}}}{2}, \text{ avec } n = 1, 2, 3 \dots \quad (95)$$

La longueur d'onde $\lambda_{s\text{-gaz}}$ des ondes acoustiques est donnée par $\lambda_{s\text{-gaz}} f_s = c_{s\text{-gaz}}$ où $c_{s\text{-gaz}}$ est leur vitesse de propagation avec, pour un gaz parfait :

$$c_s = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{gaz}} P_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{gaz}}}} \quad (96)$$

avec γ_{gaz} le coefficient adiabatique du gaz et P_{gaz} sa pression (atmosphérique). Pour de l'air sec sous une pression d'une atmosphère et des températures comprises entre -20 et +40°C, la vitesse du son est souvent approximée par la relation suivante [101] :

$$c_{s\text{-gaz}} = (331.5 + 0.6 T_{\text{gaz}}) \quad (97)$$

Ce qui donne, dans notre cas à 25°C, $\lambda_{s\text{-gaz}} \approx 3.47 \text{ mm}$. Dans le cas plus général de l'air humide de pression P , de taux humidité relative HR et de température T_{gaz} (plage -30 à +70°C), on

peut estimer la vitesse du son à partir de l'équation (96) et de la loi d'évolution correspondante de sa masse volumique :

$$\rho_{\text{gaz}}(\text{HR}, T_{\text{gaz}}, P_{\text{gaz}}) = \frac{1}{287.06(T_{\text{gaz}} + 273.15)} \left(P_{\text{gaz}} - 230.617 \text{HR} \exp \left[\frac{17.5043 T_{\text{gaz}}}{241.2 + T_{\text{gaz}}} \right] \right) \quad (98)$$

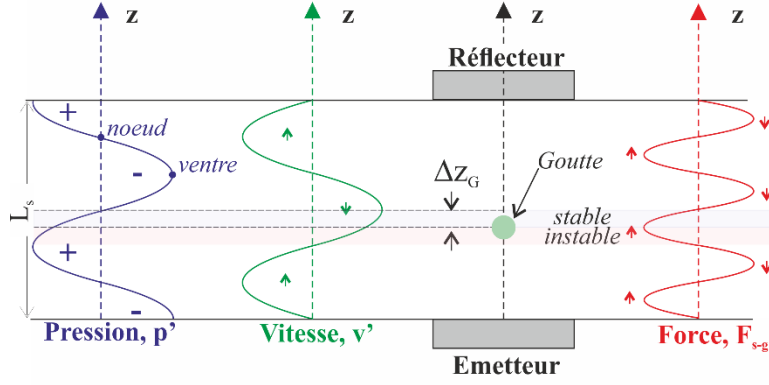


Figure 43 : Schéma de principe du champ de pression acoustique, vitesse fluide et force acoustique subit par une petite goutte à l'équilibre dans une onde acoustique stationnaire.

Dans le champ acoustique stationnaire, la goutte soumise à la gravité trouve une position d'équilibre près d'un nœud de pression, c'est-à-dire là où le gradient de pression est maximal, voir la Figure 43 et la Figure 44. Le calcul de la force exercée par le champ acoustique peut devenir extrêmement complexe suivant les hypothèses retenues, et notamment la taille relative et la déformabilité de la particule, l'amplitude et la forme de l'onde incidente, etc. En règle générale, du fait de la tension superficielle et pour un champ acoustique modéré, une petite goutte ($D \ll \lambda_{s\text{-gaz}}$) reste pratiquement sphérique alors qu'une plus grosse goutte (mais toujours avec $D \leq \lambda_{s\text{-gaz}}$) adopte une forme ostensiblement sphéroïdale.

Tous les nœuds de pression qui existent entre l'émetteur et réflecteur ne se valent pas en termes de lévitation. Seuls les nœuds les plus distants de l'émetteur et du réflecteur conduisent à une lévitation stable. Les explications de ce phénomène dépassent largement le cadre de nos travaux mais en guise de réponse, nous pouvons dire que, dans le champ proche de l'émetteur et du récepteur nous nous écartons notablement du modèle d'onde plane stationnaire. Près de ces surfaces, le champ acoustique y est très inhomogène. Loin de ces surfaces et pour une très petite particule non déformable, le calcul de la force acoustique consiste tout d'abord à estimer la pression acoustique entre l'émetteur et le réflecteur, avec selon Landau and Lifshitz [102] :

$$P_{s\text{-gaz}} = \frac{\langle p'^2 \rangle}{2\rho_{\text{gaz}} c_{s\text{-gaz}}^2} - \frac{\rho_{\text{gaz}}}{2} \langle v'^2 \rangle \quad (99)$$

avec :

$$\begin{aligned}\langle p'^2 \rangle &= \frac{A_0^2}{2} \cos^2 \left(\omega_{s-gaz} Z / c_{s-gaz} \right) \\ \langle v'^2 \rangle &= \frac{A_0^2}{2\rho_{gaz}^2 c_{s-gaz}^2} \sin^2 \left(\omega_{s-gaz} Z / c_{s-gaz} \right)\end{aligned}\quad (100)$$

où p' , v' représentent la pression et la vitesse d'une particule fluide sur l'axe z , $\omega_{s-gaz} = 2\pi f_s$ la pulsation de l'onde acoustique, A_0 une constante quantifiant l'amplitude de la vibration initiale. Le symbole $\langle \rangle$ est utilisé ici pour indiquer que les grandeurs sont moyennées sur une période temporelle du champ. Seconde étape, en opérant un bilan sur la quantité de mouvement transmise par l'onde acoustique à la goutte, nous obtenons l'expression de la force acoustique :

$$F_s = \pi \rho_{gaz} r_0^2 \left(\frac{A_0}{\rho_{gaz}} \right)^2 \sin^2(2k_{s-gaz} \Delta z_G) \Omega(k_{s-gaz} r_0) \quad (101)$$

où Δz_G représente l'écart en distance entre le centre de la goutte et le nœud le plus proche, et $k_{s-gaz} = 2\pi/\lambda_{s-gaz}$ le vecteur d'onde acoustique dans le gaz. La fonction $\Omega(k_{s-gaz} r_0)$ fait intervenir le ratio des densités des deux matériaux (du gaz environnant et de la goutte) et une série infinie de termes d'expansion du champ acoustique diffusé par la goutte. Dans le cas de très petites gouttes ($k_{s-gaz} r_0 \ll 1$) indéformables, elle se simplifie en :

$$\Omega(k_{s-gaz} r_0) = \frac{5}{16(k_{s-gaz} r_0)^2} \left[\sin(k_{s-gaz} r_0) - 2(k_{s-gaz} r_0) \cos(k_{s-gaz} r_0) \right] \quad (102)$$

Toujours selon Landau and Lifshitz [102], on obtient *in fine* que le module (symbole $| |$) de la force acoustique dépend de manière explicite du carré du rayon de la goutte :

$$|F_s| = \pi \rho_{gaz} r_0^2 \left(\frac{A_0}{\rho_{gaz}} \right)^2 \sin^2(2k_{s-gaz} \Delta z_G) \Omega(k_{s-gaz} r_0) \quad (103)$$

La goutte est également soumise à la force de pesanteur $|F_p| = \frac{4\pi}{3} r_0^3 \rho_g g$ où g est la constante de gravité. Par projection sur l'axe z orienté verticalement, l'équilibre de la goutte dans le piège (tel que décrit précédemment) est obtenu lorsque $|F_s| - |F_p| = 0$.

Dans cette étude, pour agir sur le taux d'évaporation de la goutte, nous soufflons également sur celle-ci avec un jet d'air (de taux d'humidité relative et température variables). Ce jet exerce également une force F_j axiale de trainée sur la goutte :

$$|F_j| = \frac{\pi r_0^2}{2} \rho_{gaz} C_g v_j^2 \quad (104)$$

où C_g est le coefficient de traînée de la goutte pour la surface de référence πr_0^2 et v_j la vitesse axiale initiale du jet au niveau du point de lévitation. Le nombre de Reynolds de la goutte dans le jet est défini par :

$$Re_g = \frac{2\rho_{gaz} v_g R_0}{\mu_{gaz}} \quad (105)$$

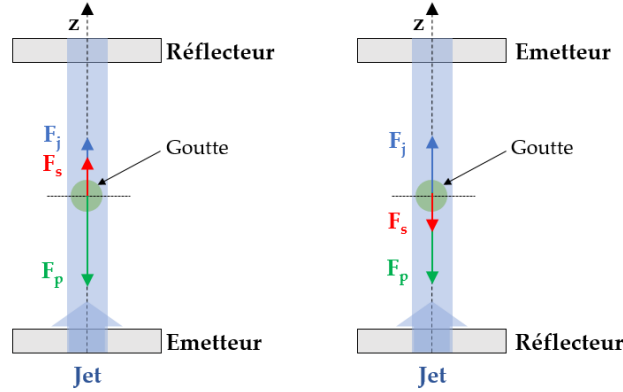


Figure 44 : Bilan des principales forces axiales contrôlant l'équilibre de la goutte dans le piège avec jet gazeux. F_j est la force de traînée hydrodynamique, F_p la force de pesanteur et F_s la résultante de la force de pression de radiation acoustique

Pour nos conditions expérimentales, où la vitesse du jet est modérée $0.1 < v_j \leq 3.6 \text{ m.s}^{-1}$, le nombre de Reynolds des gouttes est typiquement compris entre 1 et 230 (pour une goutte dont le diamètre vaut 1 mm). De ce fait, nous pouvons utiliser par exemple le coefficient de traînée (de van Allen) :

$$C_g = \frac{18.5}{Re_g^{0.6}} \quad (106)$$

En pratique, le jet peut être émis depuis l'émetteur (qui est donc percé, c'est le cas du système Tec5) ou bien depuis le réflecteur (qui est donc percé, solution retenue ici). Le problème avec l'injection par l'émetteur est que la condition d'équilibre est telle que la force de traînée agit dans le même sens sur la force acoustique pour contrer la gravité, voir la Figure 44. Cette traînée n'étant pas ajustable, cette configuration ne permet pas de faire varier significativement les conditions expérimentales. Il vaut mieux inverser le piège (émetteur en haut, réflecteur en bas) et produire le jet à travers le réflecteur. Nous obtenons comme condition d'équilibre de la goutte :

$$|F_j| - |F_p| - |F_s| = 0. \quad (107)$$

En ajustant le SPL du piège, et donc $|F_s|$, nous pouvons, en principe atteindre des nombres de Reynolds plus élevés (quoi que très modestes). En pratique, un fort champ acoustique induit une forte déformation de la goutte et d'autres phénomènes, comme indiqué ci-dessous, qui ne

sont pas souhaitables pour nos études. Ceci invalide aussi diverses hypothèses clefs de l'équation (103).

3.1.2 Écoulements internes et externes induits par le champ acoustique

Un calcul plus complet de l'interaction goutte-champ acoustique, qui prend notamment en compte la déformabilité de la goutte, montre que le champ acoustique génère des écoulements externes et des écoulements internes à la goutte. Dans la littérature, ces effets sont rassemblés sous le terme anglais « *acoustic streaming* » [13]. Afin d'étudier la cinétique de séchage dans des conditions qui se rapprochent au plus de celles du séchage par atomisation, ces effets doivent être compris [13, 103, 104] et surtout minimiser.

Selon Yarin et al. [105], l'écoulement externe généré par le champ acoustique est lui-même décomposable en deux parties : un écoulement interne à la couche limite acoustique dans le gaz (d'épaisseur δ_{ac}) et un écoulement externe qui se développe bien au-delà de la couche de diffusion d'épaisseur δ_{diff} [106], avec :

$$\delta_{ac} = (2\nu_{gaz} / \omega_{s-gaz})^{1/2} \quad (108)$$

$$\frac{\delta_{ac}}{\delta_{diff}} = (2\nu_{gaz} / D_{gaz})^{1/2} \left(\frac{B}{\omega_{s-gaz} r_0} \right)^{1/2} \quad (109)$$

où ν_{gaz} est la viscosité cinématique du gaz, \mathcal{D}_m le coefficient de diffusion binaire (air/liquide composant la goutte) et $B = A_0 / (\rho_{gaz} c_{s-gaz})$ une grandeur quantifiant la pression acoustique effective. Pour nos conditions expérimentales où $\nu_{gaz} \approx 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ nous trouvons que $\delta_{ac} < 10 \text{ } \mu\text{m}$. Pour estimer δ_{diff} nous reprenons les paramètres de Yarin et al., à l'exception de la fréquence acoustique. Nous trouvons que $\delta_{diff} \sim 10 \delta_{ac}$. Avec $\delta_{ac} \ll \delta_{diff} < r_0$, les dimensions associées à l'écoulement interne à la couche limite acoustique dans le gaz et la couche de diffusion sont donc bien très petites. Ces échelles sont en fait trop petites pour être observées avec la technique PIV (voir Figure 65). L'écoulement externe est plus facilement observable. Il se caractérise par des tourbillons contrarotatifs du gaz, voir la Figure 68. Al Zaitone a montré expérimentalement (avec la PIV) [99] que la vitesse de l'écoulement induit par les tourbillons externes est inférieure à $15 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une goutte de diamètre $D_g = 1.5 \text{ mm}$, à une température $T = 24^\circ\text{C}$.

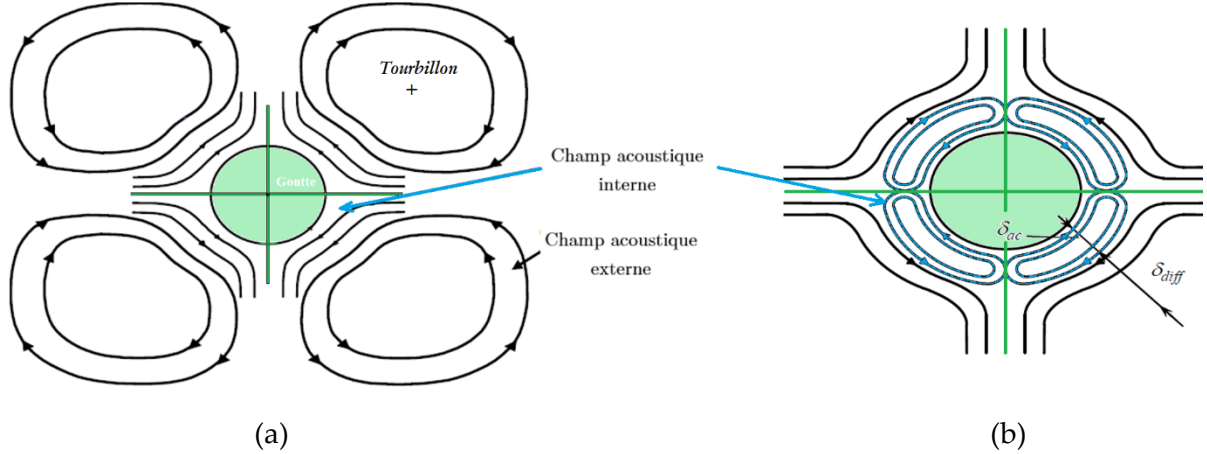


Figure 45 : Écoulements générés par le champ acoustique dans le gaz environnant la goutte levitée. (a) écoulement externe à la couche limite acoustique. D'après le modèle de Yarin et al., cet écoulement se caractérise par des tourbillons toroïdaux (soit quatre tourbillons dans une vue en coupe) [99], (b) écoulement dans la couche limite acoustique d'épaisseur δ_{ac} et la couche de diffusion δ_{diff} , avec typiquement $\delta_{diff} > 10\delta_{ac}$. Important : pour des raisons de clarté les échelles ne sont pas respectées dans ce schéma. Pour une goutte de rayon $r_0=0.5\text{mm}$ et nos conditions expérimentales, δ_{ac} et δ_{diff} sont inférieures à $10\text{-}20\mu\text{m}$ alors que les centres des tourbillons externes sont distants de plusieurs rayons de la goutte.

Les recirculations dans la couche limite acoustique gazeuse engendrent elles-mêmes des recirculations à l'intérieur du liquide et donc de la goutte. Ces écoulements internes sont également décomposables en deux parties : un écoulement externe (dans la couche limite acoustique interne, sous l'interface) et un écoulement au « cœur » de la goutte. Le nombre de Reynolds du liquide, dans la couche limite acoustique interne est exprimé comme suit [107] :

$$\text{Re}_{s-i} = \frac{v_{s-i} R_{g,0}}{v_{liq}} \quad (110)$$

où v_{liq} est la viscosité cinématique du liquide et v_{s-i} une estimation de la vitesse tangentielle moyenne du liquide à la paroi. Yarin et al. [107] ont estimé numériquement que ce nombre de Reynolds est de l'ordre de 1 pour des gouttes dont la taille ($R_{g,0} = 0.71\text{ mm}$ avec $v_{s-i} = 0.052\text{ cm.s}^{-1}$) est à minima deux fois supérieure à celle de nos gouttes. Cette vitesse décroissant avec le rayon de la goutte en $r_{g,0}^{1/2}$, pour nos conditions expérimentales nous avons $\text{Re}_{s-i} < 1$. Nous sommes donc proches de la condition de Stokes. L'épaisseur de la couche limite acoustique interne au liquide étant également très faible, c'est l'écoulement interne, au cœur de la goutte, qui est observé expérimentalement [10]. Ce dernier, induit par le précédent, est nécessairement plus lent.

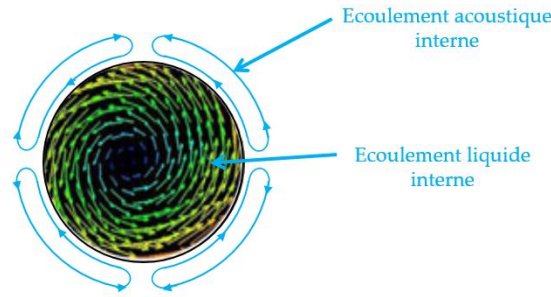


Figure 46 : Schéma des écoulements internes causés par le champ acoustique : présence d'un écoulement externe et d'un écoulement du liquide dans la goutte.

3.1.3 Advection des tourbillons externes par un jet gazeux

Comme nous l'avons déjà indiqué, d'après la littérature, la présence des tourbillons toroïdaux dans le voisinage de la goutte agit comme une barrière à l'évaporation. En effet, ceux-ci piègent la vapeur du liquide évaporé qui finit par s'accumuler (sa pression partielle augmente plus que de normale) autour de la goutte. Il en découle une diminution du taux d'évaporation de la goutte par rapport à des conditions classiques (du type goutte en chute libre). En 1999 Yarin [105] a formalisé et étudié numériquement la possibilité d'utiliser un écoulement d'air axial pour advecter (ou « ventiler ») la vapeur accumulée et du même coup les tourbillons acoustiques externes. La Figure 47 montre l'évolution de la surface normalisée d'une goutte d'eau pour différents débits du jet d'air sec (nombre de Reynolds de la goutte dans le jet compris entre $Re_G = 0$ et 1630) [99]. On notera que, sans l'écoulement d'air axial, l'estimation du taux d'évaporation des gouttes n'est pas correctement prédite par le modèle de Yarin (voir plus loin) [107].

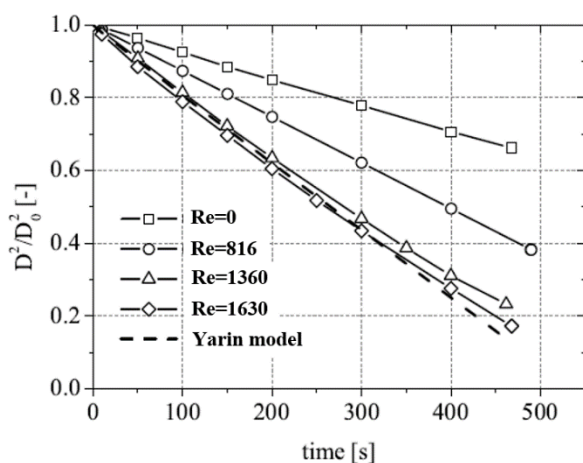


Figure 47 : Evolution temporelle de la surface normalisée d'une goutte d'eau pour différents débits d'air du jet gazeux (nombre de Reynolds de la goutte

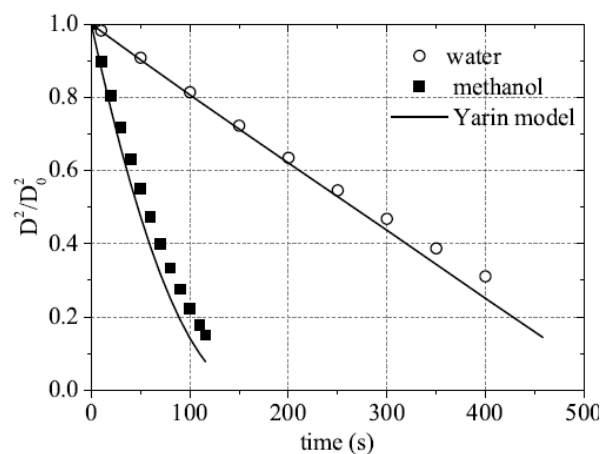


Figure 48 : Evolution temporelle de la surface normalisée d'une goutte d'eau et d'une goutte de méthanol (volume et SPL initiaux respectifs : $1.5\mu\text{l}$, 163.7dB , et $1.1\mu\text{l}$, 162.3dB [99]).

dans le jet) pour une goutte de volume initial $2\mu\text{l}$
(diamètre: 1.56mm) [99].

Al Zaitone [99] a conduit une campagne de mesures afin de déterminer le flux d'air axial optimal (et donc le Reynolds de la goutte) pour évacuer les tourbillons acoustiques externes. Des nombres de Reynolds de $Re_j = 0$ et 3800 ont été explorés. A noter que, pour des nombres de Reynolds supérieurs, la position de la goutte n'était plus assez stable pour assurer la lévitation. La Figure 49 montre l'évolution de la pente (ou taux d'évaporation que nous identifierons plus loin pas le symbole β) déduit de la régression linéaire opérée sur la loi expérimentale de décroissance de la surface normalisée des gouttes.

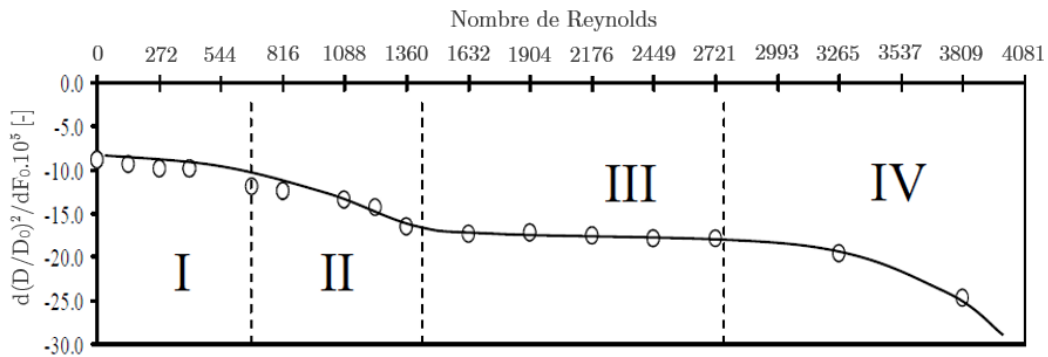


Figure 49 : Taux d'évaporation en fonction du débit d'air pour une goutte d'eau de volume initial $1\mu\text{l}$ (soit un diamètre initial de 1.24mm) [99].

Sur cette courbe expérimentale, Al Zaitone distingue quatre régions (notées, I à IV). (I) $0 < Re_j < 700$: très faible variation du taux d'évaporation avec le nombre de Reynolds de la goutte (c'est-à-dire avec l'augmentation du débit et donc de la vitesse du jet d'air). L'évaporation est réduite par le fait que la vapeur provenant de la surface de la goutte est piégée par les tourbillons du courant acoustique externe ; (II) $700 < Re_j < 1400$: le taux d'évaporation augmente significativement. La vitesse du jet d'air est suffisante pour ventiler une partie de la vapeur (et donc advecter les tourbillons externes). La pression partielle de vapeur est donc plus faible au voisinage de la surface de la goutte qui s'évapore ainsi plus rapidement ; (III) $1400 < Re_j < 2750$: la vitesse du jet excède la valeur minimale ($Re_j = 1400$, $v_j = 19 \text{ ms}^{-1}$) nécessaire pour advecter totalement les tourbillons. Augmenter la vitesse du jet ne change plus le taux d'évaporation de manière significative car le transfert de masse vapeur-air est bloqué par l'écoulement interne à la couche limite acoustique dans le gaz. C'est ce régime qui est décrit par le modèle de Yarin qui considère un transfert de masse entraîné acoustiquement, à concentration de vapeur ambiante constante. Ceci est d'ailleurs vérifié dans la Figure 48 qui compare les prédictions numériques de ce modèle avec des expériences

réalisées pour une goutte d'eau et de méthanol. Revenons à la Figure 49 et la région (IV) $2750 < Re_j < 3900$: le taux d'évaporation recommence à augmenter avec la vitesse du jet. Dans ce cas, nous pouvons penser que la convection forcée induite par le jet permet d'advecter une partie de la vapeur initialement piégée dans la couche limite acoustique.

3.1.4 Modes propres d'oscillations de la goutte

Même en l'absence de la gravité et du champ acoustique, une goutte isolée subissant une perturbation peut être amenée à osciller suivants des modes de résonance qui lui sont propres, axisymétriques et non axisymétriques. Rayleigh a déterminé la fréquence de ces oscillations dans le cadre de l'analyse linéaire (oscillations de faible amplitude) pour des gouttes non visqueuses et sphériques. Dans le cas des modes axisymétriques, qui sont de loin les plus observés, la fréquence du mode $n \geq 2$ est donnée par [14, 102] :

$$f_n^{(Ray)} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{n(n-1)(n+2)\alpha_{liq}}{\rho_{liq} R_g^3} \right]^{1/2} \quad (111)$$

où $f_n^{(Ray)}$ est la fréquence dite de Lamb [108] du mode d'oscillation axisymétrique n , α_{liq} la tension superficielle du liquide et ρ_{liq} la densité du liquide composant la goutte. Ces modes d'oscillation suivant les axes principaux de la goutte sont appelés : mode dipolaire ou symétrique ($n=2$), mode tripolaire ($n=3$), mode quadripolaires ($n=4$), ... La Figure 50 (a) présente des clichés expérimentaux, tirés de l'article de Trinh *et al.* [109], qui montrent l'évolution de la forme d'une goutte excitée suivant ces trois modes. Les formes obtenues sont assez incongrues. A noter que pour observer plus facilement ces oscillations à l'œil nu, Trinh *et al.* ont imposé un champ acoustique de très forte amplitude et dont la fréquence de la modulation d'amplitude correspondait aux fréquences propres de la goutte. Le caractère impressionnant des déformations observées ici est donc lié à un forçage résonant. De fait, la Figure 50 (a) nous montre des cas extrêmes conduisant à des formes « canoniques ».

Dans le cadre de notre travail, nous ne sommes absolument pas dans les conditions évoquées précédemment puisque l'amplitude du champ acoustique est maintenue constante et minimisée. En revanche, on sait que toute source de bruit (vibrations mécaniques, fluctuations de la puissance électrique, ...) peut potentiellement exciter les modes de résonance de la goutte. Dans ce cas, différents modes peuvent coexister et interagir entre eux avant de s'atténuer du fait de la viscosité du liquide par exemple. Nous avons tracé dans la Figure 50 (b), l'évolution de la fréquence de Lamb en fonction du diamètre des gouttes (d'eau et de Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat, DEHS) et de leur température ($T=25$ et 65°C). Les valeurs de tension superficielle et de densité ont été tirées de la base internationale (IAPWS IF-97) [110]. Nous observons que, pour des gouttes d'eau dont le diamètre décroît par évaporation de 1000 à 100 μm , les fréquences de résonance sont globalement supérieures à 10 kHz et 300 Hz

respectivement. Toute perturbation dans cette plage de fréquences est donc à éviter absolument. Le fait est que les fréquences de nos sources de bruit potentielles : vibrations mécaniques du banc optique (fréquence probablement inférieure à 100Hz), champ acoustique (100kHz) ou du courant d'alimentation électrique (50Hz) semblent assez éloignées de cette plage.

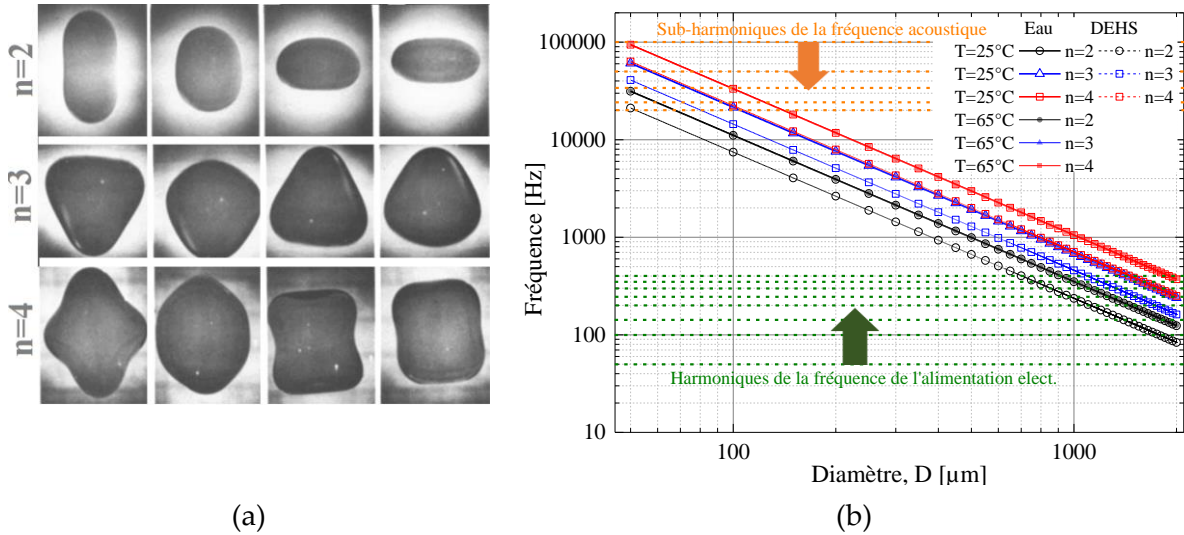


Figure 50 : (a) Photographies tirées de Trinh et al. [109] d'une goutte dans un champ acoustique dont la fréquence de modulation en amplitude correspond aux fréquences propres du mode axisymétrique $n=2, 3, 4, \dots$ de la goutte. (b)  volution de la fréquence des premiers modes axisymétriques en fonction du diamètre d'une goutte initialement sphérique : goutte d'eau à une température de 25 et 65°C ; goutte de DEHS à une température de 65°C .

Nous avons néanmoins réalisé une expérience spécifique pour rechercher d'éventuelles oscillations d'une goutte d'eau l v t e dans les conditions qui seront utilisées par la suite pour l'étude du séchage. L'expérience consistait simplement à mesurer les variations de ses paramètres avec le système d'imagerie ombroscopique (voir plus loin) et une caméra rapide (1250 images/s pour ce test). La Figure 51 (a) montre les évolutions obtenues pour les deux rayons principaux $a \equiv c$ et b de la goutte oblate (assimilée ici à un sphéroïde de révolution de grand axe horizontal a), son rapport d'aspect $\xi = b/a \leq 1$ et sa surface projetée normalisée. Cette dernière a été estimée à partir d'une régression sur son contour puis normalisée par la première valeur trouvée à $t=0\text{s}$. La mémoire de la caméra rapide étant limitée, l'acquisition n'a pu être réalisée que sur 8 s. Comme le montre la Figure 51 (a), cette durée est suffisante pour observer la décroissance des rayons principaux de la goutte au cours de son évaporation. Ceux-ci diminuent de l'ordre de 1 μm avec un taux de fluctuation mesuré ( cart-type) de 0.06 μm pour a et 0.08 μm pour b . On notera aussi une très légère remontée de ξ qui indique que la forme de la goutte se rapproche de celle d'une sphère quand sa taille diminue. Le zoom présenté dans cette figure suggère que les fluctuations de a et b , bien qu'extrêmement faibles

en amplitude (moins de 0.03% en rayon) sont plus ou moins périodiques. La Figure 52 montre (a) les densités spectrales des courbes précédentes et (b) la corrélation croisée des paramètres a et b. Force est de constater que le spectre en fréquence montre de nombreux pics centrés sur des multiples de 100Hz, c'est-à-dire des harmoniques d'une alimentation électrique redressée ou des diviseurs (subharmoniques) de la fréquence acoustique. Pour diverses raisons, nous pensons qu'il s'agit plutôt de parasites électriques véhiculés par le réseau électrique du laboratoire. Malgré différentes tentatives, nous n'avons pas réussi à les éliminer complètement, mais il faut garder à l'esprit que les amplitudes correspondantes sont *extrêmement faibles* (voir la Figure 51). La corrélation croisée semble indiquer que les oscillations des rayons a et b sont en opposition de phase, ce qui n'a rien d'étonnant si la goutte oscille suivant des modes symétriques. A noter que, dans la littérature, les modes de déformation des gouttes en lévitation ont été très étudiés pour estimer, notamment, la tension superficielle de fluides purs et complexes [109, 111].

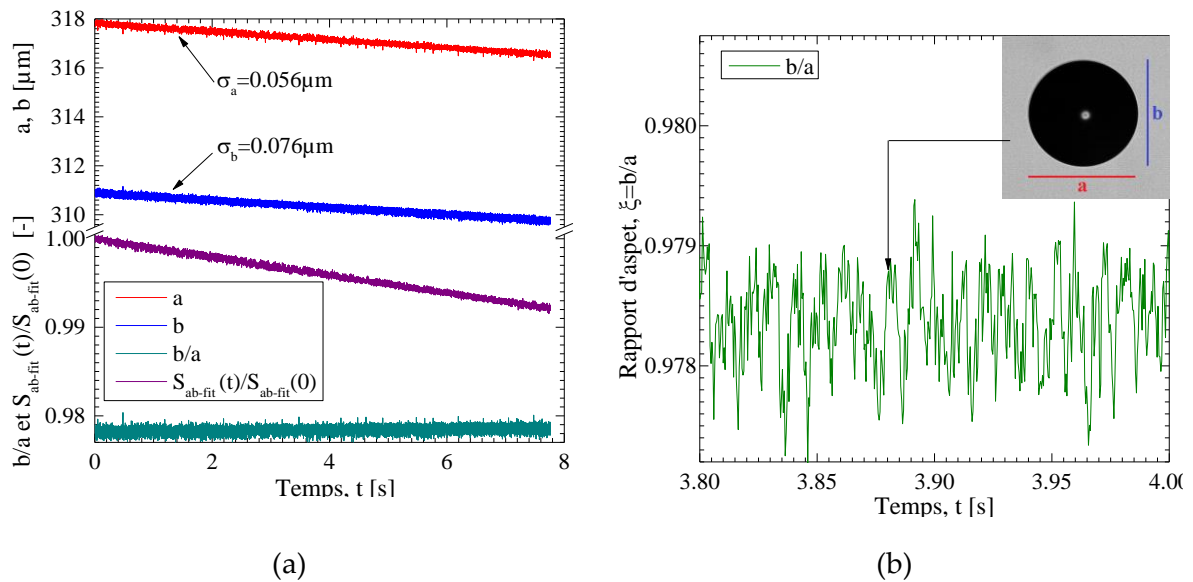


Figure 51 : (a) Evolution des rayons principaux a et b , du rapport d'aspect b/a et de la surface normalisée d'une goutte d'eau observée avec caméra rapide (1250 images/s). (b) Zoom sur l'évolution du rapport d'aspect.

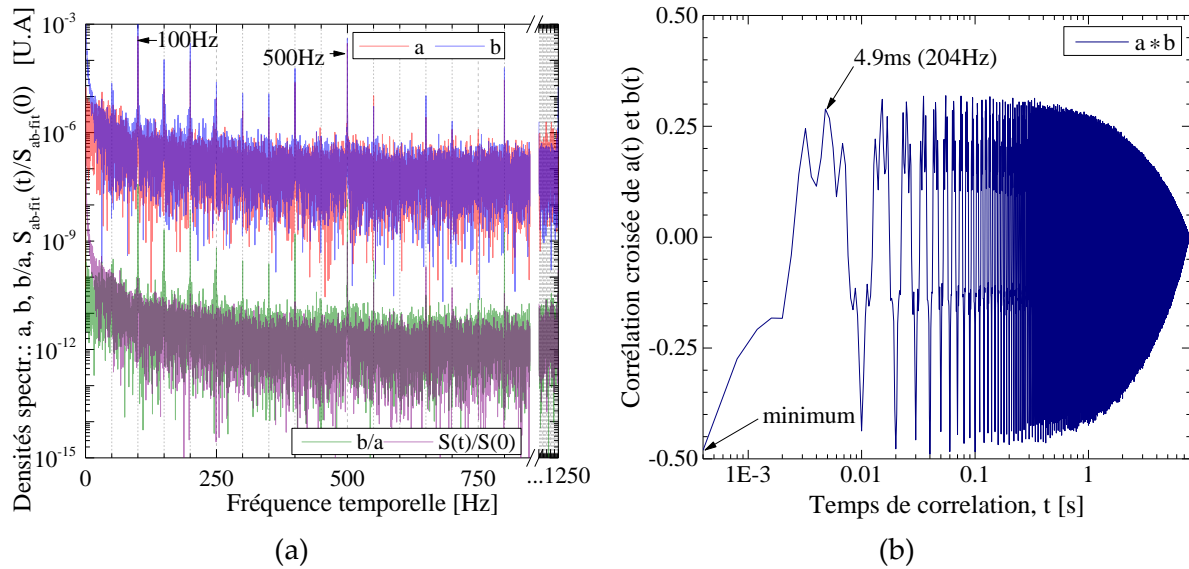


Figure 52 : (a) Densités spectrales de puissance des paramètres de la goutte et (b) corrélation croisée des rayons principaux de la goutte pour les séries temporelles de la Figure 51.

3.1.5 Conclusion

Comme nous venons de le voir, la lévitation acoustique n'est pas un outil neutre. Elle induit des écoulements internes et externes assez complexes. Les seuls facteurs sur lesquels nous pouvons agir pour neutraliser les écoulements externes sont les paramètres du jet gazeux. Dans la littérature, l'influence de la vitesse débitante du jet a clairement été montrée mais pas celle de son profil ou taux de turbulence, de sa température ou taux d'hygrométrie... Des facteurs qui ne peuvent pas être contrôlés correctement avec le léviteur Tec5. Dans le paragraphe qui suit, nous passons en revue, de manière succincte, les développements expérimentaux réalisés pour maîtriser autant que possible l'environnement de la goutte et les caractéristiques du jet.

3.2 Chambre d'évaporation

3.2.1 Description générale

Afin de contrôler au mieux les conditions expérimentales lors de l'évaporation de gouttes en lévitation, nous avons conçu une chambre d'évaporation, voir Figure 53. Designé par nos soins et usinée par l'atelier du laboratoire en partie (la partie interne dédiée à l'aspiration axisymétrique a été imprimée en 3D inox, tandis que le reste de la chambre est faite en aluminium résistant à l'acide), elle intègre le léviteur acoustique et permet le contrôle de l'hygrométrie, la température et la vitesse du flux gazeux dans lequel s'évapore la gouttelette lévitée. Pour éviter les problèmes de condensation sur ses parois et fixer au mieux les conditions limites thermiques, la température de la chambre est régulée via un système double

peau et une boucle externe de circulation d'eau. La température et le débit de cette dernière sont pilotées à l'aide d'une boucle thermostatée programmable.

La chambre d'évaporation est équipée de huit fenêtres optiques, sept pour les diagnostics optiques et une pour l'injection de la goutte (voir Figure 54). De plus, une aspiration axisymétrique a été conçue au-dessus du transducteur acoustique pour évacuer au mieux le jet d'air humide au-dessus de la goutte. Le volume interne de la cuve est cylindrique, et vaut 2091 cm^3 (soit 2.09 litres), pour un diamètre interne de 82 mm et une hauteur de 99 mm. Ce volume est pris en compte pour estimer le débit d'injection d'eau chaude dans la paroi double peau.

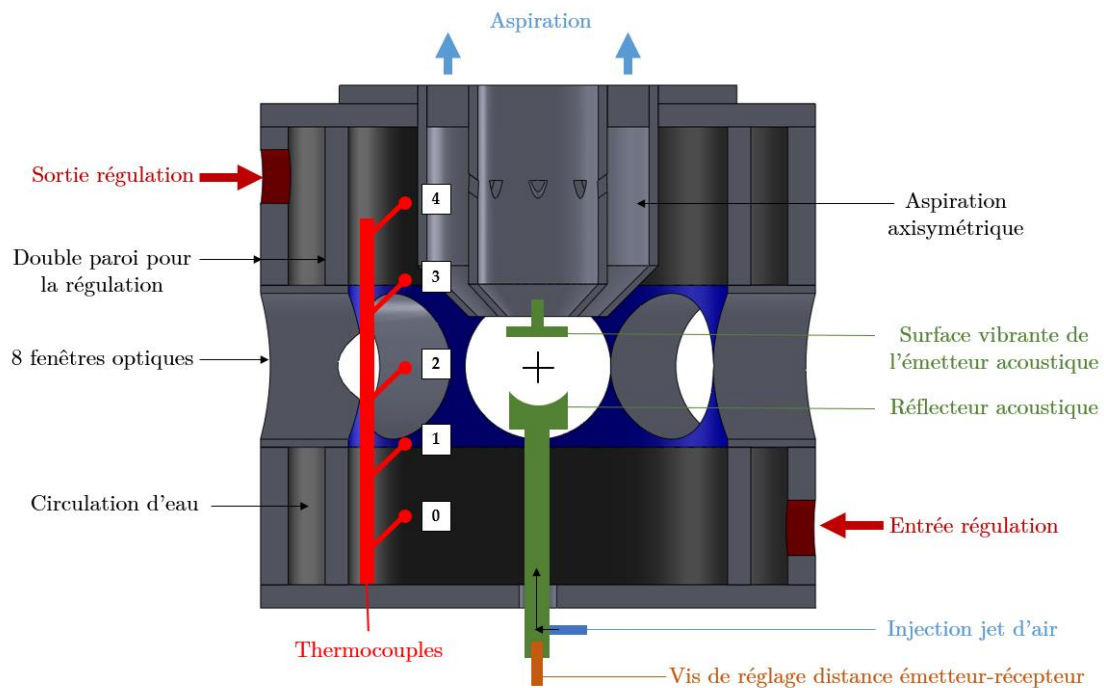


Figure 53 : Schéma en coupe verticale de la chambre d'évaporation. La position d'équilibre de la goutte est située au centre de la chambre équipée de huit fenêtres optiques. La régulation et le contrôle thermique sont assurés par une circulation d'eau chaude (via un système double peau) et 5 thermocouples distribués verticalement dans la partie interne de la chambre. Le flux gazeux est injecté via le réflecteur acoustique (en bas) et aspiré de façon axisymétrique en partie haute de la chambre. Le corps de l'émetteur acoustique (invisible) est situé dans le système d'aspiration. Les diamètres interne et externe du corps principal de la cuve sont de 82 et 120 mm, pour des hauteurs de 99 et 109 mm respectivement.

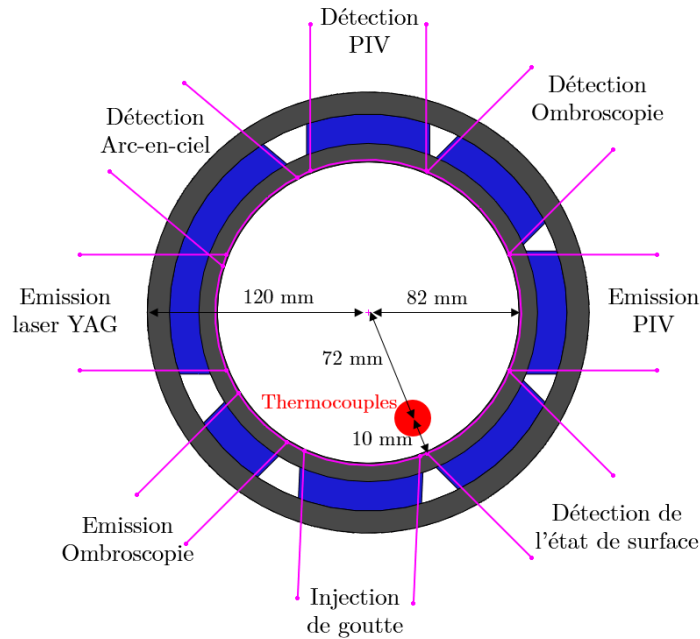


Figure 54 : Schéma en coupe horizontale (médiane) de la chambre d'évaporation : accès optiques et diagnostics associés.

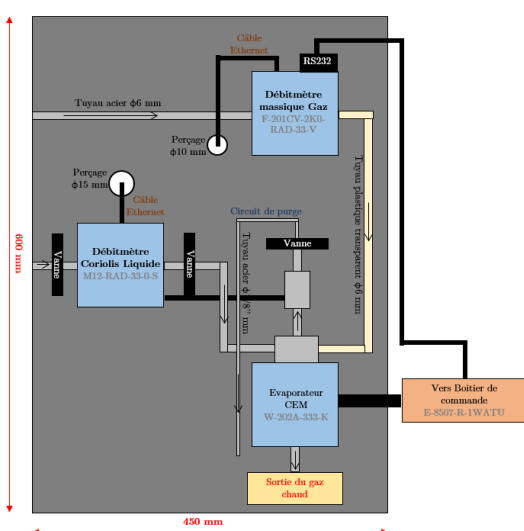


Figure 55 : Photographies de la chambre d'évaporation avec, à gauche, son couvercle intégrant l'aspiration axisymétrique (imprimé en 3D inox) et, à droite, le corps principal avec fenêtres optiques et double paroi.

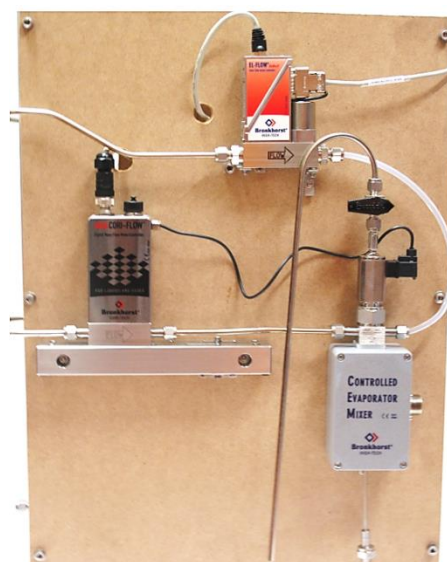
3.2.2 Banc de régulation des fluides et contrôle des températures

Pour injecter un gaz chaud et humide dans la chambre d'évaporation, un système dit de « Contrôle de la vitesse d'Evaporation et de Mélange » (CEM) a été mis en place. Pour des raisons de coût, ce système a été intégralement dimensionné et monté dans le cadre de cette thèse à partir de composants du fabricant Bronkhorst et des raccords tuyaux fournis par Swagelok (voir Figure 56 et Figure 57). Le CEM comprend un régulateur de débit massique liquide (eau distillée, gamme de débit allant de 0.016-100 g/min), un régulateur de débit

massique pour le gaz vecteur (air sec, gamme de débit allant de 0.016-2 l/min) et une chambre de mélange/évaporation régulée en température. A noter que la plage de fonctionnement en température du lévitateur acoustique est limitée à 20-70°C. La sortie de l'appareil CEM étant éloignée de l'entrée du convergent acoustique situé dans la chambre d'évaporation, nous avons développé un tuyau chauffant instrumenté permettant de maintenir les caractéristiques du gaz (température et hygrométrie) sur la distance, voir la Figure 58 et la Figure 59.

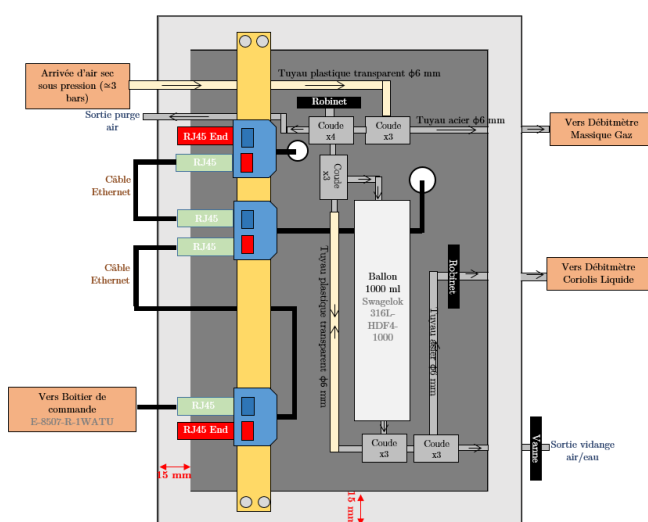


(a)

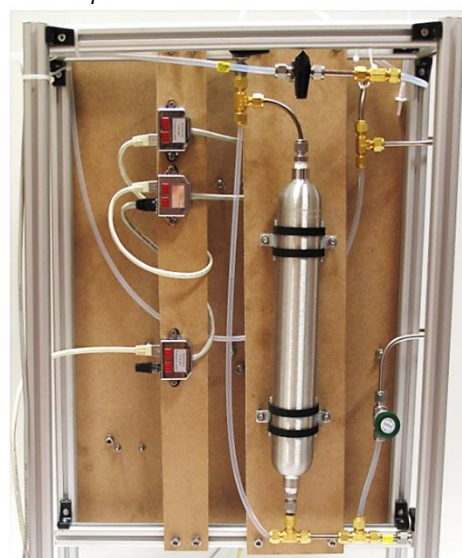


(b)

Figure 56 : (a) Schéma et photographie (b) de la boucle de contrôle du jet gazeux et du gaz dans la chambre : système CEM avec interfaçage numérique (vues par l'avant).



(a)



(b)

Figure 57 : (a) Schéma et photographie (b) de la boucle de contrôle, vues arrières.



Figure 58 : Photographie du système de tuyau chauffant : l'air humide circule dans un tuyau (non visible) résistant à haute température qui est entouré d'un fil de Kanthal (en rouge) assurant le chauffage et d'une gaine d'isolation thermique et électrique (en noir). Le thermocouple de contrôle n'est pas visible sur cette photographie.

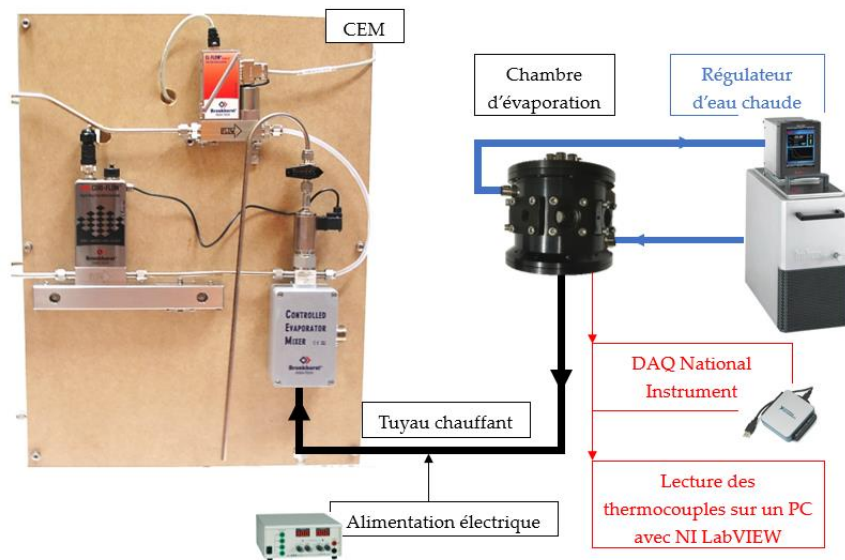


Figure 59 : Schéma représentant le branchement du tuyau chauffant entre le CEM et la chambre d'évaporation.

Le profil vertical de température à l'intérieur de la chambre est mesuré par cinq thermocouples de type T (alliage de cuivre et de nickel). Ceux-ci ont une plage de fonctionnement de -185°C à 300°C avec une répétabilité de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ une fois calibrés. Dans notre expérience, ils sont espacés de 20 mm suivant une ligne verticale distante de 72 mm de l'axe de symétrie de la chambre et 10 mm de la paroi interne de la cuve. Ce qui nous donne, par rapport à la position de la goutte, une mesure de température à des hauteurs de -40, -20, 0, 20 et 40 mm. A noter qu'un sixième thermocouple est utilisé pour mesurer la température externe (du laboratoire) et qu'un septième nous permet de contrôler la température du cordon chauffant. La mesure est réalisée à l'aide d'un module d'entrée isotherme pour thermocouples de National Instruments (carte NI 9214) et d'un châssis USB (NI cDAQ-9171), via le logiciel Signal Express de LabVIEW (ou Matlab), à une fréquence de 1Hz. La Figure 60 montre l'évolution du profil vertical de la température à l'intérieur de la chambre (sans jet) pour une température

extérieure de l'ordre de 27°C et trois températures de consigne imposées successivement à la chambre : $T=25^{\circ}\text{C}$ appliquée à $t=0$, $T=45^{\circ}\text{C}$ appliquée à $t=30$ minutes et $T=65^{\circ}\text{C}$ appliquée à $t=80$ minutes. On constate que la mise en température de la cuve nécessite près de 20' à 40' et que la température de consigne n'est pas atteinte à l'intérieur de la cuve quand elle diffère trop de la température ambiante (en moyenne, $25 \rightarrow 25.5^{\circ}$, $45 \rightarrow 41.2^{\circ}$ et $65 \rightarrow 57.4^{\circ}$). Ceci implique qu'il faut veiller au temps de mise en température de la cuve et que, pour les études d'évaporation, il faut utiliser la température fournie par les thermocouples plutôt que la température de consigne. En fonction de la température de consigne, on constate également une légère stratification en température du gaz dans la chambre (moyenne entre les thermocouples situés à ± 40 mm, $25 \rightarrow 0.3^{\circ}$, $45 \rightarrow 3.4^{\circ}$ et $65 \rightarrow 7.8^{\circ}$) et donc des gradients verticaux de l'ordre de, respectivement 0.004, 0.04 et $0.1^{\circ}/\text{mm}$. Ces gradients sont négligeables à l'échelle de la goutte (submillimétrique) mais pourraient entraîner des recirculations du gaz à l'intérieur de la cuve. Pour limiter ces gradients, nous avons essayé d'améliorer l'isolation thermique externe de la chambre avec un isolant mince (feutre entouré de deux couches d'aluminium). A $T=25^{\circ}\text{C}$, nous avons toujours 0.3°C de stratification thermique dans la chambre. En revanche, pour $T=45^{\circ}\text{C}$ et $T=65^{\circ}\text{C}$, les stratifications thermiques deviennent respectivement 3.0°C et 5.7°C .

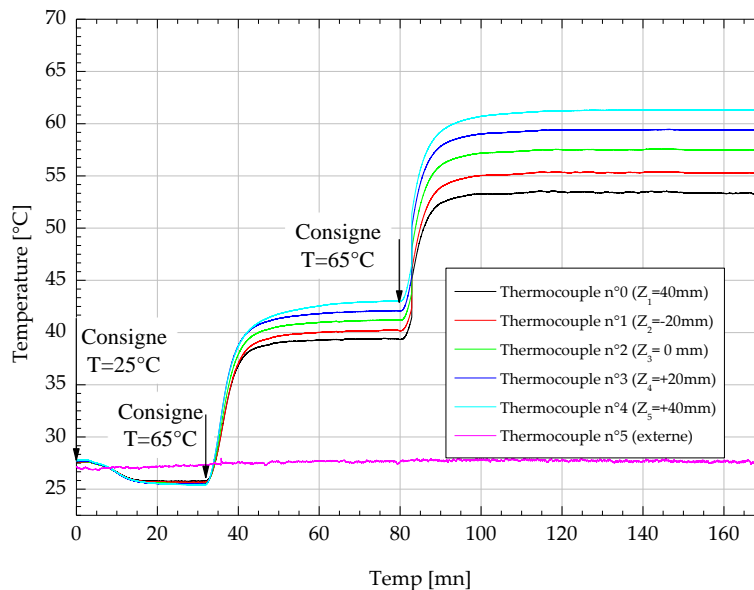


Figure 60 : Evolution de la température dans la chambre pour trois températures de consigne.

3.2.3 Convergents-réflecteurs acoustiques

3.2.3.1 Motivations et conception

Afin de contrôler les conditions environnementales de la goutte en lévitation (température et hygrométrie, advection des tourbillons externes), le choix a été fait d'isoler celle-ci au moyen d'un jet gazeux. Ce choix a également été guidé par l'intérêt de ce mode de

fonctionnement vis-à-vis des applications de séchage par pulvérisation. Le piège acoustique est inversé (émetteur en haut), le jet d'air est produit à partir du réflecteur. Cette configuration n'est pas possible avec le système tec5 de base. Pour produire le jet nous avons dû concevoir et réaliser un réflecteur acoustique intégrant un convergent à l'intérieur même du réflecteur acoustique. Au-delà des aspects d'encombrement, nous nous sommes fixés essentiellement deux contraintes sur les caractéristiques du jet : il doit être aussi laminaire que possible et présenter un profil de vitesse plat au niveau de la goutte. Ces deux points sont très importants pour la validation du modèle d'évaporation qui n'intègre comme paramètre jet qu'une vitesse moyenne (et donc uniforme en module et direction).

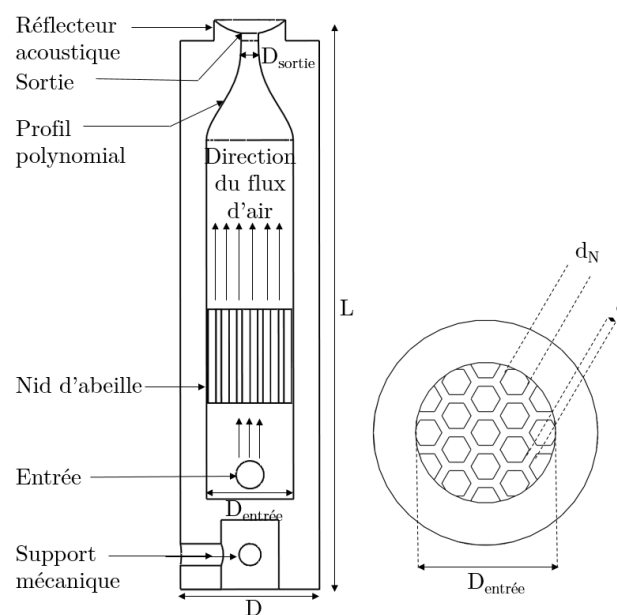


Figure 61 : Dessin en coupe du nouveau convergent acoustique avec un nid d'abeille (vue médiane, à droite) permettant l'injection d'un jet d'air vertical.

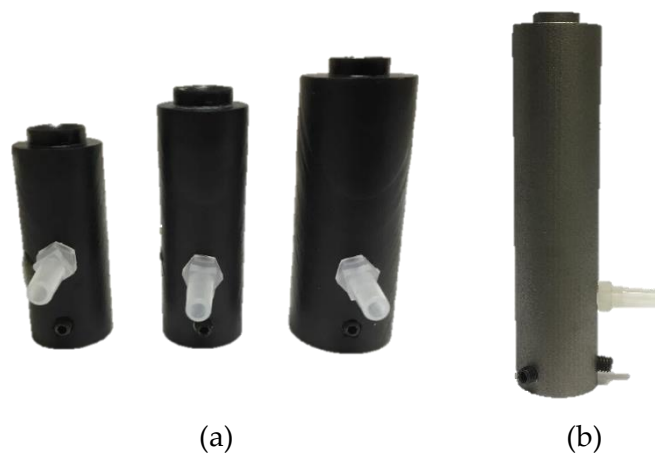


Figure 62 : Photographie des convergents acoustiques (produits par impression 3D) avec injection d'air à 90°. (a) Prototypes en résine : de gauche à droite : (1) $D_{\text{sortie}}=1\text{mm}$, (2) $D_{\text{sortie}}=2.5\text{mm}$, (3) $D_{\text{sortie}}=3\text{mm}$; (b) modèle final en inox avec $D_{\text{sortie}}=2.5\text{mm}$.

Une étude expérimentale de Boujemaa et al. [112] sur les jets axisymétriques a permis de définir une forme de convergent pour produire des jets laminaires avec un profil de vitesse plat sur une distance de l'ordre de quelques diamètres de l'orifice de sortie. Ce convergent présente un rapport de contraction des diamètres d'entrée et de sortie de gaz équivalent à $D_{\text{sortie}}/D_{\text{entrée}} = 1/5$ avec pour profil :

$$x = \frac{D_{\text{sortie}}}{15} \left(\frac{15}{2} + \left(\frac{120}{86^3} \right) z^3 - \left(\frac{90}{86^4} \right) z^4 \right) \quad (112)$$

Ce profil étant polynomial, il n'était pas possible de le réaliser avec un usinage mécanique tel que celui du laboratoire. L'impression 3D a donc été choisie pour sous-traiter la réalisation de cette pièce, voir la Figure 61. Plusieurs prototypes en résine avec différents rayons d'orifice de sortie du convergent (1.0, 2.5, 3.5 mm) ont d'abord été testés puis la version finale a été imprimé en inox, voir la Figure 62 (a) et (b) respectivement. Ceci, pour déterminer le meilleur diamètre en termes de qualité hydrodynamique du jet et d'efficacité du réflecteur acoustique. A noter qu'en amont du convergent, un nid d'abeille est utilisé pour uniformiser le profil de l'écoulement interne (rendu dissymétrique par l'injection d'air à 90°) de façon à mieux contrôler sa turbulence et dissymétrie [113, 114, 115]. D'après la littérature, les dimensions caractéristiques du nid d'abeille (d_t la largeur des hexagones, e l'épaisseur des parois et L la longueur interne du convergent) doivent satisfaire aux conditions suivantes :

$$d_t \leq 0.2D_{\text{entrée}} \quad (113)$$

$$e < 0.025D_{\text{entrée}} \quad (114)$$

$$L = 6d_t \quad (115)$$

Avec les contraintes intrinsèques de l'impression 3D, il est parfois impossible de respecter toutes ces dimensions. En effet, un des inconvénients de l'impression 3D inox est que la dimension des parois ne peut être inférieure à 0.75 mm. Cette épaisseur est donc ajustée afin de répondre aux contraintes techniques de l'impression 3D.

3.2.3.2 Profils de vitesse expérimentaux

La technique de PIV (voir le paragraphe 3.3.1 pour avoir quelques rappels sur le principe et des détails sur la mise en place de cette technique) a été utilisée pour caractériser le profil du jet généré avec ces différents convergents-réflecteurs en résine. Trois jets à nombres de Reynolds différents ($Re_j = 58, 577$ et 1018) ont été étudiés. Il s'exprime de la façon suivante :

$$Re_j = \frac{2v_j R_j}{v_j} \quad (116)$$

où v_j est la vitesse débitante du jet en sortie de l'orifice, R_j le rayon de sortie du convergent/réflecteur et ν_j la viscosité cinématique du gaz injecté. La vitesse débitante du jet est calculée avec :

$$v_j = \frac{q_j}{\pi R_j^2} \quad (117)$$

où q_j est le débit volumique du jet mesuré par le CEM. Pour chaque cas, 1000 images ont été enregistrées à une cadence de 7.2 Hz, ce qui correspond à environ deux minutes d'enregistrement. L'intervalle de temps Δt pour le calcul de l'intercorrélacion entre deux images PIV a été optimisé pour chaque cas, avec des mailles de calcul de 24x24 pixels pour la première passe. Les résultats obtenus prennent la forme de champs de vecteurs vitesse 2D et de cartes de la vitesse moyenne. Même si elles sont absentes pour ces tests, rappelons que les gouttes en lévitation ont un diamètre compris entre 50 et 1000 μm et qu'elles sont lévitées à près de 8 mm au-dessus de l'orifice du réflecteur (c'est-à-dire au centre du jet à une cote de l'ordre de 8mm).

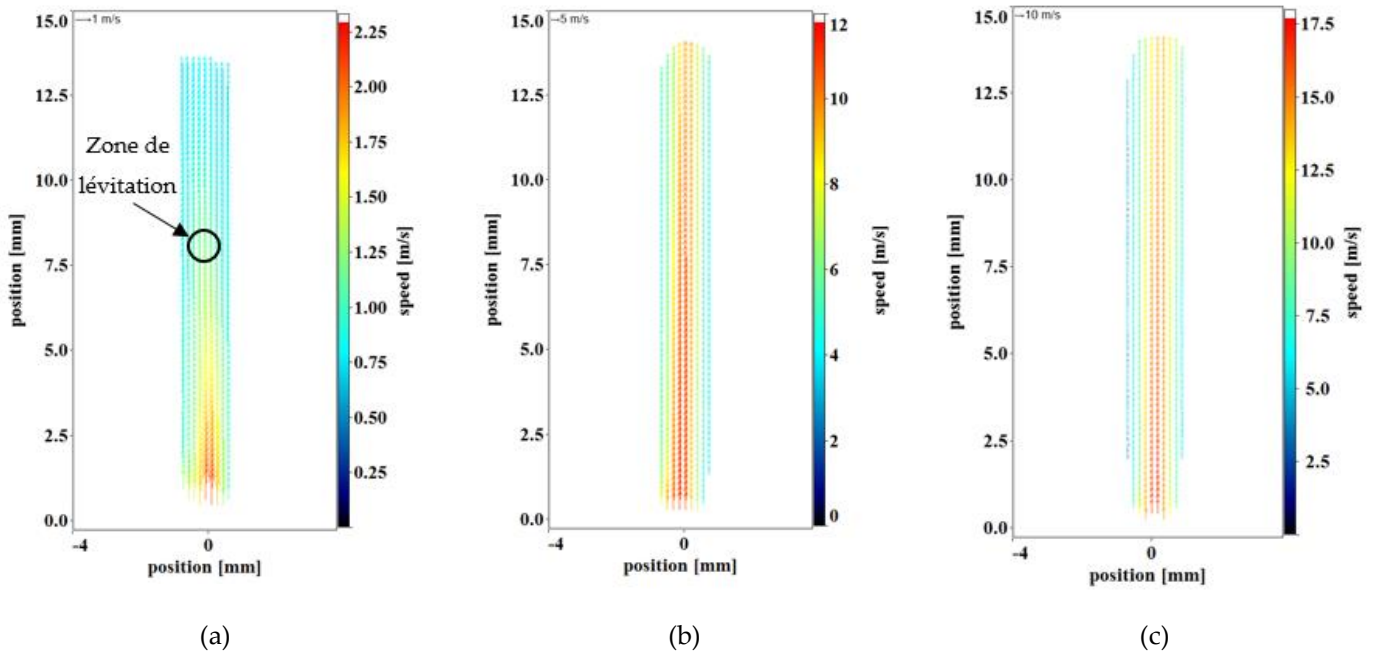


Figure 63 : Champs de vitesse du jet en sortie du convergent de diamètre de sortie $D_j=1\text{mm}$ et pour trois valeurs du nombre de Reynolds du jet Re_j : (a) 58 (b) 577 et (c) 1018 (les gouttes en lévitation ont un diamètre allant de 1 mm à 50 μm et sont lévitées à une cote de l'ordre de 8 mm)

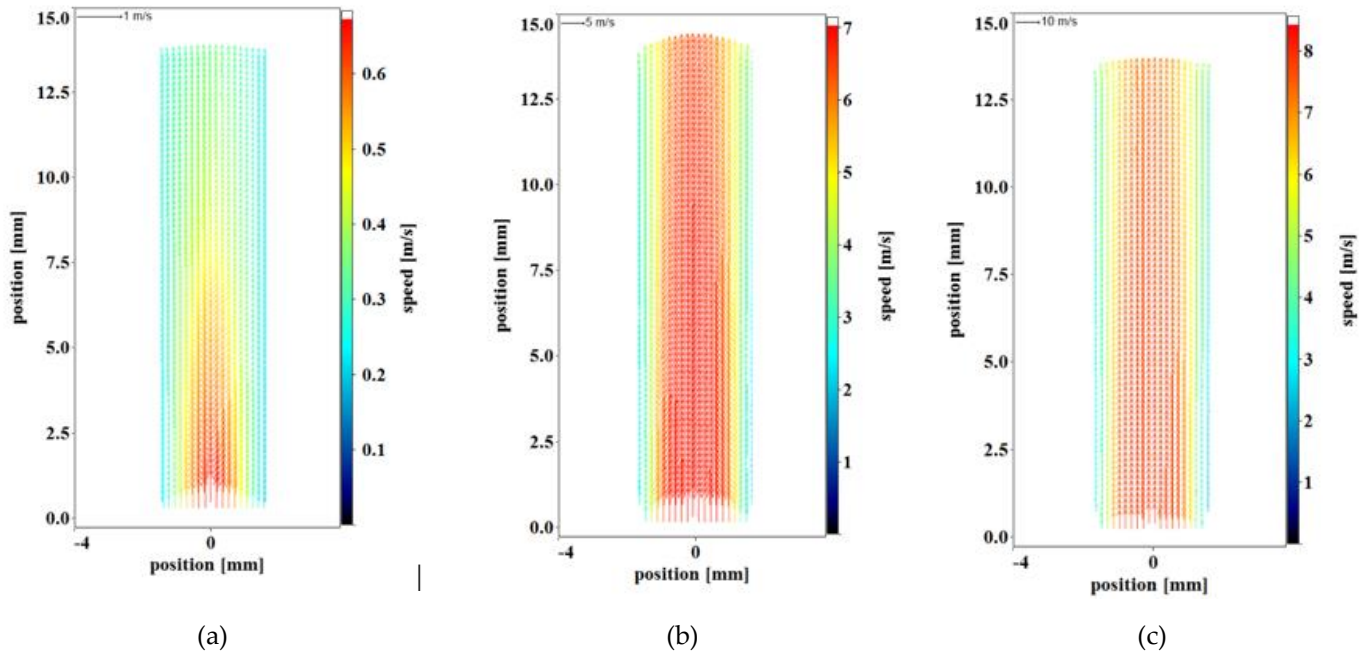


Figure 64 : Champs de vitesse du jet en sortie de convergents dont le diamètre de sortie fait $D_j=2.5\text{mm}$ pour trois nombres de Reynolds : (a) $Re_j=58$, (b) $Re_j=577$ et (c) $Re_j=1018$.

La Figure 63 montre clairement que le convergent-réfecteur avec un orifice de sortie de 1 mm de diamètre ne permet pas d'obtenir le profil de jet souhaité. En effet, pour les trois nombres de Reynolds le profil est de forme « parabolique ». En revanche, avec le convergent-réfecteur dont le diamètre de sortie de 2.5 mm, le profil du jet est bien plus plat (à minima à l'échelle d'une goutte de diamètre 50-1000 μm), voir la Figure 64. De plus, l'intérêt du convergent, peut être évalué à partir de la Figure 65 qui propose une comparaison des champs obtenus, pour $Re_j = 577$, avec convergent (diamètre 2.5 mm) et sans convergent (profil interne cylindrique de diamètre de sortie 2.5 mm). Cette comparaison visuelle se passe de commentaire.

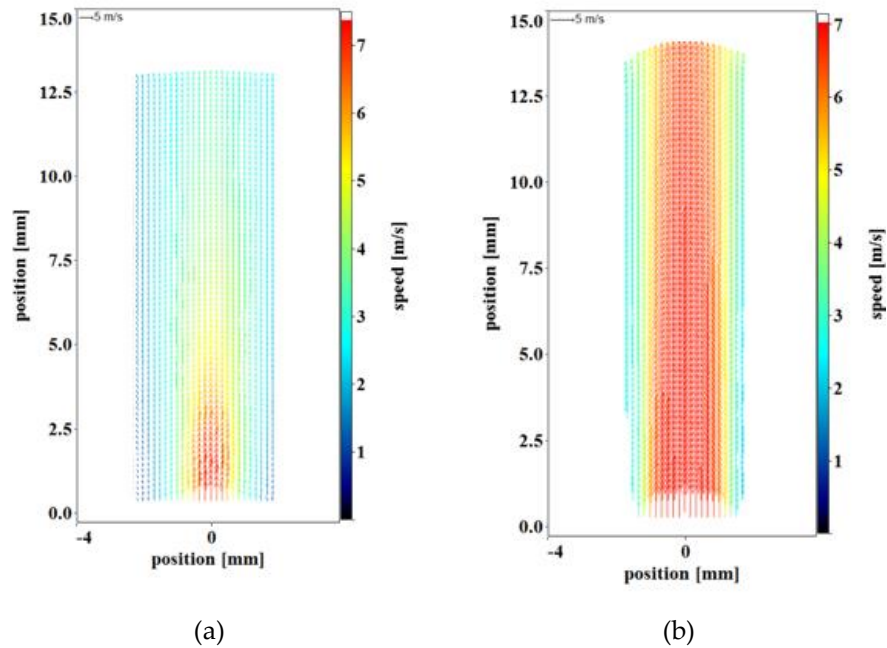


Figure 65 : Comparaison des champs de vitesse entre un réflecteur acoustique (a) sans convergent interne et (b) avec convergent interne, pour le même diamètre de sortie $D_j=2.5\text{mm}$ et le même nombre de Reynolds $Re_j=577$.

La Figure 66 montre les profils de vitesse normalisés pour les trois nombres de Reynolds du jet étudiés précédemment pour les réflecteurs convergents et non convergents. Notons qu'au-dessus de $Re_j = 58$, les profils de vitesse pour le réflecteur non convergent sont plus plats sur la largeur de la goutte. Cependant sur la Figure 65 (a) nous constatons que la vitesse est loin d'être homogène sur la hauteur du jet, contrairement au cas (b), ce qui peut induire en erreur. En effet, dans le cas de la Figure 66, si les profils des non-convergentes sont plus plats lorsque $Re_j > 58$, il s'agit simplement du fait que les vitesses ne sont pas identiques.

Suite à cette étude, nous avons donc opté pour le convergent-réflecteur réalisé par impression 3D en inox (« fusion laser ») doté d'un orifice de sortie de 2.5 mm de diamètre, voir la Figure 62 (b). Ajoutons que l'inox permet d'atteindre un bien meilleur état de surface (turbulence réduite), et présente une meilleure résistance mécanique et thermique que l'impression en résine plastique.

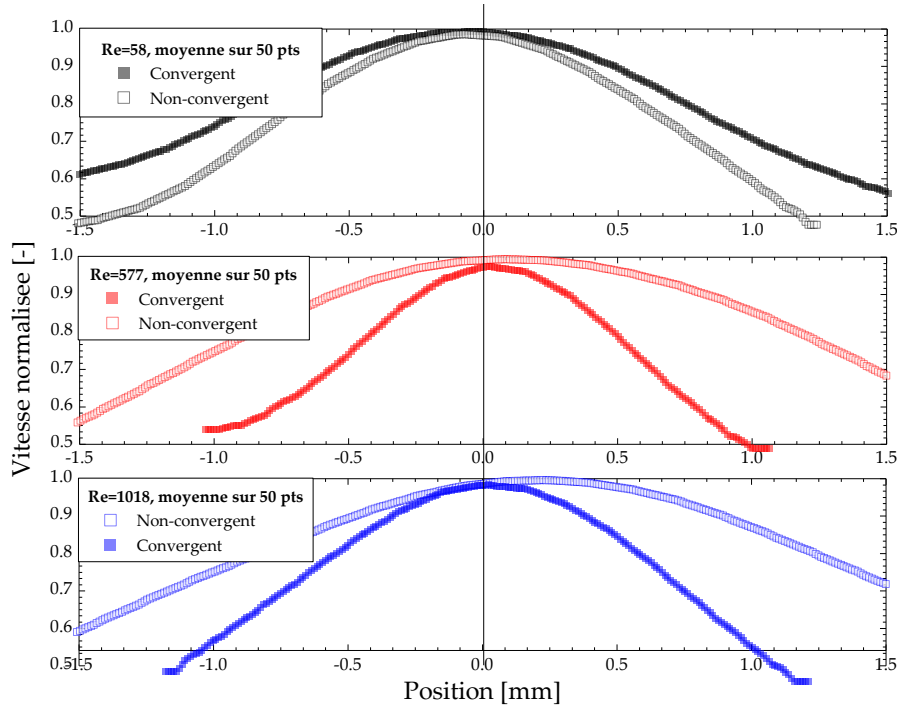


Figure 66 : Comparaison des profils de vitesse pour les nombres de Reynolds $Re=58, 577, 1018$ et pour un diamètre de sortie du réflecteur convergent et non convergent égal à $D_f=2.5mm$.

Un modèle développé par Yarin et al. [105] et réutilisé par Al Zaitone [99] permet d'estimer la vitesse « vue » par la goutte v_g à une distance z du réflecteur en fonction de la vitesse débitante du jet v_j . Yarin ne donne pas de détail quant au type de buse, et notamment s'il existe un profil interne comme dans notre cas. La vitesse au niveau de la goutte est calculée par :

$$v_g = \frac{v_j}{\alpha_y + 1} \quad (118)$$

avec :

$$\alpha_y = \frac{23zv_j}{D_j^2 v_g} \quad (119)$$

Nous pouvons alors calculer le nombre de Reynolds Re_g de la goutte. Les vitesses au niveau de la goutte calculées avec la corrélation de Yarin, et celles mesurées avec la PIV sont répertoriées dans le Tableau 12 et représentées sur la Figure 67. Nous remarquons dans un premier temps que les vitesses mesurées avec la PIV ne suivent pas une régression linéaire. Ceci peut être attribué au fait que la forme du profil de vitesse change en fonction de la vitesse de l'air. De plus nous constatons un écart entre la corrélation de Yarin et les mesures PIV. Cet écart peut être mis sur le compte de la différence de profil interne utilisé qui n'est pas pris en compte par Yarin. Afin de déterminer les vitesses au niveau de la goutte, nous avons interpolé linéairement les données de la Figure 67. Ainsi, nous pouvons compléter le Tableau 12 avec les données qui seront utilisées pour le chapitre 5 (données en bleue dans le tableau).

D_j	z	Re_j	Corrélation de Yarin		PIV
			α_y	v_g	v_g
[mm]	[mm]	[-]	[-]	[m.s ⁻¹]	[m.s ⁻¹]
2.5	8	58	1.26	0.16	0.53
		250	0.29	1.20	1.66
		300	0.25	1.50	1.96
		350	0.21	1.81	2.25
		400	0.18	2.11	2.55
		450	0.16	2.41	2.85
		500	0.15	2.72	3.14
		577	0.13	3.19	3.60
		1018	0.07	5.92	7.35

Tableau 12 : Comparaison des nombres de Reynolds du jet débitant et celui au niveau de la goutte à une distance z du réflecteur convergent de diamètre $D_j=2.5\text{mm}$.

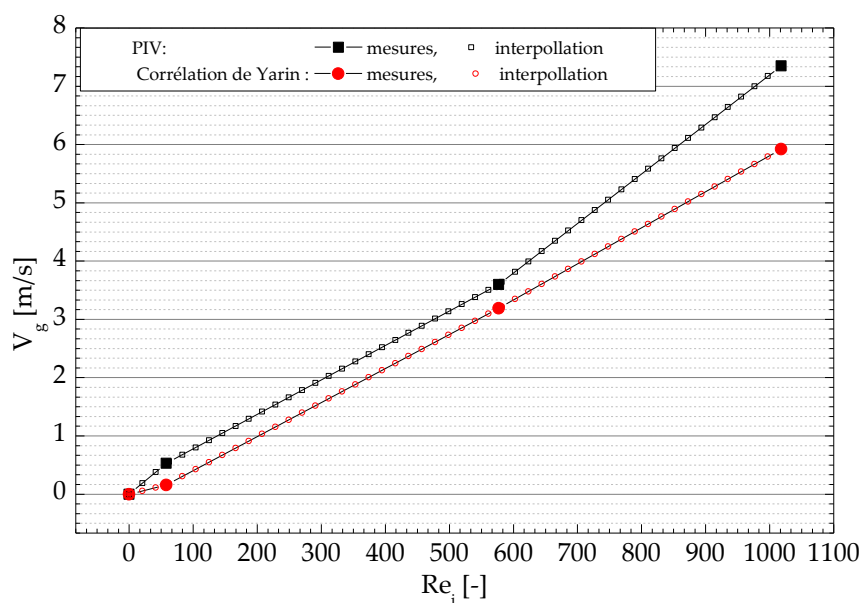


Figure 67 : Vitesse de l'air impactant la goutte V_g en fonction du nombre de Reynolds du jet d'air débitant Re_j mesurées et interpolées avec la PIV et calculées et interpolées avec la corrélation de Yarin.

3.2.3.3 Effet du jet sur l'écoulement externe généré par le champ acoustique

La Figure 68 (a) montre un exemple de champ de la vitesse moyenne (vecteurs) et la vorticité moyenne (couleurs du fond) autour d'une goutte d'eau de diamètre initial 1 mm en évaporation dans une atmosphère au repos (pas de jet d'air). Ces résultats ont été moyennés sur 60 secondes (500 champs instantanés), le diamètre de la goutte a diminuer d'approximativement 200 μm durant l'expérience. Nous observons, en plus des quatre tourbillons prédits par la théorie de Yarin, quatre tourbillons plus petits. Ceux-ci ont été

observés avec deux lévitateurs acoustiques différents et soigneusement alignés. La Figure 68 (b) montre le champ de vitesse et la vorticité obtenus dans le cas du jet gazeux (convergent-réflecteur de diamètre de sortie 2.5 mm, $Re_j = 230$). Les tourbillons toroïdaux externes générés par le champ acoustique semblent avoir complètement disparu, le champ s'apparente à celui obtenu dans le cas d'une goutte en « chute libre ». Cet exemple, bien que qualitatif, illustre bien le fait que le jet atténue les recirculations acoustiques externes.

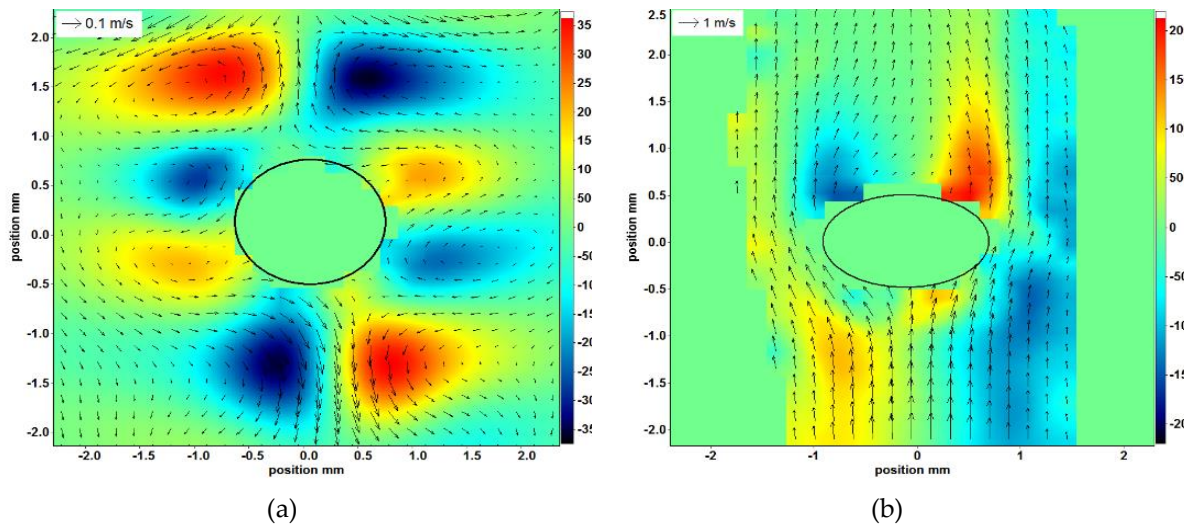


Figure 68 : (a) Champs moyens de vitesse et de vorticité dans le plan de symétrie d'une goutte d'eau de 1 mm piégée dans un champ acoustique stationnaire (niveau de pression sonore : 140 dB). La ligne noire elliptique délimite le contour du masque PIV qui cache la goutte (légèrement plus petite que le masque). (b) Comme sur la figure (a) mais avec un convergent-réflecteur générant un jet de $Re_j=230$.

3.2.4 Gestion informatique de la boucle fluide

Pour contrôler l'expérience, nous avons dû développer ou prendre en main de nombreux logiciels et appareils programmables. Citons par exemple :

- la gestion complète du CEM et donc du mélange air-vapeur : température, taux d'hygrométrie, débit (et donc Reynolds du jet). Celui-ci est piloté à l'aide d'un logiciel fournisseur communiquant via le port de communication RS232 (voir la Figure 69) ;
- les mesures de température dans la chambre sont réalisées avec une application Signal Express de chez National Instruments ou une application que nous avons nous-mêmes développée sous Matlab ;
- la régulation en température de la chambre est assurée par un automate programmable ;
- le piège acoustique est contrôlé manuellement avec vérification, quand cela était possible, de la qualité du signal acoustique via un oscilloscope numérique ;

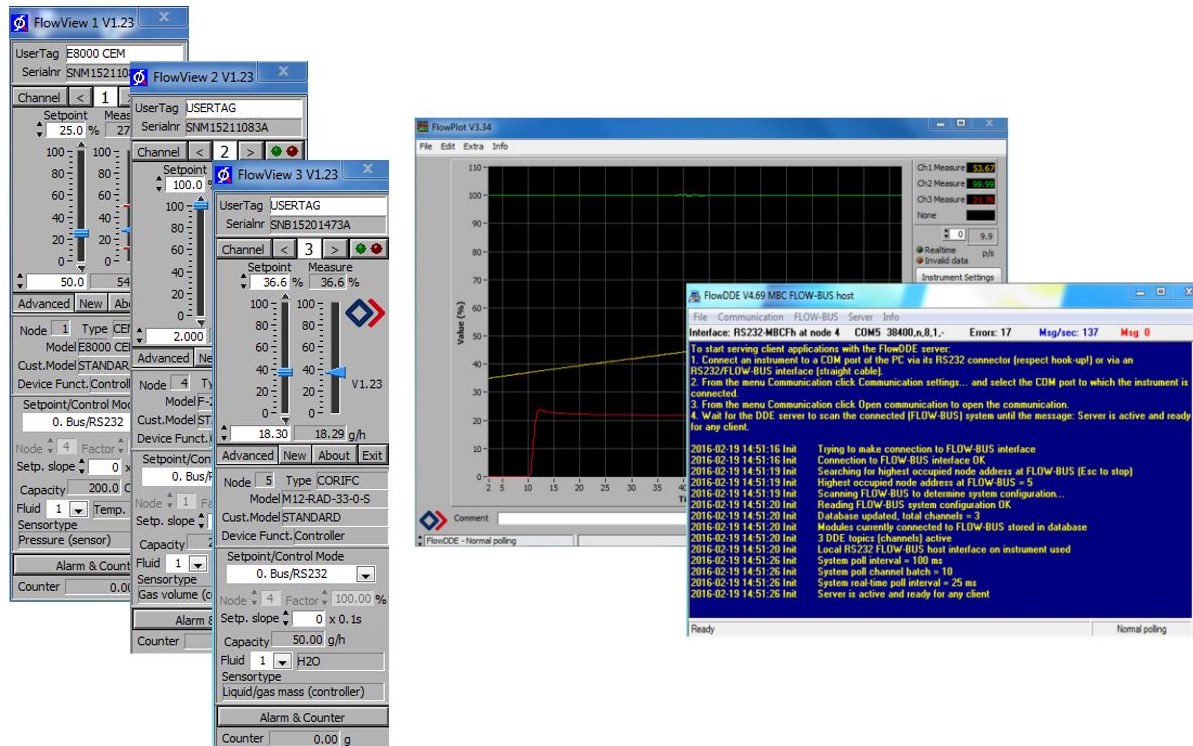


Figure 69 : Captures d'écrans des logiciels de gestion du système CEM.

3.3 Instrumentations optiques

La chambre d'évaporation est instrumentée par différents systèmes optiques synchronisés, voir Figure 70 et Figure 71. Le banc optique représenté ici est composé d'un système PIV, d'un système d'imagerie ombroscopique et d'un diffractomètre arc-en-ciel. Par soucis de clarté, la chambre d'évaporation n'est pas représentée dans le schéma de la Figure 70, de même que trois autres techniques testées durant cette thèse : thermographie infrarouge, imagerie surfacique et holographique digitale en ligne.

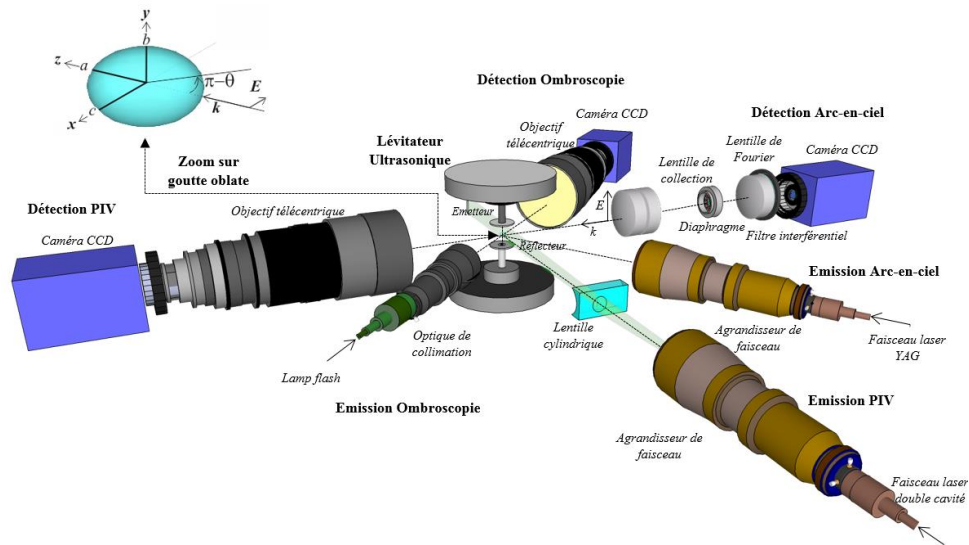


Figure 70 : Schéma du banc de mesure expérimental. La chambre d'évaporation n'est pas dessinée par soucis de clarté, de même que certains diagnostics testés.

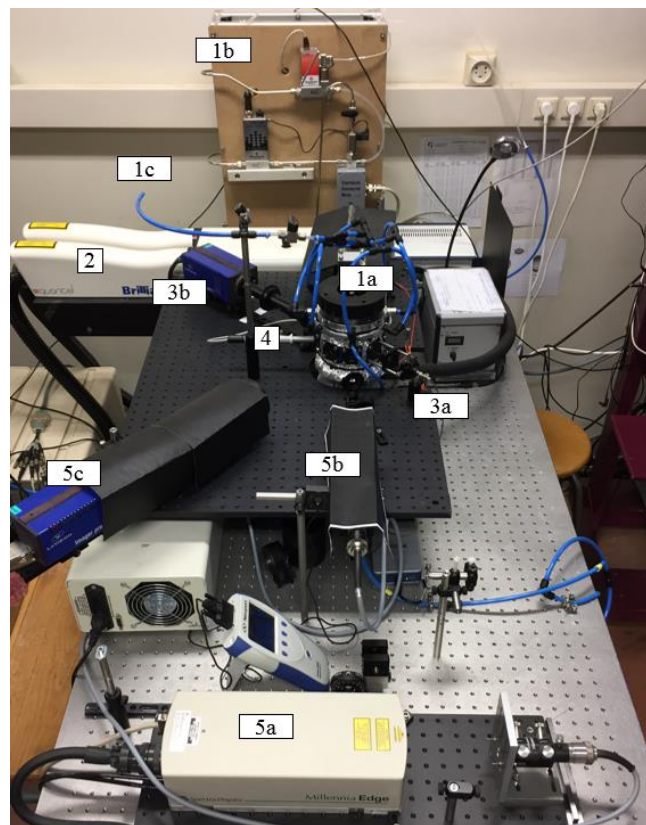


Figure 71 : Photographie du banc optique centré sur (1a) la chambre d'évaporation : (2) Laser PIV (optique de détection de la PIV non visible) ; (3a) et (3b) Eclairage collimaté et système de détection pour l'imagerie ombroscopique ; (4) Système d'imagerie surfacique avec rétroéclairage (non visible) ; (5a) Laser pour la diffraction arc-en-ciel ; (5b) Optique de mise en forme du faisceau d'éclairage arc-en-ciel ; (5c) Système de détection de la diffractométrie arc-en-ciel. Sur ce cliché, nous distinguons une partie (1b) de la boucle de contrôle des paramètres du jet gazeux et (1c) le système d'aspiration en sortie de chambre, (1d) l'alimentation du levitateur acoustique. Ne sont pas visibles sur cette photographie : la boucle de mise en température de la chambre, les moyens de numérisation, etc...

3.3.1 Technique PIV : dynamique de la phase gazeuse

La PIV (pour *Particle Image Velocimetry* en anglais) est une technique d'imagerie tomographique permettant la mesure de la vitesse d'écoulements ensemencés en particules (ou « traceurs », voir par exemple [116]). Ces traceurs doivent suivre les mouvements (échelles spatiales et temporelles) du fluide étudié, être en forte concentration (de façon à augmenter la résolution spatiale et la précision de la technique) et diffuser suffisamment de lumière (pour pouvoir être facilement détectables). Pour figer le mouvement de ces traceurs, d'une image à l'autre, la mesure requiert la formation de deux nappes laser, de très courte durée, qui se superposent avec un faible décalage temporel Δt . Une caméra, placée à 90° de ces dernières, enregistre deux images successives (une pour chaque impulsion laser) de l'écoulement dans la zone éclairée. Le traitement des images consiste à mailler celles-ci et à calculer les coefficients des corrélations croisées sur des mailles de calcul (sub-images) *ad hoc*. De l'analyse de chaque corrélation croisée nous pouvons déduire, pour la zone correspondante de l'écoulement, la distance la plus probable parcourue par les particules durant l'intervalle Δt . Nous obtenons ainsi, pour chaque paire d'images enregistrées, une cartographie bidimensionnelle du champ de vitesse du fluide (deux composantes dans le plan). Notre écoulement étant axisymétrique (voir la Figure 65 et la Figure 68), le fait de ne pas obtenir la troisième composante de vitesse n'est pas jugé problématique (l'alternative aurait été d'utiliser un montage stéréoscopique [117]).

Techniquement, et de manière synthétique, notre dispositif est constitué des éléments suivants : un générateur de particules développé par nous-même (à base de fumée d'encens commercial), un laser Twins B de Quantel dans le vert (532 nm, énergie par pulse limitée à 10 mJ) dont nous avons mis en forme le faisceau à l'aide de composants optiques classiques (lentilles, sphériques et cylindriques) (voir Figure 72), une caméra haute résolution refroidie (2048 x 2024 pixels, 14 bits) munie d'un objectif télécentrique de grandissement x1, une chaîne électronique LAVISION pour la synchronisation, l'enregistrement, le stockage et le traitement des images (logiciel DAVIS). Ce dernier intègre un système RAID à 4 disques durs pour une cadence d'enregistrement maximale de 2x2x14 images par seconde. Le grandissement optique de notre système optique étant fixe, le seul paramètre d'ajustement pour la mesure des vitesses est le temps Δt dont la valeur a été estimée comme suit : soit Δv_{\max} la vitesse maximale que peuvent atteindre les particules (écoulement gazeux autour de la goutte), Δt_{\max} la durée maximale entre deux prises de vues et Δx_{\max} la distance maximale que peut parcourir une particule durant ce temps, on a $\Delta v_{\max} = \Delta x_{\max} \Delta t_{\max}^{-1}$. Pour des fenêtres d'interrogation (mailles de calcul) qui se chevauchent de F=25% et un grandissement optique G, on a $\Delta x_{\max} = F/(4G)$.

Pour fixer les ordres de grandeur, dans le cas d'un grandissement de $G = 120 \text{ pix.mm}^{-1}$ et de fenêtres de $F=16$ pixels, on a $\Delta x_{\text{max}} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ mm}$. Pour pouvoir mesurer une vitesse maximale du jet de $v_{\text{max}} = 16 \text{ m.s}^{-1}$, il faut que $\Delta t_{\text{max}} = 2.06 \text{ } \mu\text{s}$.

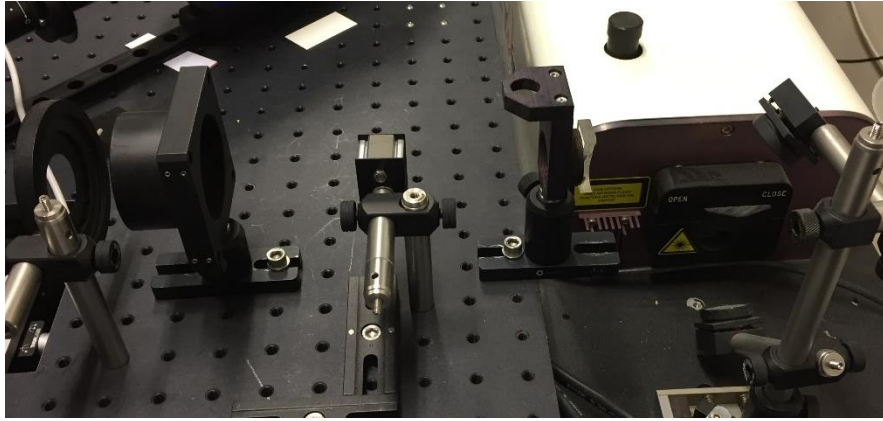


Figure 72 : Systèmes optiques de mise en forme de nappe laser utilisée pour la PIV : laser YAG double cavité, système périscopique à miroirs, lentille sphérique pour le contrôle de l'épaisseur de la nappe et lentille cylindrique pour la formation proprement dite de la nappe laser.

3.3.2 Imagerie ombroscopique : morphologie de la goutte

Ce diagnostic est au cœur de ce travail de thèse. Son principe est de ce fait détaillé dans le chapitre suivant, de même que les méthodes de traitement des images ombroscopiques que nous avons mis en place. Nous ne détaillons dans ce qui suit que les caractéristiques expérimentales du système ombroscopique développé, voir la Figure 73.

L'optique d'émission de cet instrument utilise une lampe flash a durée d'impulsion très brève (moins de $10 \text{ } \mu\text{s}$) pour minimiser le bougé de l'image et le speckle [118]. La collimation du faisceau d'éclairage est assurée par un coupleur, une fibre optique multimode et une lentille achromate. La détection est composée d'un objectif télécentrique de grandissement $\times 4$ précédé d'un filtre passe-bande et d'un polariseur (pour améliorer le contraste des images et bloquer la diffusion du faisceau laser de la diffractométrie arc-en-ciel). La caméra est une caméra CCD haute résolution (2048×2048 pixels, 14 bits, noir et blanc) synchronisée avec les autres diagnostics (il s'agit en fait d'une caméra PIV gérée avec le logiciel DAVIS). La calibration du système est réalisée au moyen d'une mire calibrée. L'analyse de l'image ombrée de la goutte est réalisée au moyen d'outils d'analyse d'images classiques (sous Matlab dans notre cas, voir 3.3.5).

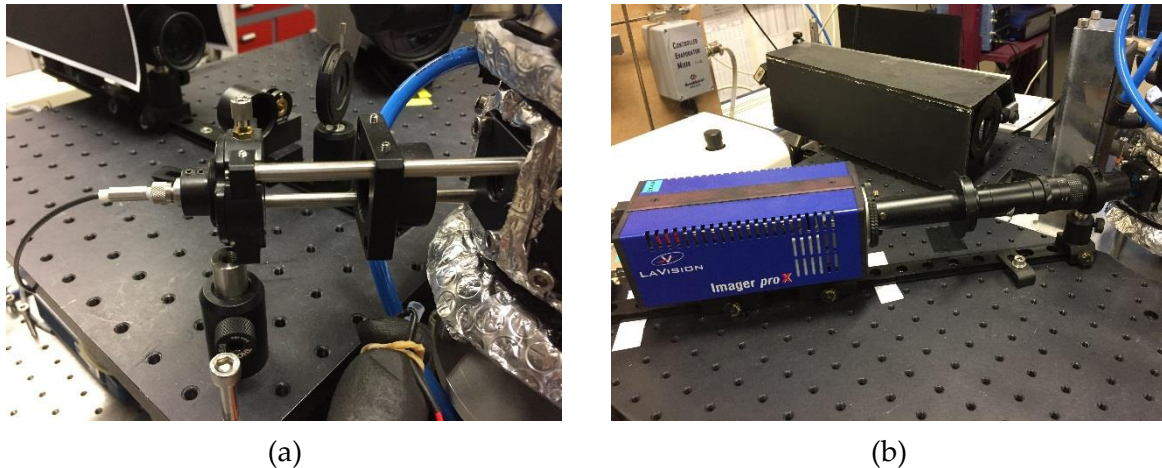


Figure 73 : Photo de l'optique d'émission (a) avec un coupleur, une fibre optique multimode et une lentille achromate (la lampe flash n'est pas visible), et (b) de l'optique de détection avec la caméra CCD, l'objectif télécentrique de grandissement $\times 4$ précédé d'un filtre passe-bande et d'un polariseur.

3.3.3 Imagerie surfacique : tests sur l'état de surface de la goutte

L'imagerie surfacique est en tout point comparable à l'imagerie ombroscopique si ce n'est que l'éclairage est réalisé par l'avant, ou multidirectionnel, de façon à éclairer la surface de la goutte. En règle générale, dans le cas d'un fluide pur, cette technique ne permet pas de visualiser la surface de la goutte mais seulement deux points, les fameux « points de gloire » [119]. En effet, pour une surface spéculaire, on ne peut observer que les zones de sa surface qui réfléchissent ou réfractent la lumière dans la direction de la caméra. Dans le cas d'un grain avec une surface rugueuse, ou un volume hétérogène (à l'échelle de la longueur d'onde) nous pouvons en revanche visualiser son état de surface, voir, bien que très déformée par l'interface, sa structure interne. Dans le cas de fluides complexes, et plus particulièrement si une croûte viscoélastique de nanoparticules se forme à la surface de la goutte, nous pouvons espérer obtenir des informations sur cette croûte. Mais il faut pour cela qu'elle présente des défauts à l'échelle de la longueur d'onde. Expérimentalement, notre système d'imagerie surfacique est réalisé à partir d'un objectif télécentrique avec port optique pour rétroéclairer l'objet observé par la caméra CCD (classique ici, de résolution 1600×1200 pix sur 8/12 bits), voir Figure 74 (a). L'éclairage est plus complexe car l'imagerie arrière nécessite une très forte puissance d'éclairage. Nous avons ainsi testé différentes solutions : éclairage à LED, lampe plasma, etc. Mais la solution donnant le meilleur résultat est celle qui consiste à utiliser l'éclairage laser de l'arc-en-ciel. A titre d'exemple, la photographie de la Figure 74 (b) permet de discerner certaines zones, probablement hétérogènes, de la surface d'un grain toroïdal formé par séchage de silice colloïdale (avec ici $D_p = 50\text{nm}$ et $F_v = 16\%$).

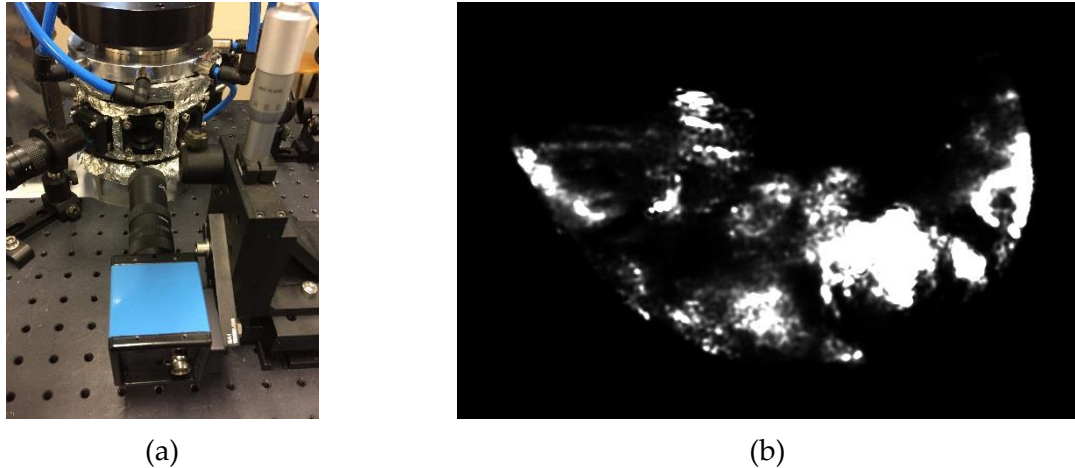


Figure 74 : (a) Photo des éléments de l'imagerie surfacique, l'éclairage est réalisé par le laser servant normalement à l'arc-en-ciel. (b) Photo de grain solide en lévitation issu du séchage d'une suspension de silice avec un diamètre de nanoparticule $D_p=50\text{nm}$ et une concentration volumique $F_v=16\%$.

3.3.4 Diffractométrie arc-en-ciel : diamètres et composition de la goutte

Pour des raisons d'homogénéité et de clarté, le principe, l'état de l'art et nos développements originaux de cette technique optique sont décrits dans le chapitre suivant. Dans le paragraphe qui suit, nous synthétisons les caractéristiques techniques de l'instrument développé durant cette thèse.

Notre dispositif expérimental est représenté sur la Figure 75 (a) et (b). Le système d'émission se compose d'un laser monomode de forte puissance (puissance utilisée : 2.5 W, longueur de cohérence : 50 m, longueur d'onde 532.13 nm). Son faisceau est couplé à une fibre optique monomode à conservation de polarisation. En sortie de cette dernière, il est collimaté puis sa polarisation linéaire verticale est ajustée avec un prisme de Glan-Taylor d'extinction supérieure à 10000. Au final, le faisceau est agrandi au moyen d'un télescope x5 standard. La collimation du faisceau, de diamètre 10 mm au niveau de la goutte, est vérifiée à l'aide d'un interféromètre différentiel. L'optique de détection se compose de deux lentilles achromates ($f_1=f_2=200\text{ mm}$, 0.375) chargées d'imager la goutte sur un diaphragme d'ouverture 2-3mm. Le rôle de ce dernier est essentiellement de bloquer les réflexions parasites, venant du transducteur notamment. Une troisième lentille achromate ($f_3=50\text{mm}$, #0.5) est utilisée comme lentille de Fourier. Sa distance au diaphragme, et la position globale du système par rapport à la goutte, permettent de contrôler le grandissement angulaire du système. Cette troisième lentille est suivie d'un filtre interférentiel et d'un couteau. Le filtre bloque l'éclairage ambiant alors que le couteau, placé, sur le haut du champ, permet d'enregistrer simultanément une image de fond de la caméra. L'arc-en-ciel est enregistré, de manière synchrone avec le système d'ombroscopie, par une seconde caméra CCD matricielle refroidie (2048x2048 pixels sur 14 bits). A noter que nous utilisons un système de type (b) (voir la Figure 88 du chapitre 4) pour

minimiser les effets du gradient d'éclairage sur la goutte (effets de trajectoire), avec un rapport diamètre au col/diamètre de goutte qui est compris entre 15 et 100.

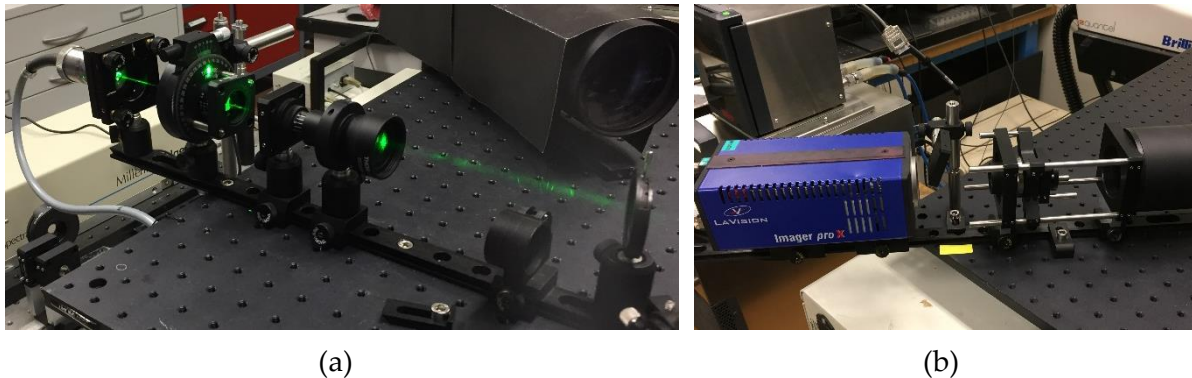


Figure 75 : Photographie de (a) éléments du diffractomètre arc-en-ciel : dispositif de mise en forme du faisceau avec fibre optique monomode et collimateur, cube polarisant, agrandisseur de faisceau, atténuateur et diaphragme, (b) dispositif de détection avec deux lentilles achromates pour la formation d'une image de la goutte sur un diaphragme, lentille de Fourier, filtre interférentiel, couteau et capteur CCD nu.

La diffractométrie arc-en-ciel requiert une calibration angulaire absolue pour obtenir la correspondance pixels-degrés et *in fine*, pouvoir comparer théorie et expérience. Ceci est réalisé au moyen d'un miroir positionné sur l'axe d'un goniomètre piloté par ordinateur. L'axe de rotation du goniomètre est positionné à l'endroit où se situe normalement la goutte, de sorte que l'angle de réflexion de la source lumineuse (faisceau laser) est équivalent à l'angle de diffusion de l'arc-en-ciel. L'alignement global est obtenu au terme d'une série d'auto collimations et d'alignements par incidence rasante. L'ouverture du système optique est ensuite balayée par le faisceau (très fortement atténuée par des filtres de densité) par réflexion sur le miroir en rotation. En prenant plusieurs clichés de la tâche de focalisation du faisceau sur le CCD, nous obtenons une courbe de calibration (linéaire) nous donnant la correspondance pixel-angle. Suivant les réglages choisis, la plage des angles de diffusion couverte est de $\Delta\theta = 5$ et 30° pour un facteur de conversion de respectivement 0.002 à $0.01^\circ/\text{pixel}$.

3.3.5 Logiciel de post-traitement des données ombroscopiques et arc-en-ciel

Un travail conséquent a été consacré au développement d'un logiciel (GUI Matlab) permettant le post-traitement des images de diffractométrie arc-en-ciel et d'ombroscopie. L'acquisition et la gestion du système RAID sont réalisées avec le logiciel DAVIS. Le logiciel de post-traitement charge, affiche, calibre et traite ses images, voir Figure 76. Le traitement des images ombroscopiques consiste à déterminer leur centre et contour, extraire, interpoler et seuiller les profils des niveaux de gris suivant deux directions, etc... Outre les diamètres principaux de l'ellipsoïde, ce logiciel restitue des données comme la position, la vitesse et

l'accélération de la goutte, qui sont utiles pour estimer la stabilité du piège acoustique. Le traitement des images arc-en-ciel consiste à soustraire le bruit de fond optique et électronique des images, à extraire le profil d'intensité moyen sur une bande de hauteur fixe (de l'ordre de 20 pixels, soit une plage angulaire $\Delta\theta = \pm 0.02$ à 0.1° négligeable) de manière à augmenter le rapport signal sur bruit du signal, etc. Si nécessaire, ce rapport signal sur bruit peut-être encore amélioré (ou le ripple supprimé) avec un filtrage passe-bas par ondelettes. Ce logiciel restitue aussi de manière automatisée différentes quantités comme la position angulaire et l'intensité des franges. Les calculs de diffusion et les inversions sont réalisés avec d'autres logiciels qui sont détaillés dans le chapitre suivant.

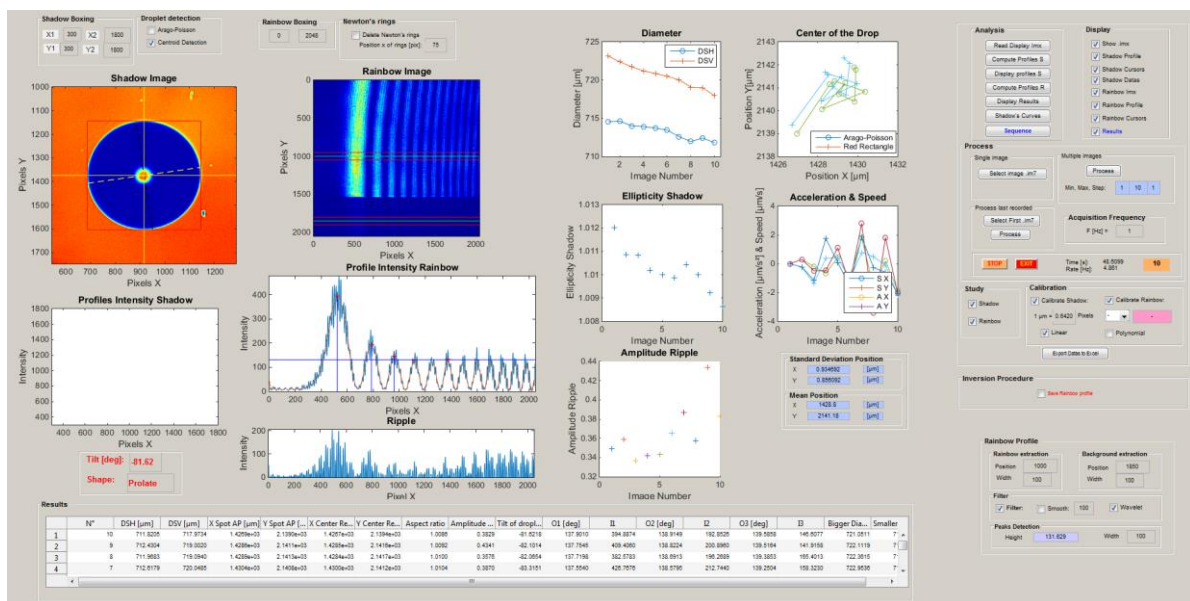


Figure 76 : Capture d'écran du logiciel de traitement des images ombroscopiques et arc-en-ciel.

3.4 Analyses post-mortem des grains finaux

La microscopie électronique par balayage nous permet de produire des images en haute résolution de la surface du grain en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Afin de récupérer le grain final en fin de séchage, nous utilisons une petite épaisseur qui est insérée dans le piège acoustique, sous le grain au moment souhaité. Celle-ci aura pour effet de bloquer les ultrasons et, ainsi, le grain tombe dans l'épaissette. Le grain est sorti du piège environ dix minutes après la fin du séchage. Il est ensuite déposé sur un plot en aluminium recouvert d'un scotch en carbone prévu pour évacuer les charges du faisceau MEB. Le plot et le grain subissent ensuite un dépôt d'or palladium d'une épaisseur d'environ 15 nm, en fonction du type de MEB utilisé. Il est possible que lors de la mise sous vide dans l'appareil MEB, le grain se déforme voire explose s'il contient des poches d'air ou d'eau.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté et commenté les différents principes et caractéristiques des outils mis en place pour le développement de notre installation expérimentale. Comme nous l'avons vu, la lévitation acoustique n'est pas un outil neutre. En injectant un jet gazeux à travers un convergent interne au réflecteur acoustique, nous pensons cependant avoir proposé une solution intéressante pour advecter les recirculations acoustiques externes. L'influence de ces dernières est souvent négligée dans la littérature, tout comme les conditions limites du système. Pour ce dernier point, nous pensons également avoir fait preuve de rigueur en développant une chambre d'évaporation et une boucle de régulation complète. Nous avons également détaillé les diagnostics optiques dont la mise en place a nécessité un important travail d'instrumentation et de développement de logiciel. Si les instruments développés sont somme toute assez classiques, nous verrons dans ce qui suit qu'il n'en n'est rien des procédures d'inversion de leurs signaux. En effet, le problème de la non sphéricité des gouttes n'est que très peu (ou très mal) traité dans la littérature et quant aux effets des nanoparticules en suspension, le sujet est encore à ce jour totalement vierge. La caractérisation à l'aide d'une technique de diffusion de la lumière de gouttes non sphériques, hétérogènes, potentiellement de température variable et stratifiées est de ce fait un pari hasardeux. C'est ce que nous abordons dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Diagnostics optiques particuliers : principes, modèles de diffusion et d'inversion

Comme son titre l'indique, ce chapitre rassemble nos travaux de modélisation puis d'inversion des signaux produits par les diagnostics optiques particuliers décrits du point de vue technique dans le chapitre précédent. Après quelques rappels et illustrations sur la technique d'imagerie ombroscopique, ce chapitre détaille les principaux modèles, concepts et outils développés dans la littérature pour décrire et mesurer l'arc-en-ciel de particules essentiellement sphériques et homogènes. Nos travaux originaux dans ce domaine sont ensuite explicités. Ils portent principalement sur la prise en compte de la non sphéricité des gouttes et de leur hétérogénéité.

4.1 Imagerie

D'une manière générale, les techniques d'imagerie enregistrent et analysent les images en intensité des particules dont on veut caractériser la forme et la taille. Pour les écoulements, on privilégie une configuration qualifiée d'imagerie « ombroscopique » (ou *shadowgraphy* en anglais). Pour obtenir des images de qualité optimale pour un grandissement important et une distance de mesure adaptée aux écoulements, l'éclairage doit être réalisé par l'arrière (pour minimiser les réflexions et réfractions parasites), non cohérent (fond uniforme sans tavelures, *speckle*), pulsé (pour figer le mouvement), collimaté (pour minimiser les erreurs de parallaxe). Notre montage, décrit dans le chapitre précédent, respecte ces principes. Dans ce qui suit, nous présentons les outils numériques développés pour analyser les images obtenues avec celui-ci.

4.1.1 Modélisation simplifiée de la formation d'une image en transmission

Le calcul rigoureux de l'image formée par une simple lentille nécessite des calculs électromagnétiques très lourds [120, 121, 122] : théorie de Lorenz-Mie pour décrire l'interaction lumière-particule (voir plus loin), intégrales d'Huygens-Fresnel et optique paraxiale pour décrire la propagation du champ diffusé par la particule au travers de la lentille jusqu'au capteur CCD. Sans résoudre ce problème complexe, on peut chercher à développer un modèle simplifié.

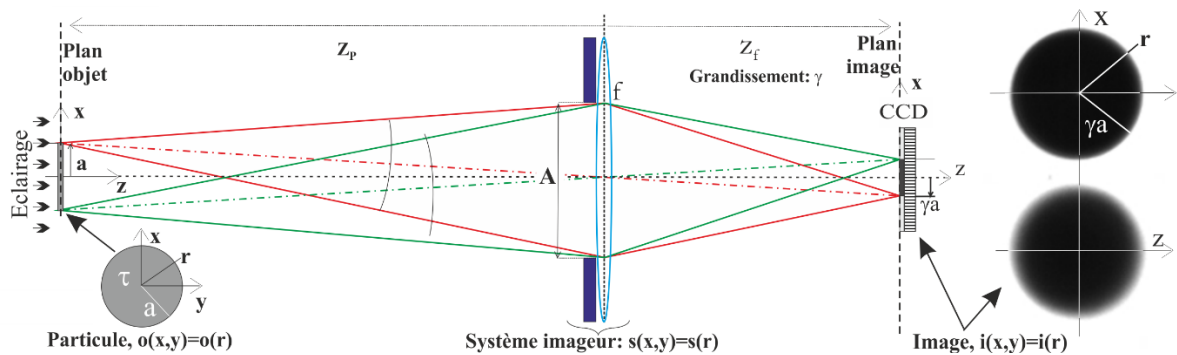


Figure 77 : Schéma de principe de la formation d'une image ombroscopique selon le modèle de la réponse impulsionnelle.

Nous détaillons dans ce qui suit le modèle dit de la « réponse impulsionnelle », voir la Figure 77. Dans ce modèle, la particule est assimilée à un disque partiellement opaque alors que l'objectif de la caméra est simplement modélisé par sa réponse impulsionnelle (en anglais : *Point Spread Function*, PSF [123, 124, 125]). L'image en intensité $i(x,y)$ de la particule est décrite comme la résultante du produit de convolution de sa fonction de luminosité $o(x,y)$ avec la réponse impulsionnelle $s(x,y)$ du système optique :

$$i(x, y) = o(x, y) \otimes s(x, y) \quad (120)$$

La Figure 78 illustre les étapes de ce calcul [126]. Du point de vue géométrique, le profil de luminance du disque associé à la particule sphérique s'écrit [127] :

$$o(x,y) = 1 - (1 - \tau) \text{circ} \left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\gamma R_p} \right) \text{ avec } \text{circ}(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R_p \\ 0, & r > R_p \end{cases} \quad (121)$$

où $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ est la distance radiale dans le plan objet, γ le grandissement latéral du système imageur (pour simplifier celui-ci est supposé constant dans toute la zone de mesure), R_p le rayon de la particule et τ le taux de transmission de l'onde incidente à travers la particule ($\tau = 0$ pour une particule opaque). Pour la réponse impulsionnelle d'un système optique axisymétrique, une fonction gaussienne du type peut être utilisée [125]:

$$s(r) = \frac{2}{\pi \chi^2} \exp \left(-\frac{2r^2}{\chi^2} \right) \quad (122)$$

où χ la demi-largeur à e^{-2} de la PSF, qui dépend de l'ouverture de l'objectif (c'est-à-dire du diaphragme A), de la longueur d'onde et de la distance relative de la particule au plan objet (écart à la distance z_p ou défaut de mise au point, voir la Figure 77) [123, 124, 125]. Avec ρ pour la variable d'intégration radiale et I_0 pour la fonction de Bessel modifiée d'ordre $n=0$, on obtient comme profil de l'image :

$$i(r) = 1 - \frac{4(1 - \tau)}{\chi^2} \int_0^a \exp \left(-2 \frac{r^2 \gamma a}{\chi^2} \right) I_0 \left(\frac{4\rho r}{\chi^2} \right) d\rho \quad (123)$$

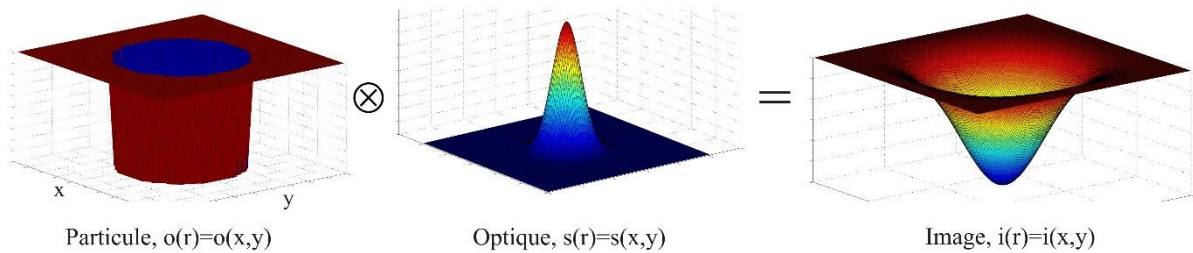


Figure 78 : Illustration de la méthode de calcul de l'image $i(r)$ d'une particule comme produit de convolution de son profil de luminance $o(r)$ et de la réponse impulsionnelle $s(r)$ de l'optique.

En pratique, il est préférable de travailler avec les grandeurs adimensionnées suivantes :

$$a = \frac{\sqrt{2}\gamma R_p}{\chi}, \quad \tilde{r} = \frac{\sqrt{2}r}{\chi}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\gamma R_p} \quad (124)$$

Le profil normalisé de l'image formée est alors [123]:

$$i(\tilde{r}) = 1 - 2(1 - \tau) \exp(-\tilde{r}^2) \int_0^{\tilde{a}} \rho \exp(-\rho^2) I_0(2\tilde{r}\rho) d\rho \quad (125)$$

Ce dernier dépend du taux de transmission de la lumière à travers la particule, du rayon de cette dernière, du facteur de grandissement optique et de la largeur de sa réponse impulsionnelle. La Figure 79 (a) illustre l'évolution de ce profil pour différentes transmissions et rayons normalisés. On constate que le taux de transmission de l'image joue essentiellement sur le contraste global de l'image, c'est-à-dire les extrema d'intensité, i_{\max} et i_{\min} (voir la Figure 79 (b)). Le paramètre a , qui croît avec le diamètre de la particule et décroît avec l'augmentation de la largeur de la réponse impulsionnelle, joue sur le contraste des bords de l'image (c'est-à-dire la largeur de la zone qui apparaît floue, voir sur la Figure 77 les images à droite). À χ fixée, les bords d'une petite particule sont donc plus flous (pente de la fonction de contraste faible) que ceux d'une grosse particule. Cette remarque implique que, pour un seuil de détection donné, la profondeur de la zone de mesure dépend de la taille des particules considérées, ce qui biaise nécessairement les distributions granulométriques. Réduire l'ouverture du système imageur diminue l'intensité moyenne de l'image, mais contribue également à augmenter la profondeur de champ du système (tolérance sur la distance $\pm \Delta z_p$ de netteté des images).

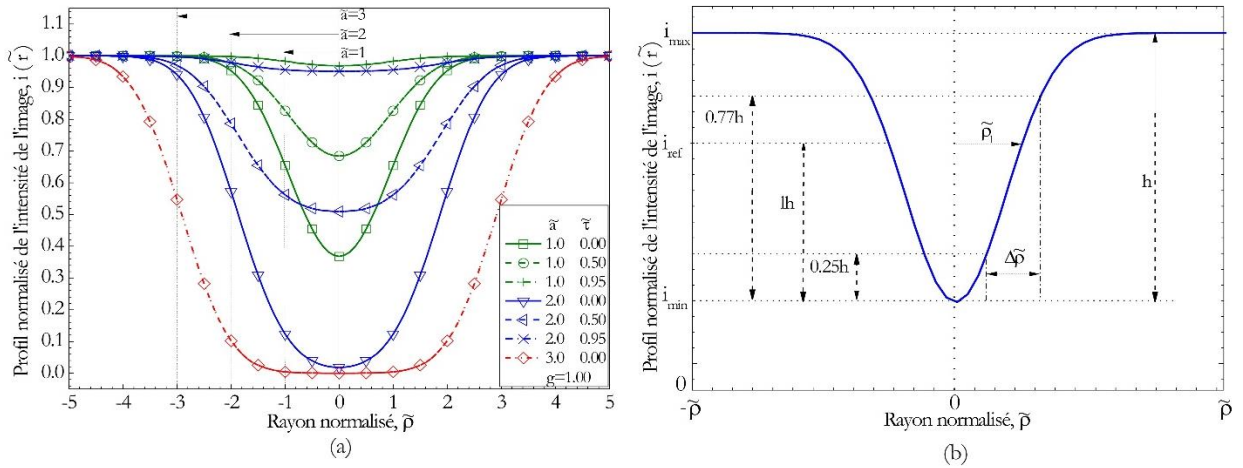


Figure 79 : Profil normalisé de l'intensité de l'image (ou « fonction de contraste ») d'une particule sphérique selon le modèle PSF : (a) pour différentes valeurs du taux de transmission et du rayon de la particule ; (b) mise en évidence des différents critères utilisés pour l'évaluation du contraste de l'image et du diamètre de la particule.

Après avoir enregistré des images dont le profil est évasé (voir par exemple la Figure 79 (a)), le problème est de remonter au diamètre réel de la particule étudiée. La solution classiquement adoptée repose sur une estimation du contraste de l'image : $h = i_{\max} - i_{\min}$ et la définition d'un seuil relatif en intensité 1 auquel correspond une demi-largeur de l'image \tilde{r}_1 [127, 128]:

$$i_{\text{ref}} = i_{\min} + lh \quad (126)$$

La demi-largeur de l'image, qui ne dépend pas de son contraste, est obtenue pour :

$$i(\tilde{r}_1) = i_{\text{ref}}(1) \quad (127)$$

Une bonne estimation du diamètre est obtenue en utilisant la valeur $l \approx 0.61$ [127, 128]. Dans le cadre de cette thèse, où le grandissement optique du système reste modéré ($\times 1$ à $\times 4$), et les gouttes sont très grandes devant la longueur d'onde et à fort contraste d'indice, les profils obtenus sont très peu évasés, voir par exemple la Figure 80.

Si ce modèle décrit assez correctement l'image obtenue pour une grosse particule éclairée par un faisceau incohérent (c'est notre cas), il ne prédit pas la présence au centre de celle-ci d'un spot lumineux très intense qui signe la nature ondulatoire de la lumière. Ce « spot d'Arago-Poisson » (parfois appelé « tâche de Fresnel ») résulte en effet de l'interférence constructive des rayons diffractés par la particule. La forme et l'intensité de ce spot sont très sensibles à l'état de surface de la particule, à la distance d'observation et tout à astigmatisme dans le système [129, 130]. Pour une sphère, il est circulaire et son diamètre est d'autant plus faible que le diamètre de la particule est important [131].

4.1.2 Méthode numérique d'analyse des images ombroscopiques

Trois méthodes d'analyse ont été implémentées sous Matlab pour estimer les caractéristiques d'une goutte à partir de son image ombroscopique. La première méthode est une application directe de la méthode d'analyse de la fonction de contraste précédemment décrite, voir la Figure 80. Elle commence par une détection du centre de la goutte par celle du spot d'Arago-Poisson ou bien du centroïde (barycentre des pixels pondérés) de l'image de la goutte. Une fois ce centre déterminé, les profils d'intensité verticaux et horizontaux sont extraits de façon à obtenir, après normalisation, deux fonctions de contraste. Ces dernières sont interpolées linéairement de façon à obtenir une résolution subpixel de la largeur de l'image. Le diamètre de la goutte est obtenu à l'aide des constantes de calibration (pixel- μm).

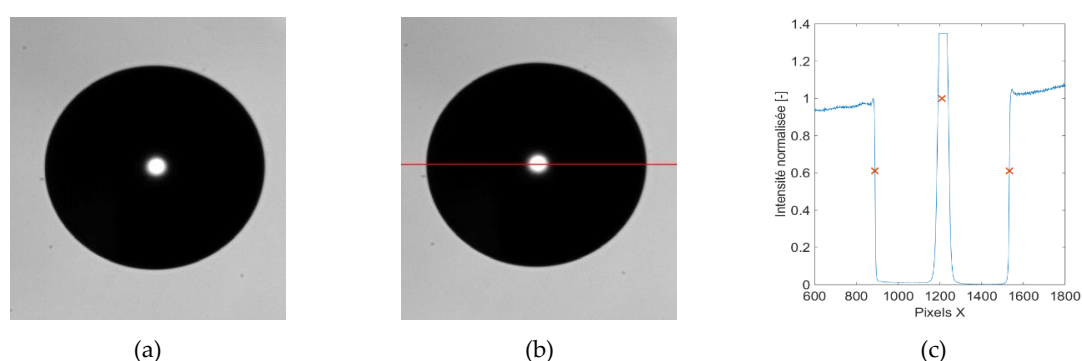


Figure 80 : Analyse de l'image ombroscopique d'une goutte millimétrique – méthode n°1 : (a) Image brute, (b) détection de son centre (ici, par le spot d'Arago-Poisson) et extraction des deux profils principaux (ici, seulement l'horizontal) et (c) Analyse du profil normalisé et interpolé (fonction de contraste).

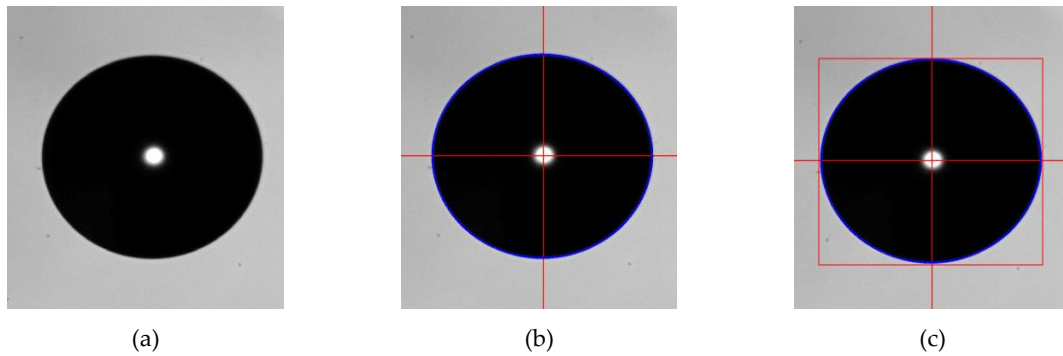


Figure 81 : Analyse de l'image ombroscopique d'une goutte millimétrique – méthode n°2 : (a) image brute ; (b) détection de son centre (ici, par centroïde) et extraction du contour ; (c) recherche et analyse du rectangle circonscrit (axes du capteur).

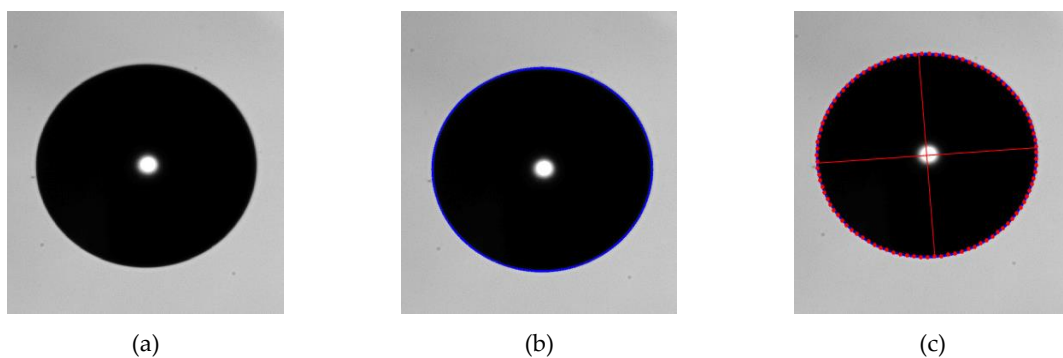


Figure 82 : Analyse de l'image ombroscopique d'une goutte millimétrique – méthode n°3 : (a) image brute ; (b) extraction du contour ; (c) recherche et analyse de l'ellipse décrivant au mieux le contour.

La deuxième méthode consiste à trouver le contour de la goutte puis le rectangle circonscrit de surface minimum orienté suivant les directions du capteur [132], voir la Figure 81. Les diamètres principaux de la goutte sont assimilés aux dimensions du rectangle. La troisième méthode consiste à extraire le contour de la goutte et à déterminer, avec une méthode de minimisation basée sur les moindres carrés, les paramètres de l'ellipse qui décrit au mieux ce dernier, voir la Figure 82. On peut alors déterminer les axes et diamètres principaux de l'ellipse, de même que son centre et son angle d'inclinaison par rapport à l'horizontale. Si on fait l'hypothèse que la goutte est essentiellement symétrique par rapport à son petit axe (à priori vertical), on obtient le troisième diamètre principal de l'ellipsoïde.

Les constantes de calibration (pixel- μm) sont obtenues, classiquement, dans les deux directions associées au capteur CCD, à l'aide d'une tige métallique dont les dimensions ont été déterminées avec un Palmer, au micron près. Dans notre étude, la position des gouttes dont le diamètre est supérieur à 100 μm étant très stable au regard de la profondeur de champ de l'objectif télécentrique ($\approx 1\text{mm}$), la source principale de l'erreur de mesure est liée à la calibration des images. Compte tenu de notre protocole de mesure, nous estimons que cette erreur systématique est inférieure à 0.4% sur les deux directions. Les fluctuations de hautes fréquences liées à la pixellisation ou le bruit des images est extrêmement faible, comme l'atteste

les séries expérimentales obtenues (dont l'écart-type, fluctuations de la goutte incluses, est souvent en dessous du micron). La Figure 83 montre, à titre d'exemple, les courbes d'évaporation de gouttes d'eau (évolution de la surface normalisée) obtenues pour différentes conditions d'évaporation. Ces trois méthodes de traitement sont implémentées dans le logiciel d'analyse dont une copie d'écran est présentée dans la Figure 76 du chapitre 3.

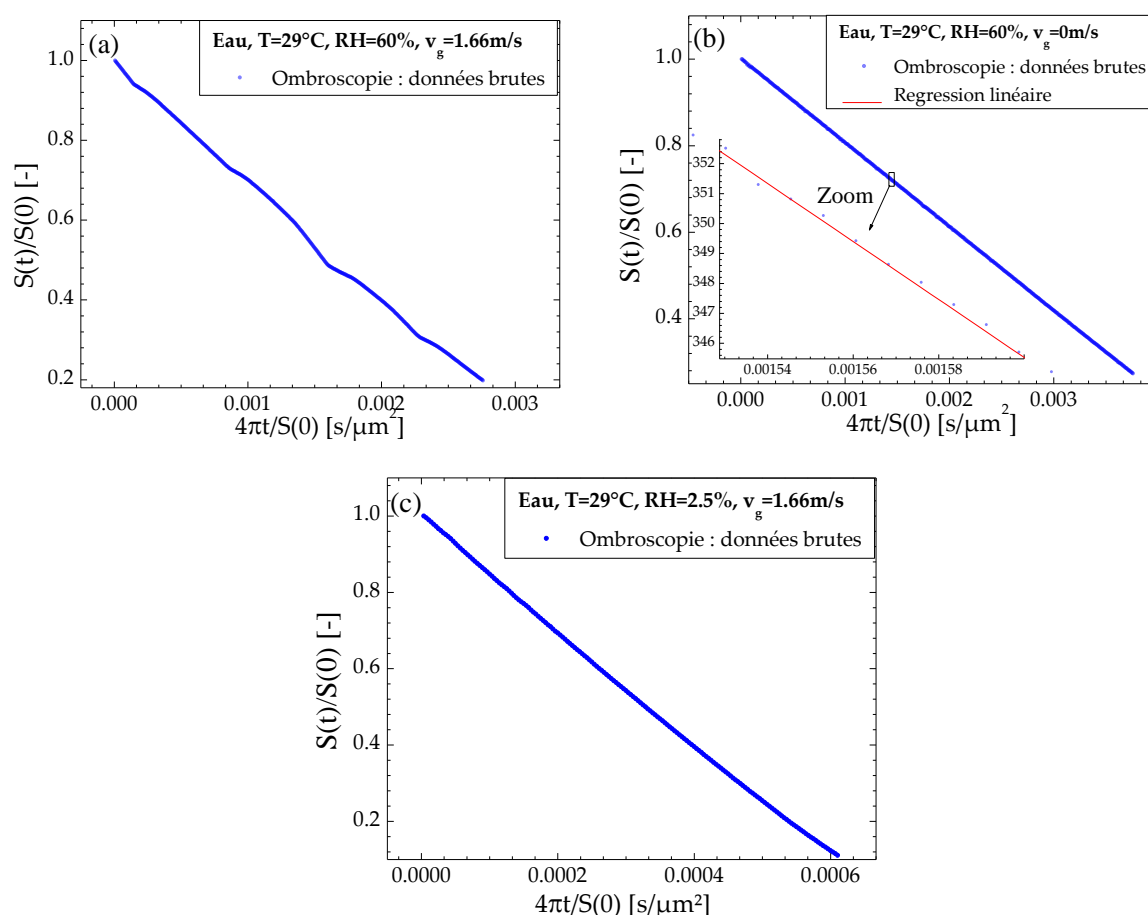


Figure 83 : Comparaison des courbes d'évaporation obtenues avec la technique ombroscopique (méthode de l'ellipse) pour de l'eau à $T=29^\circ\text{C}$ et (a) $\text{RH}=60\%$, $v_g=1.66$ m/s, (b) $\text{RH}=60\%$, $v_g=0$ m/s, (c) $\text{RH}=2.5\%$ et $v_g=1.66$ m/s.

4.1.3 Imagerie avec éclairage diffus ou coaxial

L'inconvénient majeur de l'imagerie optique en transmission est qu'elle ne permet pas de visualiser l'état de surface des grains. Pour ce faire, il faut utiliser un éclairage diffus et isotrope. Ceci était difficilement réalisable avec notre expérience. Nous avons en revanche effectué quelques tests avec un objectif télécentrique permettant un éclairage coaxial intégré (LED 3W) ou une fibre optique couplée à un stroboscope. Les premiers résultats obtenus étaient encourageants (visualisation de la gloire pour les gouttes spéculaires, d'un halo diffus lors du démarrage présumé du croûtage...) mais les sources lumineuses disponibles étaient

de trop faible puissance pour réaliser des analyses quantitatives. A noter que les clichés de microscopie électronique des grains montrent que leur état de surface est de type spéculaire (organisation quasi-cristalline des nanoparticules, voir le chapitre 5), ce qui explique notre grande difficulté à détecter la diffusion diffuse des photons visibles.

4.2 Diffraction arc-en-ciel classique : particules sphériques et homogènes

Cette technique étant au cœur de ces travaux de thèse, nous commençons par détailler l'origine et les propriétés du phénomène optique sur lequel elle repose, avant de balayer le principe et les attendus de cette technique lorsqu'elle est utilisée pour la caractérisation de particules sphériques et homogènes.

4.2.1 Le phénomène d'arc-en-ciel sur goutte sphérique et homogène

4.2.1.1 Description et simulation à l'aide de l'optique géométrique classique

Dans le cadre de l'optique géométrique classique, le phénomène d'arc-en-ciel est lié à l'existence d'un angle de déviation limite pour les rayons lumineux d'ordre $p=2$ (terminologie de Van de Hulst [133]) qui ont subi une seule réflexion interne à l'intérieur d'une goutte sphérique et transparente [133, 134]. La Figure 84 (a) montre que l'angle de diffusion $\theta_{p=2}$ de ces rayons commence par augmenter avec le paramètre d'impact (distance à l'axe optique) des rayons incidents, avant de passer par un maximum θ_{ac} appelé « angle du premier arc-en-ciel », puis de diminuer. Pour $\theta_2 > \theta_{ac}$ aucun rayon de type $p=2$ n'est diffusé, cette zone du diagramme de diffusion correspond au début de la bande sombre d'Alexander [135, 136].

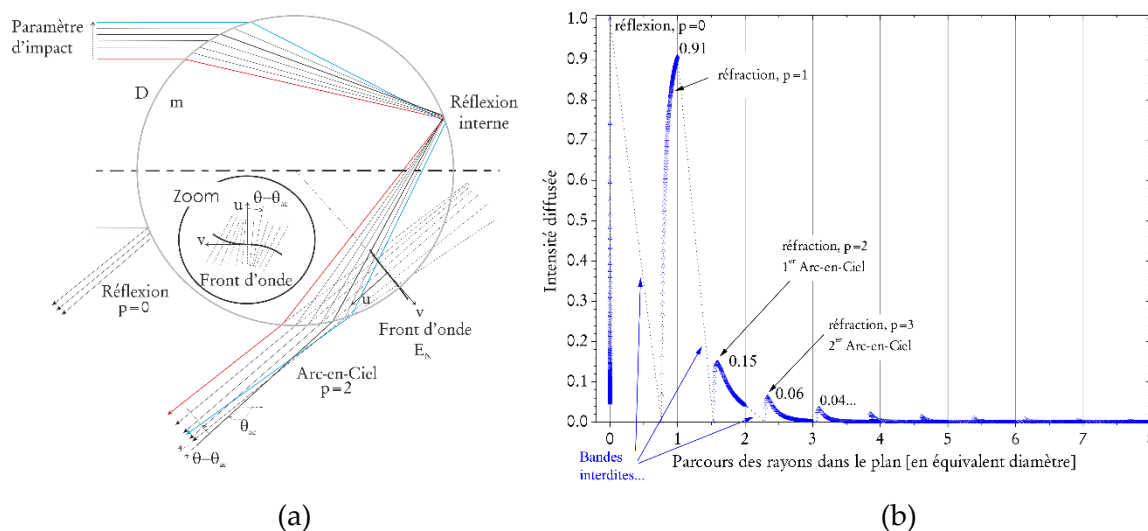


Figure 84 : (a) Le premier arc-en-ciel a pour origine un angle de déviation limite (minimum) des rayons lumineux qui subissent une réflexion interne dans une goutte sphérique et transparente (rayons $p=2$). (b) Évolution des coefficients de Fresnel énergétiques des rayons d'ordre p qui émergent d'une goutte sphérique en fonction de la distance parcourue à l'intérieur de celle-ci [137].

Pour $\theta_2 \leq \theta_{ac}$, deux types de rayons $p=2$ se superposent et interfèrent à l'infini pour produire l'arc-en-ciel (dit « du premier ordre »). Il existe en fait une infinité d'arcs-en-ciel : arc-en-ciel du premier ordre produit par les rayons $p=2$, arc-en-ciel du deuxième ordre produit par les rayons $p=3$, arc-en-ciel du troisième ordre produit par les rayons $p=4$, etc... Cependant, du fait des multiples réflexions internes, la décroissance de l'énergie des rayons $p \geq 2$ est très rapide, comme illustré par la Figure 84 (b). C'est pour cette raison que, dans la nature, si on observe assez fréquemment le premier arc-en-ciel ($p=2$), il est plus difficile d'observer le second ($p=3$) et extrêmement difficile d'observer ceux d'ordre supérieur [138]. Ils n'ont pas été représentés dans la Figure 84 (a) pour des raisons de clarté.

Pour une goutte sphérique (ou cylindrique), l'arc-en-ciel d'ordre $p \geq 2$ émerge à l'angle de diffusion θ_{ac} [133] :

$$\theta(p, m) = q_1 (2p\tau' - 2\tau - 2q_2\pi) \quad (128)$$

Où, dans cette formulation « actualisée » de Descartes, q_2 est un entier naturel et $q_1 = \pm 1$ est un paramètre permettant d'obtenir un angle de diffusion dans l'intervalle $[-\pi, \pi]$. La lettre m désigne ici, et dans le reste de ce manuscrit, la partie réelle de l'indice de réfraction. La recherche de l'angle de déviation limite revient à trouver les solutions de $d\theta(p, m)/d\tau = 0$, soit pour le premier et second arc-en-ciel :

$$\frac{d\theta}{d\tau} = q_1 \left(2p \frac{d\tau'}{d\tau} - 2 \right) = 0 \quad (129)$$

En utilisant la relation de Descartes sous sa forme en cosinus, $\cos \tau = m \cos \tau'$, et en recherchant la solution de l'équation (129), on obtient que la position angulaire de l'arc-en-ciel d'ordre $p-1$ est donnée par :

$$\theta_{ac} = q_1 \left[2p \arctan \left(\sqrt{p^2 \frac{m^2 - 1}{p^2 - m^2}} \right) - 2 \arctan \left(\sqrt{\frac{m^2 - 1}{p^2 - m^2}} \right) - 2q_2\pi \right] \quad (130)$$

Avec pour tous les ordres : $\sin \tau_{ac} = \sqrt{(m^2 - 1)/3}$ et dans le cas particulier du premier arc-en-ciel : $\theta_{ac} = 2\tau_{ac} - \cos^{-1}(\cos \tau_{ac}/m)$.

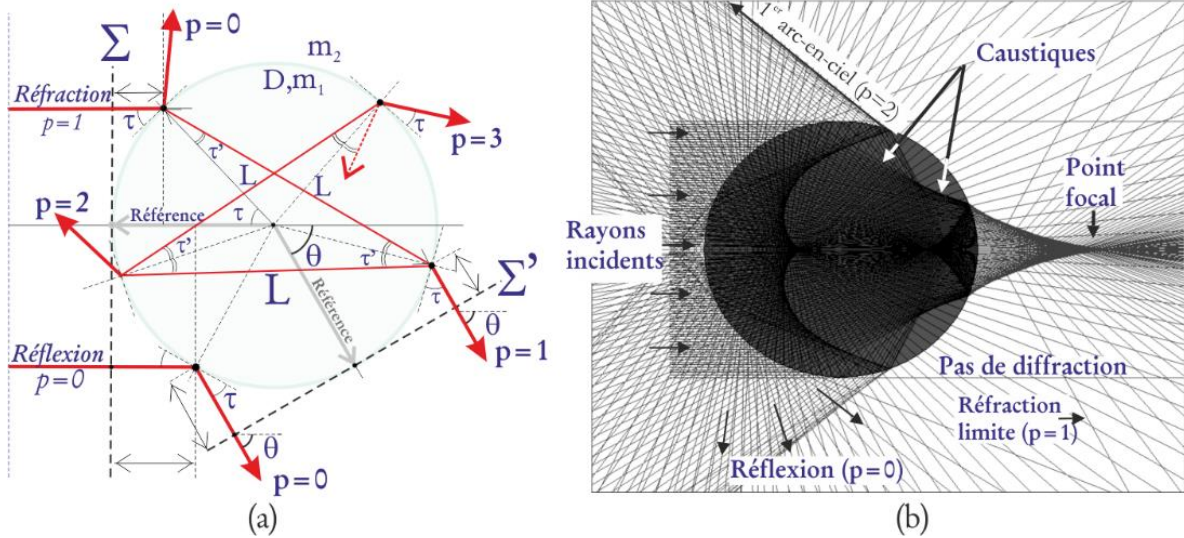


Figure 85 : Modèle d'optique géométrique : (a) parcours des rayons d'ordre p diffusés dans la direction θ par une sphère d'indice $m=m_1/m_2$ et de diamètre D_g ; (b) exemple de suivi de rayons pour $m_1=1,332$, $m_2=1$, $D_g=100 \mu\text{m}$, $\lambda=0.6328 \mu\text{m}$ et $p < 4$.

D'après l'équation (130), la position angulaire de l'arc-en-ciel d'ordre $p-1$ dépend uniquement de l'indice de réfraction de la goutte et donc de la loi de dispersion de son matériau. L'optique géométrique permet ainsi d'expliquer la forme et l'origine des arcs de couleur observés dans le ciel. Pour une goutte sphérique, les arcs-en-ciel forment des anneaux (ou coniques) centrés sur la goutte et d'ouverture angulaire $\theta_{ac}(p, m)$. Pour une goutte cylindrique éclairée sous incidence normale, ils forment des franges parallèles à l'axe du cylindre [139]. Malgré ses succès, l'optique géométrique pure ne permet pas d'expliquer deux caractéristiques importantes de l'arc-en-ciel : sa dépendance angulaire avec le diamètre des gouttes et la présence d'arcs multiples (chaque arc est lui-même composé d'une multitude d'arcs secondaires qualifiés de surnuméraires) même lorsque la goutte est éclairée par une source de lumière monochromatique. Ces deux phénomènes peuvent être décrits assez précisément en ajoutant à l'optique géométrique pure, des résultats issus de l'optique physique comme les coefficients de Fresnel, les termes de phase, la courbure des fronts d'onde, etc...

Les coefficients de réflexion en amplitude (dits de Fresnel) d'une onde plane, de polarisation parallèle ($\chi = \parallel$) ou perpendiculaire ($\chi = \perp$), s'écrivent [133]:

$$r_{\perp} = \frac{\sin \tau - \tilde{m} \sin \tau'}{\sin \tau + \tilde{m} \sin \tau'} \quad r_{\parallel} = \frac{\tilde{m} \sin \tau - \sin \tau'}{\tilde{m} \sin \tau + \sin \tau'} \quad (131)$$

$\tilde{m} = m + im'$ désigne l'indice (a priori) complexe de la particule, de parties réelle et imaginaire, m et m' . La contribution des coefficients de Fresnel à l'amplitude complexe des différents rayons diffusés par la goutte s'écrivent :

$$\begin{cases} \varepsilon_\chi = r_\chi, & \text{pour } p=0; \\ \varepsilon_\chi = (1-r_\chi^2)^2 (-r_\chi)^{p-1}, & \text{pour } p \geq 1. \end{cases} \quad (132)$$

Ces coefficients ne prennent pas en compte la courbure de la surface de la goutte qui tend à focaliser ou disperser l'énergie de chaque rayon. Dans le cas d'une sphère, Van de Hulst [133] a proposé de prendre en compte cet effet sur l'énergie de chaque rayon à l'aide d'un coefficient de divergence Θ :

$$\Theta = \frac{\sin \tau \cos \tau}{\sin \theta |d\theta / d\tau|} \quad (133)$$

L'absorptivité moléculaire du matériau de la goutte peut être prise en compte à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Cette dernière prédit une décroissance exponentielle de l'amplitude du rayon avec l'absorptivité $K = 4\pi m' / \lambda$, où L est la distance parcourue par ce rayon dans la goutte. Si cette dernière est sphérique on a :

$$L = pD \sin(\tau') \quad (134)$$

Ce qui donne pour le taux d'atténuation de l'amplitude du rayon p : $\exp(-2\pi pD \sin(\tau') m' / \lambda)$ et de son intensité : $\exp(-pKD \sin(\tau'))$. Au final, à grande distance de la goutte, $R \gg D$, l'intensité du rayon p est proportionnelle à :

$$I_{p,\chi}(\theta; D, \tilde{m}, \lambda) \propto I_0 \frac{D^2}{R^2} \varepsilon_\chi^2 \Theta e^{-pKD \sin \tau'} \quad (135)$$

L'équation (135) nous donne l'intensité dans le champ lointain d'un seul rayon. Or, pour calculer le diagramme de diffusion de la goutte, il faut sommer les contributions de tous les rayons diffusés par celle-ci. Ces rayons interférant entre eux à l'infini, il faut prendre en compte leur phase ϕ_p . Pour une goutte, cette dernière intègre trois contributions [133, 134]:

$$\phi_p = \phi_{\varepsilon,p} + \phi_{r,p} + \phi_{f,p} \quad (136)$$

Le premier déphasage $\phi_{\varepsilon,p}$ correspond à la phase des coefficients de Fresnel en amplitude (nombre complexe). Le second déphasage, $\phi_{r,p}$, est lié au chemin optique parcouru par les rayons, voir la Figure 85 (a). En définissant deux plans de référence pour les phases, en entrée Σ et en sortie Σ' , cette phase est calculée par rapport à celle d'un rayon de référence qui passerait par le centre de la sphère et qui serait diffusé dans la même direction θ [133] :

$$\phi_{r,p} = \frac{2\pi D}{\lambda} m_2 (\sin \tau - p m'_1 \sin \tau') \quad (137)$$

Le troisième terme de phase $\phi_{f,p}$ est lié à la courbure de la surface de la goutte. Cette dernière engendre des effets de focalisation/divergence et donc des points et des lignes de focalisation (d'où l'indice f). Dans le cas d'un rayon passant par un point focal par exemple, le déphasage augmente de $+\pi/2$ car la direction du champ s'en trouve inversée (comme l'image d'un objet

observé à travers un petit trou). Van de Hulst [133] a établi comme expression générale de ces déphasages $\phi_{f,p}$:

$$\phi_{f,p} = \frac{\pi}{2} \left(p - 2k + \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}q \right) \quad (138)$$

où $s = \pm 1$ selon le signe de $d\theta/d\tau$, c'est-à-dire $s = (d\theta/d\tau)/|d\theta/d\tau|$ [140]. Finalement, à une distance $R \gg D$ de la goutte, l'amplitude complexe du rayon p est proportionnelle à :

$$S_{p,\lambda}(\theta, D, m, \lambda) \equiv \sqrt{I_{p,\lambda}} e^{i\phi_p} \quad (139)$$

Pour obtenir le diagramme de diffusion total, on somme les contributions de tous les rayons et l'on calcule le vecteur de Poynting correspondant :

$$I_{p,\lambda}(\theta, D, m, \lambda) \propto \left(\sum_{p=0}^{p=\infty} S_{p,\lambda} \right) \left(\sum_{p=0}^{p=\infty} S_{p,\lambda}^* \right) \quad (140)$$

La Figure 86 compare les prédictions de cette approximation d'optique géométrique (par la suite nous utiliserons l'acronyme anglais : GOA), c'est-à-dire l'équation (140), avec celles de la théorie de Lorenz-Mie qui sont exactes (voir plus loin). Les résultats présentés correspondent à une goutte d'eau de 100 μm éclairée par une onde plane de longueur d'onde 532 nm et de polarisation perpendiculaire [134, 141]. Les prédictions ce modèle GOA sont visiblement très bonnes sur une large plage angulaire (voir zoom n°1 et zoom n°2 lorsque $\theta > \theta_2$). Ce modèle rend compte de la dépendance de l'arc-en-ciel avec le diamètre, de la présence des arcs surnuméraires (franges de basse fréquence appelées « franges d'Airy ») et d'oscillations de haute fréquence liées à l'interférence des rayons $p=0$ et $p=2$ (formant une « structure d'ondulation » ou *ripple* en anglais). En revanche, comme attendu, au voisinage des singularités (diffraction vers l'avant et angle d'arc-en-ciel) ses prédictions sont erronées. De fait, ce type de modèle ne rend pas compte de certains effets que nous qualifierons de purement ondulatoires comme la diffraction et les effets tunnel [134], les ondes de surface [142], ... et il n'est asymptotiquement valide que pour des particules de grand paramètre de taille, c'est-à-dire pour $\alpha = \pi D/\lambda \gg 1$.

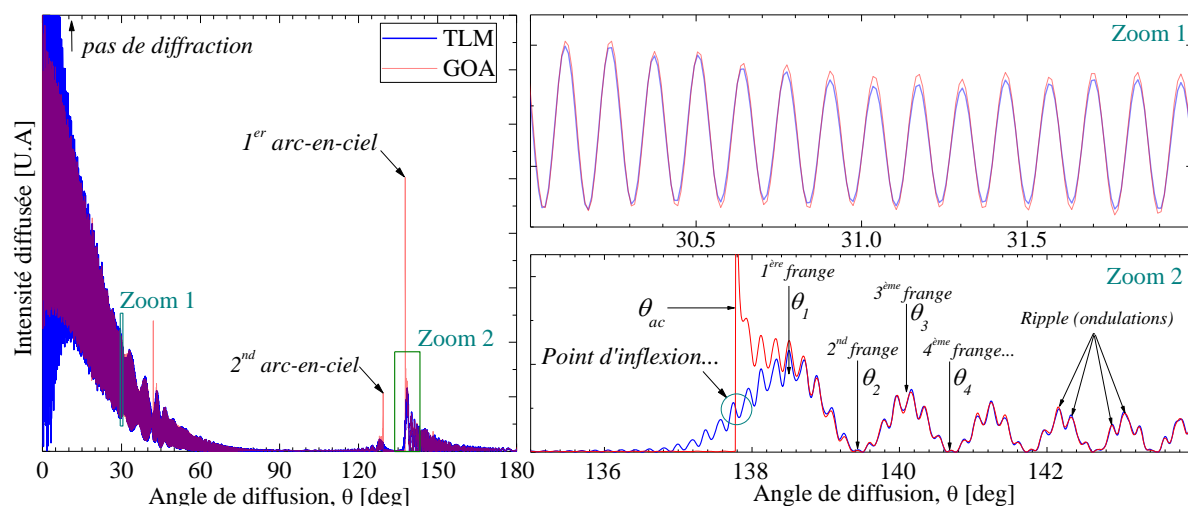


Figure 86 : Diagrammes de diffusion calculés avec le modèle d'optique géométrique (GOA, équation (140)) et la théorie de Debye (voir plus loin) dans le cas d'une goutte d'eau de $100\ \mu\text{m}$ éclairée par une onde plane de longueur d'onde 0.532nm et de polarisation perpendiculaire.

Certains effets ondulatoires peuvent être pris en compte en couplant le modèle GOA à des approximations d'optique physique (nous utiliserons l'acronyme anglais de POA) [134]. La plus connue d'entre toutes est très certainement l'approximation de Fraunhofer de la diffraction de bord observée dans le champ lointain [15, 143, 144, 145]. Le modèle GOA que nous venons de décrire est également limité aux particules sphériques. Nous verrons dans le paragraphe 4.4.2.1 que le laboratoire a développé un modèle GOA bien plus versatile et puissant.

4.2.1.2 Description et simulation à l'aide de l'optique physique (théorie d'Airy)

Historiquement, la théorie de Descartes et Newton (1637-1770) de l'arc-en-ciel ne permet pas d'expliquer la dépendance des propriétés de l'arc-en-ciel avec le diamètre des gouttes, ou bien l'existence d'arcs surnuméraires. Young, Fresnel et Airy (1804-1838) en ont alors élaboré une théorie ondulatoire. Cette théorie d'optique physique, qui devance les fondements théoriques de la GOA de l'équation (140), repose sur les concepts de la théorie de la diffraction scalaire et est désormais connue sous le nom de théorie « d'Airy de l'arc-en-ciel » [146].

Le problème fondamental à résoudre était qu'à l'angle $\theta = \theta_{ac}$, l'optique géométrique prévoit une densité d'énergie qui tend vers l'infini. En effet, le dénominateur de l'équation (133) tend vers zéro pour $\theta \rightarrow \theta_{ac}$, voir la Figure 86. On sait maintenant que l'arc-en-ciel est une singularité optique, ou « catastrophe optique » (selon René Thom) [147, 148, 149], qui ne peut pas être intégralement traitée dans le cadre de l'optique géométrique. Une observation plus attentive de la Figure 84 (a) révèle que les rayons diffusés au voisinage de l'angle d'arc-en-ciel

sont déphasés entre eux. La forme du front d'onde associé n'est visiblement pas plane. Ce front d'onde peut être décrit par une fonction de $\mathbf{u}(\mathbf{v})$ où, dans le repère cartésien (u, v) , \mathbf{u} indique la direction de l'arc-en-ciel prédit par l'optique géométrique et \mathbf{v} celle du rayon de la sphère qui est perpendiculaire à \mathbf{u} .

Au voisinage de la direction indiquée par l'angle $\theta \approx \theta_{ac}$, tout se passe comme s'il existait une onde (virtuelle) de forme générique [150, 151]:

$$E_N(\mathbf{v}, t) = e^{-i\omega t} e^{iku(\mathbf{v})} \quad (141)$$

Avec un peu de trigonométrie et en utilisant un développement en séries de Taylor autour de θ_{ac} [150, 151, 152], on peut approximer et *in fine* expliciter la forme de ce front d'onde géométrique. Il est essentiellement de forme cubique :

$$u = -\frac{h v^3}{3a^2}, \text{ avec } h \equiv \frac{3 \tan \theta_{ac}}{4 \cos^2 \theta_{ac}} \quad (142)$$

Ce type de front d'onde est connu pour générer dans le champ lointain une caustique de type « pli » ou *fold caustics* en anglais) [148]. L'écart angulaire à l'arc-en-ciel géométrique est donné par $\theta - \theta_{ac} = du/dv = k_v$. Il correspond également à la composante tangentielle du vecteur d'onde. En substituant dans l'équation (141), on trouve que le champ électrique diffracté au voisinage de l'angle d'arc-en-ciel est de la forme :

$$E_F(\mathbf{v}, t) = \frac{E_0 e^{i(kR - \omega t)}}{\lambda R} \int_r e^{-ikhv^3/3a^2} e^{i(\theta - \theta_{ac})v} dv \quad (143)$$

En introduisant les constantes $l = \sqrt[3]{3\lambda a^2 / 4h}$ et $z = 4l(\theta - \theta_{ac})/\lambda$ [150] avec le changement de variable $\eta = v/l$, en étendant les bornes d'intégration (de manière assez arbitraire [148]) et en posant pour l'intensité diffusée dans le champ lointain $I_F = (8/\pi c) E_F E_F^*$ [133], le profil angulaire de l'intensité de l'arc-en-ciel est donné par l'équation intégrale:

$$I_F(\theta) = \frac{cE_0^2}{8\pi\lambda^2 R^2} \left(\frac{3\lambda D^2}{16h} \right)^{2/3} \left| \int_0^\infty \cos \left[\frac{\pi}{2} (z\eta - \eta^3) \right] d\eta \right|^2 \quad (144)$$

L'intégrale apparue dans l'équation (144) était nouvelle pour l'époque et Airy l'a dénommée « *intégrale de l'arc-en-ciel* ». Cette intégrale est désormais appelée « fonction d'Airy », avec pour représentation intégrale [153] :

$$\int_0^\infty \cos \left[\frac{\pi}{2} \eta^3 - \frac{\pi z}{2} \eta \right] d\eta = \left(\frac{2\pi^2}{3} \right)^{1/3} \text{Ai} \left[- \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} z \right] \quad (145)$$

Dans le cas d'une goutte sphérique, d'indice m et de diamètre D , éclairée par une onde plane de longueur d'onde λ , et en prenant en compte l'effet de la courbure de la surface de la goutte hors du plan de diffusion [154], le profil d'intensité (avec $-\pi \leq \theta \leq 0$, c'est-à-dire $q_1 = -1$) de l'arc-en-ciel est :

$$I_F(\theta) = \frac{cE_0^2}{R^2} \left(\frac{3}{\pi h^2} \right)^{1/3} \left(\frac{D}{\lambda} \right)^{7/3} \text{Ai}^2 \left[- \left(\frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} z \right] \quad (146)$$

Cette équation indique que l'arc-en-ciel se caractérise par des franges (oscillations de la fonction d'Airy) ou plutôt des anneaux (du fait de la symétrie du problème par rapport à l'axe optique). La position et l'ouverture angulaire de ces anneaux dépend du diamètre et de l'indice de réfraction (via h et z) de la goutte. La théorie d'Airy permet d'effectuer des calculs rapides et assez précis, ce qui est un facteur non négligeable pour l'inversion de données expérimentales [155]. Cependant, la qualité de ses prédictions décroît assez rapidement à mesure que l'on s'éloigne de l'angle d'arc-en-ciel prédit par l'optique géométrique et lorsque la taille de la goutte diminue, voir la Figure 89. De plus, elle ne décrit pas les interférences avec les ordres $p \neq 2$ et ne prend pas en compte les effets de polarisation [135].

4.2.1.3 Simulations avec les théories de Lorenz-Mie et Debye

La théorie de Lorenz-Mie (TLM) [156, 157] est la théorie de référence pour décrire l'interaction entre une onde électromagnétique plane monochromatique et une particule sphérique, homogène, isotrope à matériau linéaire et non magnétique, placée dans un milieu non absorbant, homogène, isotrope, sans charges, ... [158, 159]. Cette théorie, exacte, résout l'équation d'onde en coordonnées sphériques avec une méthode de séparation des variables et des conditions aux limites couplées par les équations de Maxwell [160]. La TLM permet de déterminer complètement le champ électromagnétique en tout point de l'espace (y compris dans la particule) [130, 161]. Elle permet de calculer précisément différentes grandeurs comme les diagrammes de diffusion, mais aussi des grandeurs intégrales comme les sections efficaces de diffusion, de pression de radiation, l'albédo, etc... [162].

Après les travaux de Mie [156], la TLM, en tant que méthode de séparation des variables, a été étendue aux cas d'une sphère homogène éclairée par un faisceau de forme arbitraire, ou bien d'un sphéroïde, d'un cylindre à section circulaire ou elliptique [163, 164, 165, 166, 167, 168], etc... Il est cependant important de noter que si ces différents cas semblent résolus d'un point de vue théorique, ils le sont que très partiellement du point de vue numérique. Par exemple, les codes de calcul TLM pour sphéroïdes ne peuvent traiter que des particules de très faible ellipticité et dont le paramètre de taille est beaucoup trop faible pour nos travaux. Comme nous le verrons, la généralisation de la TLM aux particules sphériques multicouches [169, 170, 171, 172] est bien plus stable. Cette dernière nous a permis d'évaluer les effets de stratification en concentration des nanoparticules sur l'arc-en-ciel (voir le paragraphe 4.3.1.3).

Bien qu'historiquement cela soit faux, la théorie de Debye [173] peut être vue comme une réécriture des séries infinies de la TLM. Elle regroupe en effet certains des termes des séries infinies de la LMT pour en donner une interprétation plus intelligible [137, 174, 175]. Cette théorie évaluée, comme un modèle GOA mais de manière parfaitement exacte, les contributions

respectives, ou les interférences, des ondes partiellement réfléchies ($p=0$), simplement ($p=1$) ou doublement réfractées, ... par une particule. Comme le montre la Figure 87, il est aisé avec la théorie de Debye d'affirmer que c'est bien l'interférence des ondes partielles $p=2$ et $p=0$ qui engendre la structure d'ondulation alors que les franges d'Airy sont uniquement produites par les rayons $p=2$, et que la polarisation perpendiculaire est bien celle qui donne l'arc-en-ciel de plus fort contraste, etc...

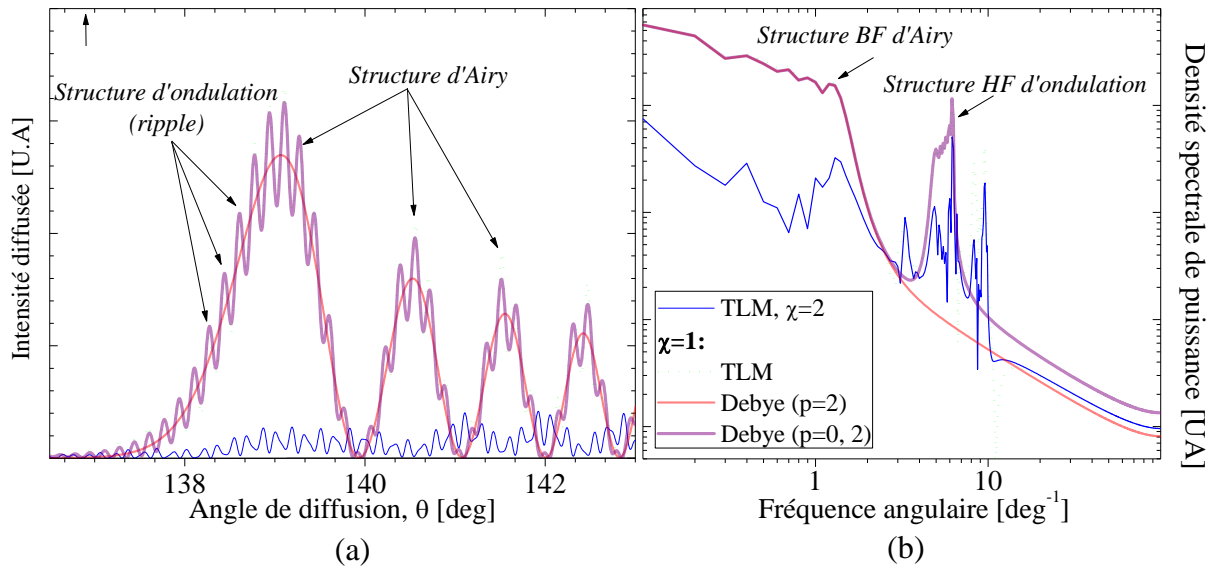


Figure 87 : Analyse avec la TLM et les séries de Debye des caractéristiques du premier arc-en-ciel produit par une goutte d'eau pure éclairée par une onde plane de longueur d'onde 532 nm : (a) diagrammes de diffusion et (b) densités spectrales de puissance correspondantes.

4.2.2 Principe et état de l'art de la technique de diffractométrie arc-en-ciel

La diffractométrie à l'angle d'arc-en-ciel cherche à reproduire en laboratoire le phénomène d'arc-en-ciel dans le but de caractériser le diamètre et l'indice de réfraction des particules qui le génère. Selon les auteurs, elle est tour à tour qualifiée de « technique arc-en-ciel », de « thermométrie arc-en-ciel » ou encore de « réfractométrie arc-en-ciel ». Nous la qualifions de « diffractométrie laser » dans la mesure où elle repose sur une singularité donnant lieu à un phénomène de diffraction, et pour ses similitudes évidentes avec la diffractométrie vers l'avant [176] et à l'angle critique [177]. Quoiqu'il en soit, dans la littérature, cette technique optique est utilisée suivant deux modes opératoires, voir la Figure 88. Dans le premier cas, les statistiques temporelles sont obtenues par comptage d'un grand nombre d'événements (c'est-à-dire de gouttes individuelles) [178]. Dans le second cas, les statistiques spatiales sont obtenues sur l'ensemble des gouttes présentes à un instant donné dans le volume de mesure du système [179].

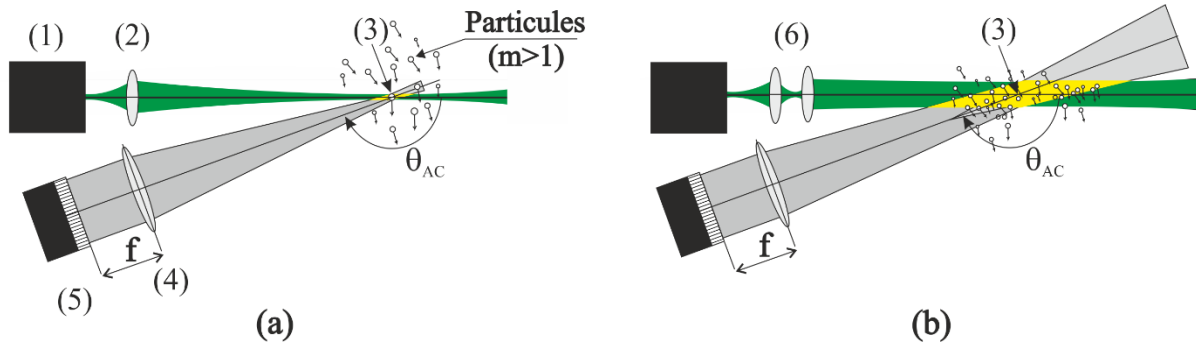


Figure 88 : Schémas de principe de diffractomètres arc-en-ciel pour la caractérisation de (a) particules (gouttes) individuelles ou (b) d'un ensemble de particules (nuage de gouttes). Légendes : (1) laser ; (2) optique de focalisation ; (3) volume de mesure ; (4) optique de Fourier de focale f ; (5) caméra type CCD : 1D ou 2D ; (6) optique d'agrandissement et collimation du faisceau.

Roth et al., [180] semblent avoir été les premiers à utiliser le phénomène d'arc-en-ciel pour caractériser de manière individuelle des gouttes en écoulement. Van Beeck et al., [181] ainsi que Sankar et al., [182] ont également été des précurseurs dans ce domaine. En pratique, un arc-en-ciel est produit par chaque goutte qui traverse le volume de mesure formé par un faisceau laser focalisé. Les dimensions au col de ce dernier sont de l'ordre de celles des gouttes étudiées. L'optique de détection se compose essentiellement d'une optique de collection et d'une caméra de type CCD (linéaire ou 2D). Le capteur est placé dans le plan de Fourier de la lentille (distance f). Cependant, pour mieux définir les dimensions du volume de mesure et pour pouvoir analyser des écoulements un peu plus denses (mais qui restent assez dilués), il est souvent préférable d'ajouter un filtre spatial à cette optique de détection [183]. Comme nous l'avons déjà indiqué, le premier arc-en-ciel se présente comme la superposition de deux réseaux de franges. Qualifié de structure d'ondulation (*ripple*), le second réseau est fréquemment considéré comme un parasite de l'arc-en-ciel car il rend difficile la mesure de la position angulaire des franges de basse fréquence. Il est considéré comme un atout pour d'autres, car cette seconde fréquence peut être utilisée pour tester la sphéricité de la goutte [184] [185]. Néanmoins, de manière générale, le diamètre et l'indice de la goutte sont le plus souvent déduits de la mesure de la position angulaire de la première et de la deuxième frange. L'indice peut également être obtenu directement de la mesure de la position angulaire du premier point d'inflexion [155]. A la vue du *ripple* de la Figure 86 et de la Figure 87, et compte tenu du fait que les signaux expérimentaux sont toujours bruités, cette dernière solution semble très difficile à mettre en œuvre. La technique arc-en-ciel sur goutte individuelle s'avère également très sensible aux effets de trajectoire et à la non sphéricité des gouttes, de même qu'à la présence de gradients d'indice à l'intérieur de celles-ci (comme nous le verrons plus loin). Numériquement, les effets de non-sphéricité sont généralement étudiés de manière très formelle avec des approximations du type de celle introduite par Moebius [186] (voir le paragraphe 4.4.1), ou bien à partir de modèles rudimentaires [187, 188] ou avancés d'optique

géométrique (voir le paragraphe 4.4.2, [189, 190]). Différents auteurs ont d'ailleurs cherché à prendre en compte ces gradients pour permettre d'inverser correctement les diagrammes arcs-en-ciel [191, 192, 193, 194, 195]. Nous reviendrons sur ces aspects un peu plus loin.

De fait, c'est pour pallier ces différents problèmes que Van Beeck et al. [179] ont proposé d'enregistrer l'arc-en-ciel produit par un ensemble de gouttes, voir la Figure 88 (b). Pour cela, il faut élargir les dimensions du faisceau d'éclairage et utiliser une méthode inverse. Cette variante, dénommée *Global Rainbow Thermometry (GRT)* par ses promoteurs, est donc une technique spatiale, au même titre que la diffractométrie vers l'avant. Cette configuration avec faisceau élargi permet l'obtention de statistiques spatiales de façon quasi instantanée, et d'augmenter notablement le rapport signal sur bruit des signaux arc-en-ciel mais aussi, d'après certains auteurs, de diminuer la sensibilité de la technique aux gradients d'indice, à la non-sphéricité ou aux trajectoires des gouttes [196, 197]. Dans ces deux derniers cas l'idée est que, s'ils sont aléatoires, ces effets se compensent et le profil moyen de l'arc-en-ciel obtenu est assimilable à celui que produiraient des sphères parfaites. Ceci a été en partie confirmé expérimentalement dans le cas de la diffractométrie à l'angle critique [183].

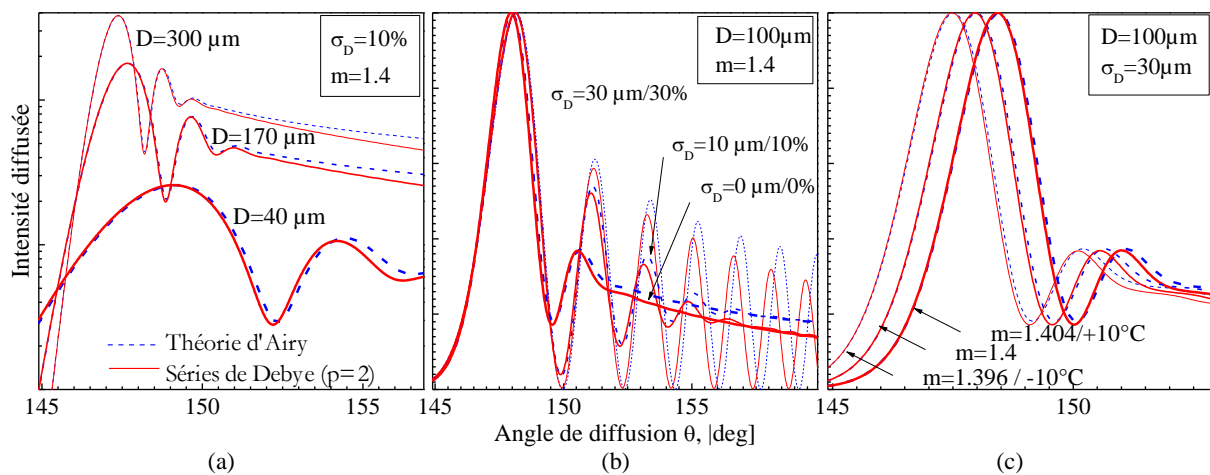


Figure 89 : Simulation des arcs-en-ciel formés par un nuage de gouttes sphériques de distribution granulométrique normale. Influence (a) du diamètre moyen, pour un écart-type et un indice constants ; (b) de l'écart-type, pour un diamètre moyen et un indice constants ; (c) de la partie réelle de l'indice pour un diamètre moyen et un écart type constants ; pour $\lambda=0.6328\mu\text{m}$ et la polarisation perpendiculaire [126, 137, 154, 198]

En guise d'illustration des propriétés de l'arc-en-ciel formé par un nuage de gouttes, la Figure 89 montre l'évolution de son profil angulaire d'intensité lorsque l'on fait uniquement varier : (a) le diamètre moyen des gouttes du nuage ; (b) la dispersion en taille de celles-ci ou (c) leur indice de réfraction (c'est-à-dire leur composition et/ou température). Dans cette figure, au-delà des comportements classiques comme la dépendance de l'intensité avec la taille des gouttes, on remarquera trois tendances importantes : (i) les variations de l'indice moyen entraînent un décalage angulaire de l'arc-en-ciel ; (ii) les variations de l'écart-type jouent sur l'atténuation, la perte de contraste des franges d'ordre élevé ; (iii) les variations du diamètre

moyen influent essentiellement sur l'étalement angulaire de l'arc-en-ciel. A partir de ces évolutions, on peut bâtir une méthode d'inversion phénoménologique. Cela a été fait pour la diffusion critique [199] mais pas encore pour l'arc-en-ciel.

4.3 Diffractométrie arc-en-ciel : particules sphériques non homogènes

A notre connaissance, la littérature ne rapporte aucune étude sur les propriétés de l'arc-en-ciel formé par des gouttes composées d'une suspension nano particulière. Tout ce qui suit est donc original. Nous y résumons et comparons les premières solutions que nous avons développées pour modéliser ce problème pour, *in fine*, caractériser les gouttes.

4.3.1 Approche par les milieux effectifs

4.3.1.1 Théories des milieux effectifs

L'indice de réfraction est une grandeur macroscopique fondamentale pour la caractérisation des propriétés de diffusion d'une particule. Pour un milieu homogène et isotrope¹ il s'agit simplement d'une grandeur complexe qui rend compte, par sa partie réelle m , de la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique dans ce milieu, et par sa partie imaginaire m' , de l'absorption de l'onde au cours de sa propagation. L'indice de réfraction, qui dépend bien évidemment de la longueur d'onde λ_0 , est relié à la permittivité électrique $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + i\varepsilon'$ du milieu qui est elle-même une grandeur complexe :

$$\varepsilon = \varepsilon/\varepsilon_0 = m^2 - m'^2; \quad \varepsilon' = \varepsilon/\varepsilon_0 = 2mm' \quad (147)$$

avec :

$$m = (\sqrt{2})^{-1} \sqrt{\sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2} + \varepsilon}; \quad m' = (\sqrt{2})^{-1} \sqrt{\sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2} - \varepsilon} \quad (148)$$

Dans le cas d'un milieu non absorbant, on a simplement $m = \tilde{m}$ et $\varepsilon = \tilde{\varepsilon}$. Le caractère macroscopique de ces grandeurs peut paraître surprenant dans la mesure où, hormis dans le cas du vide, la lumière se propage toujours dans des milieux hétérogènes à l'échelle atomique ou moléculaire. Dans le cas d'une suspension, d'autres échelles caractéristiques interviennent comme la dimension moyenne \bar{D}_p des hétérogénéités (diamètre des nanoparticules dans notre cas), la distance inter particulaire moyenne $\delta_{p-p} \propto C_n^{-3}$ où C_n est la concentration en nombre des nanoparticules, le libre parcours élastique moyen $\Lambda_p = (C_n \bar{C}_{\text{ext}})^{-1}$, ... De fait, l'indice de réfraction traduit les propriétés moyennes (« homogénéisées ») du milieu à une échelle très supérieure à la longueur d'onde, voir la schématisation de cette condition dans Figure 90 (a).

¹ Si le milieu est anisotrope, l'indice de réfraction (de même que la permittivité électrique) est une grandeur tensorielle.

Parmi les nombreux critères utilisés pour identifier ce régime, on retiendra que le paramètre de taille doit être très petit devant l'unité :

$$|kD_p| \ll 1 \quad (149)$$

Depuis les travaux de Rayleigh, on sait que l'on peut assimiler le champ diffusé E_s d'un très petit diffuseur $|kD_p| \ll 1$ au rayonnement d'un dipôle électrique, de polarisabilité α_{dip} , placé dans un champ électrique incident E_i quasi-statique. En optique linéaire, le rayonnement dipolaire induit ($\alpha_{\text{dip}} E_i$) par ce dipôle est directement proportionnel au champ incident. Dans le cas d'une particule sphérique de diamètre D_p et permittivité électrique ϵ_p en suspension dans un milieu fluide de permittivité électrique ϵ_s on a :

$$\alpha_{\text{dip}} = \frac{D_p^3}{8} \epsilon_s \frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + 2\epsilon_s} \quad (150)$$

Suivant les hypothèses retenues on peut obtenir, en intégrant le rayonnement du dipôle sur une sphère fictive de grand diamètre, une expression pour la permittivité électrique moyenne ou « loi de mélange » du milieu particulaire. Parmi les lois de mélange classiques obtenues, celle de Maxwell-Garnett est la plus utilisée pour des suspensions de sphères [61, 162] :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_s \frac{1 + 2F_v \frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + 2\epsilon_s}}{1 - 2F_v \frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + 2\epsilon_s}} \quad (151)$$

Avec les équations et (148) et (151), on peut estimer explicitement l'indice de réfraction effectif de la suspension. Si les composants de cette dernière sont non absorbants, on a ainsi :

$$m_{\text{eff}}^2 = m_s^2 \frac{1 + 2F_v \frac{m_p^2 - m_s^2}{m_p^2 + 2m_s^2}}{1 - 2F_v \frac{m_p^2 - m_s^2}{m_p^2 + 2m_s^2}} \quad (152)$$

A noter que des calculs électromagnétiques complets ont montré que la loi d'homogénéisation (152) est d'autant plus vérifiée que le contraste d'indice des particules est faible $|m - 1| \approx 1$, [200].

Cette loi peut être généralisée au cas d'une suspension composée de $n=1, \dots, N$, types de particules de fraction volumique $F_{n,v}$ et permittivité électrique $\epsilon_{n,p}$ [201, 202] :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_s}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_s} = \sum_{n=1}^N F_{n,v} \frac{\epsilon_{n,p} - \epsilon_s}{\epsilon_{n,p} + 2\epsilon_s} \quad (153)$$

La relation (153) est particulièrement intéressante pour notre étude si on souhaite inclure dans nos modélisations les effets liés aux nano pores (modélisés comme des « nano bulles de gaz ») qui pourraient se former à la surface ou à l'intérieur du grain, voir les chapitres 2 et 5.

Comme nous l'avons indiqué, il existe d'autres lois d'homogénéisation. La loi de Böttcher [203, 204] par exemple, a été dérivée dans l'hypothèse d'un milieu très fortement chargé en hétérogénéités sphériques :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_p}{\epsilon_{\text{eff}}} = 3F_v \frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{\epsilon_s + 2\epsilon_{\text{eff}}} \quad (154)$$

La loi de Maxwell-Garnett a également été généralisée au cas de particules sphéroïdales orientées ou non (voir par exemple [162, 205]). Cette généralisation est intéressante pour notre travail dans la mesure où les particules de boehmite ont plus ou moins la forme de plaquettes et sont donc en partie modélisables par des sphéroïdes oblates de grand rapport d'aspect. Si les sphéroïdes sont d'orientation moyenne isotrope on a :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_s + \frac{\frac{F_v}{3} \sum_{j=x,y,z} \left[\frac{\epsilon_s (\epsilon_p - \epsilon_s)}{\epsilon_s + N_j (\epsilon_p - \epsilon_s)} \right]}{1 - \frac{F_v}{3} \sum_{j=x,y,z} \left[\frac{N_j (\epsilon_p - \epsilon_s)}{\epsilon_s + N_j (\epsilon_p - \epsilon_s)} \right]} \quad (155)$$

avec pour les facteurs de dépolarisation de sphéroïdes oblates (de rayons principaux a , b , et c , avec $a=c$) de rapport d'aspect $\xi = b/a < 1$ et d'excentricité $e = \sqrt{1 - \xi^2}$:

$$N_y = \frac{1+e^2}{e^3} (e - \tan^{-1} e) \quad (156)$$

$$N_x = N_z = (1 - N_y) / 2$$

La Figure 90 compare les prédictions des théories de Maxwell-Garnett (sphères et sphéroïdes avec différents rapports d'aspect mais orientés de manière isotrope) et de Bruggeman et Böttcher (sphères, milieu très dense) dans le cas d'une suspension de silice colloïdale ($m_p = 1.460$ et $m_s = 1.3337$). On constate que les différences sont infimes pour ces suspensions de petites particules diélectriques dont le contraste d'indice est relativement faible $m_p/m_s \approx 1.094$. C'est pourquoi, dans ce qui suit et sauf contre-indication, nous utiliserons systématiquement la loi de mélange de Maxwell-Garnett pour sphères. A noter que l'accord entre les lois de mélange peut être bien moins bon, c'est le cas pour les particules métalliques notamment [162, 205, 206].

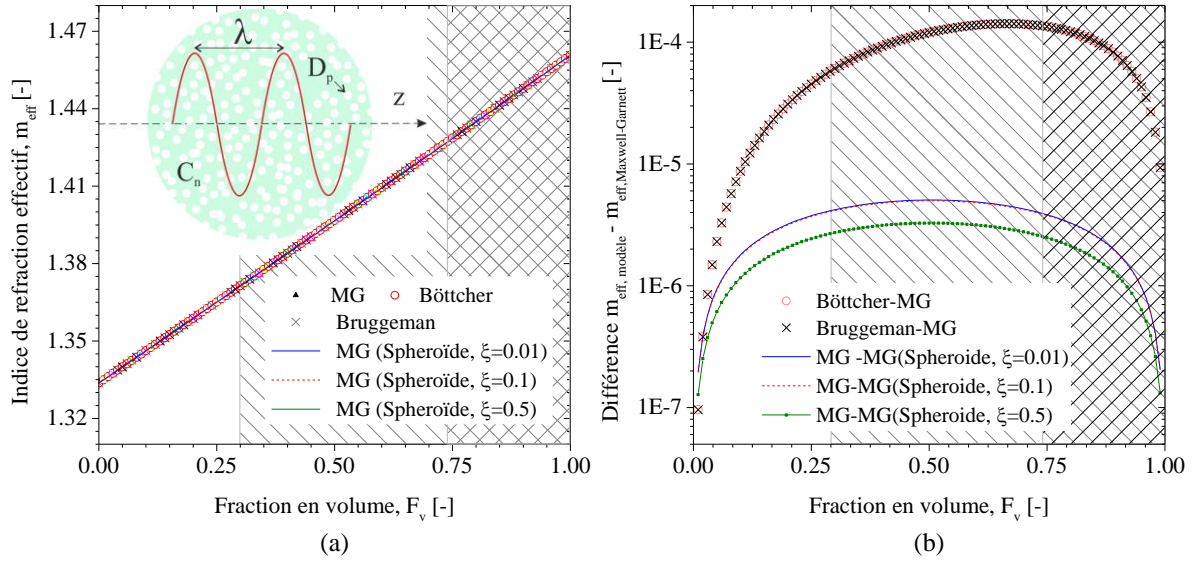


Figure 90 : Milieux effectifs - Evolution de l'indice effectif d'une suspension de silice aqueuse en fonction de la fraction en volume des solides, d'après les lois de mélange de Maxwell-Garnett (MG : sphères, milieu dilué), Bruggeman (sphères, milieu pouvant être dense), Böttcher (sphères, milieu très dense) et Maxwell-Garnett (sphéroïdes : oblates, statistiquement non orientés et de rapport d'aspect : 0.01, 0.1 et 0.5 ; milieu dilué). (a) Valeurs absolues et (b) écarts par rapport à la théorie de Maxwell-Garnett. Les zones hachurées indiquent que ces compacités sont physiquement irréalisables avec des particules monodisperses (compacité maximale d'un empilement hexagonal-compact : 74%) ou bien qu'un seuil de croûtage pourrait être atteint (nous avons pris ici 30%). Le schéma (a) illustre la notion de « milieu effectif » (loi d'homogénéisation à l'échelle de la longueur d'onde).

4.3.1.2 Goutte uniformément inhomogène

La Figure 91 (a) compare l'évolution des diagrammes de diffusion dans la région du premier arc-en-ciel d'une goutte sphérique de diamètre $300 \mu\text{m}$ composée d'une suspension de silice colloïdale de billes de diamètre 25 nm en concentration volumique croissante (0.9% à 12%). L'indice de réfraction effectif a été estimé avec la loi de Maxwell-Garnett pour sphères. L'augmentation de la concentration se traduit essentiellement par une translation angulaire de l'arc-en-ciel. La structure d'Airy glisse quasi-linéairement vers les grands angles avec l'augmentation de la fraction volumique, voir la Figure 91 (b). Nous avons donc là un moyen de déterminer la concentration en suspension de la goutte. Pour ce faire, comme pour les mesures de température ou mélanges de fluides purs, il suffit de mesurer la position globale de l'arc-en-ciel. Tout cela, bien entendu, dans le cas où les hypothèses des théories des milieux effectifs sont respectées. La Figure 92 donne quelques indications sur ce point en montrant : l'évolution du nombre de nanoparticules $N_p = F_v D_g^3 / D_p^3$ dans la goutte et leur concentration en nombre $C_n = N_p / V$, la distance inter particulaire correspondante exprimée en diamètre de nanoparticules $D_p^{-1} C_n^{-1/3}$ et le nombre de particules sur une échelle de distance d'une longueur d'onde $(\lambda_0 / m_1) / C_n^{-1/3}$, avec $V = \pi D_g^3 / 6$ pour le volume de la goutte. Pour ces calculs, la

goutte est supposée sphérique, de diamètre 300 μm et les nanoparticules, monodisperses, de diamètre 25 nm. On trouve, par exemple, que pour une fraction volumique $F_v=0.26$, la goutte contient près de $2.7 \cdot 10^{11}$ nanoparticules dont l'inter distance n'est que de 1.5 fois le diamètre des nanoparticules (la diffusion multiple pourrait jouer un rôle) avec en moyenne seulement 10.3 particules par longueur d'onde (l'homogénéité statistique est toute relative). Avec de surcroît $|kD_p| \approx 0.39$, nous pourrions être en limite de validité de la loi de Maxwell-Garnett.

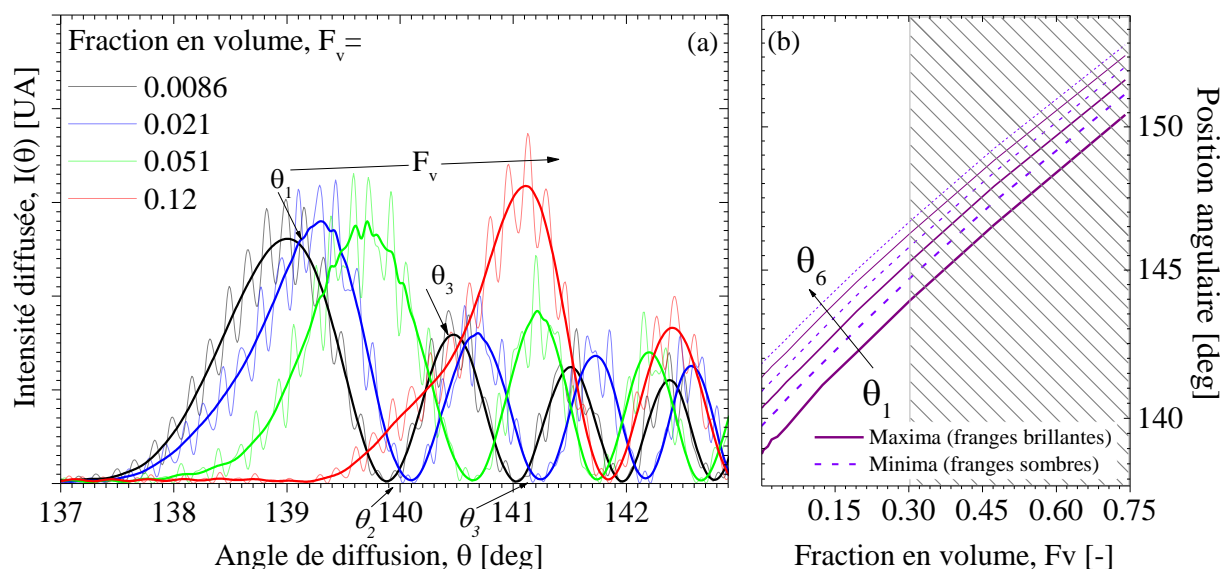


Figure 91 : Milieux effectifs et théorie de Lorenz-Mie - Evolution de l'arc-en-ciel avec l'augmentation de la teneur en nanoparticules de silice (type Klebosol, diamètre 25 nm) d'une goutte sphérique de diamètre constant 300 μm . (a) Les courbes sans oscillation de haute fréquence (traits épais) ont été obtenues par filtrage passe-bas par ondelettes des résultats de la TLM (traits fins). (b) Evolution correspondante de la position angulaire des trois premières franges brillantes ($\theta_1, \theta_3, \theta_5$) et sombres ($\theta_2, \theta_4, \theta_6$).

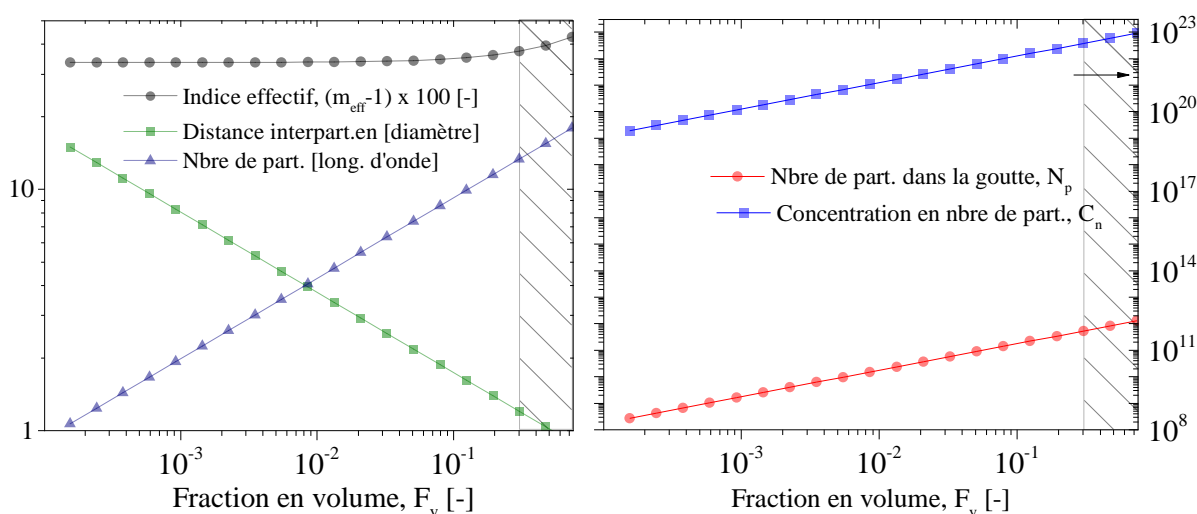


Figure 92 : Evolution de quelques indicateurs correspondants à la figure précédente : indice effectif, nombre total de nanoparticules dans la goutte, distance inter particulaire exprimée en diamètre de nanoparticules, nombre de nanoparticules sur une échelle de distance d'une longueur d'onde.

Dans l'exemple précédent, le diamètre de la goutte est constant et la fraction volumique variable. Dans notre étude, ces deux quantités varient simultanément. Au cours de l'évaporation, seul le nombre de nanoparticules dans la goutte (ou grain) se conserve, $N_p(t=0) = N_p(t)$, ce qui nous donne $V(0)F_v(0) = V(t)F_v(t)$. De la connaissance de la concentration initiale de la goutte et de la mesure de son diamètre au cours du temps, on peut calculer l'évolution correspondante de sa fraction volumique, avec dans le cas d'une sphère ou d'un sphéroïde oblate :

$$\begin{aligned} F_v(t) &= F_v(0)D^3(0)/D^3(t), \text{ sphère} \\ F_v(t) &= F_v(0)a^2(0)b(0)/[a^2(t)b(t)], \text{ sphéroïde oblate} \end{aligned} \quad (157)$$

A partir de l'équation (157), nous pouvons également calculer le diamètre seuil D_{seuil} à partir duquel le croûtage apparaît ou la limite de compacité hexagonale compacte, avec pour une sphère et si bien entendu $F_v(0) < F_{v,\text{seuil}}$:

$$D_{\text{seuil}}(t) = D(0) \sqrt[3]{F_v(0)/F_{v,\text{seuil}}} \quad (158)$$

4.3.1.3 Goutte à l'inhomogénéité stratifiée (radiale)

En cas de formation d'une croûte, le grain peut difficilement être traité comme un milieu homogène à l'échelle macroscopique. Notre modèle d'évaporation montre d'ailleurs que le profil de concentration interne de la goutte se stratifie au cours du temps de manière assez complexe, voir à ce sujet la Figure 157 dans le chapitre 5. Pour déterminer à partir de mesures optiques la structure interne d'un tel objet, il faut un modèle analytique ou numérique décrivant ces profils, un modèle électromagnétique *ad hoc* et une méthode inverse.

Pour ce qui est du modèle électromagnétique et en supposant que le grain conserve sa symétrie sphérique, on peut utiliser la généralisation de la TLM aux particules multicouches [169] et employer les théories des milieux effectifs pour décrire les propriétés de chaque couche. Pour ce qui est des profils de concentration, il n'y a, de manière très classique en physique, que deux approches possibles. La première méthode consiste à utiliser directement les résultats numériques du code d'évaporation (voir le Chapitre 5) pour réaliser une base de données consultable par la méthode inverse. Cette dernière est alors chargée d'identifier dans cette base le profil de concentration mais aussi le diamètre de la goutte qui permettent de décrire au mieux chaque arc-en-ciel obtenu expérimentalement. Ceci nécessite bien évidemment une certaine confiance dans le modèle d'évaporation mais aussi des calculs très intensifs. Dans tous les cas, il faut pouvoir déduire le profil d'indice de la goutte à partir du profil de sa fraction molaire $F_n(r, t)$ en nanoparticules (calculée par le code d'évaporation). Pour ce faire, nous passons par le calcul de la fraction volumique $F_v(r, t)$:

$$F_{v,j} = \frac{M}{\rho} \sum_{j=1}^{n_L} F_{n,j} V_j \quad (159)$$

où M est la masse molaire et ρ la densité des nanoparticules, V_j le volume infinitésimal de la couche de rayon r_j avec $j=1,2,\dots,N_L$, avec

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{4}{3} \pi r_L^3, \text{ pour } j=1 \\ V_j &= 4\pi r_j^2 (r_j - r_{j-1}), \text{ pour } j > 1 \end{aligned} \quad (160)$$

La fraction volumique globale de la goutte augmente au cours du temps du fait de la diminution de son rayon :

$$F_v = \frac{3}{4r_L} \sum_{j=1}^{n_L} F_{v,j} V_j \quad (161)$$

Avec l'équation (159) et les lois d'homogénéisation (paragraphe 4.3.1.1), on peut directement estimer l'indice de réfraction de chaque couche. Les profils de concentrations et paramètres de calcul sont détaillés dans le chapitre 5, voir notamment la Figure 157. La seconde approche pour décrire ces profils est d'utiliser un modèle paramétrique des profils de concentration. Dans l'hypothèse d'une goutte composée d'un cœur et d'une croûte cela nécessite de déterminer à minima 4 à 5 paramètres : une concentration et un rayon interne pour le cœur (suspension encore relativement diluée), deux concentrations et un rayon externe pour le manteau (suspension dense ou matrice de nanoparticules avec des inclusions liquides, voire gazeuses). Pour plus de degrés de liberté, il est préférable de définir ces profils radiaux à partir d'une fonction paramétrique continue et dérivable. Il faut néanmoins veiller à ce que son nombre de paramètres indépendants reste compatible avec les capacités de la méthode inverse. A la vue des profils de concentration obtenus avec notre modèle de diffusion (voir le chapitre 5), il nous a semblé qu'une fonction de type sigmoïde (en S) pourrait convenir. Parmi les nombreuses fonctions de ce type, nous avons retenu celle dite de Boltzmann :

$$m(r) = \frac{m_b - m_c}{1 + e^{(r-r_c)/w_r}} + m_b \quad (162)$$

Comme schématisés dans la Figure 93, les indices m_b et m_c correspondent à des valeurs asymptotiques de ce paramètre avec m_b l'indice externe (suspension plus ou moins dense ou indice de la croûte) et m_c l'indice au cœur de la goutte (suspension plus ou moins diluée).

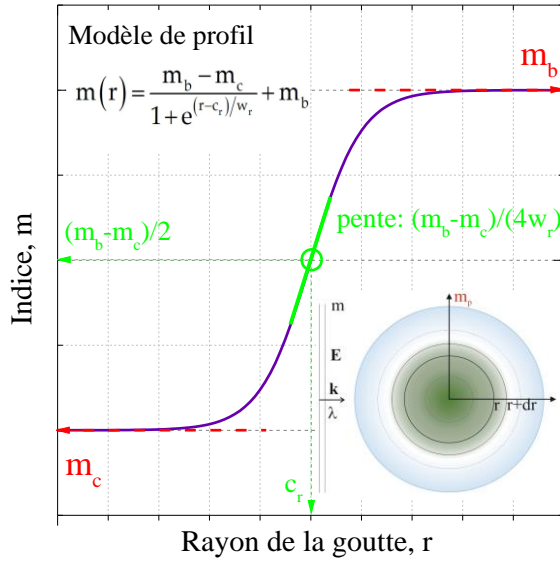


Figure 93 : Interprétation des différents paramètres de la courbe Sigmoïde (en S) utilisée comme modèle paramétrique du profil radial de l'indice de réfraction des gouttes en évaporation

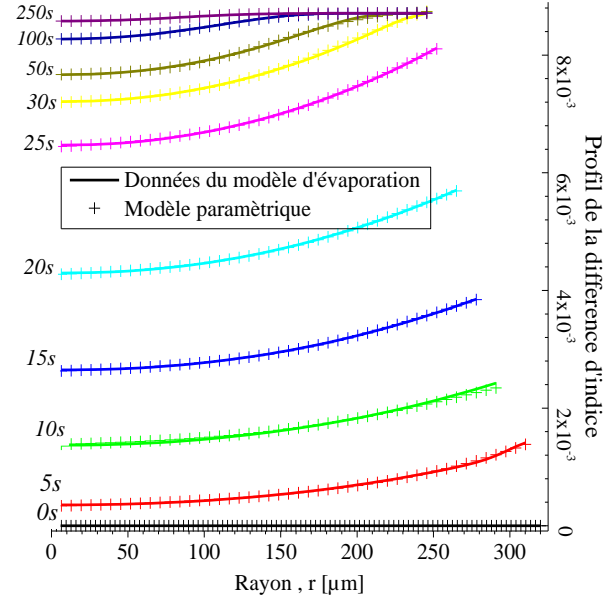


Figure 94 : Comparaison des données restituées par le modèle d'évaporation et les profils paramétriques correspondants : $m(r,t) - m_0$.

Les paramètres c_r et w_r permettent d'ajuster la position radiale et la pente maximale du gradient d'indice (et donc de concentration puisque ces deux grandeurs sont liées par les lois d'homogénéisation de manière biunivoque, voir Figure 90). A ces quatre paramètres, il faut bien évidemment ajouter un rayon externe, R_g . Dans ce qui suit, tous ces paramètres qui dépendent du temps sont rassemblés dans un vecteur $\mathbf{x}(t) = (m_c, m_b, c_r, w_r, R_g)_t$ et une matrice \mathbf{X} qui concatène ces vecteurs $\mathbf{x}(t)$. La Figure 94 compare les profils d'indice déduits directement des profils de concentration de la Figure 157 (du chapitre 5) et des courbes paramétriques correspondantes. Il est aisé de conclure que notre modèle paramétrique à 5 paramètres décrit très correctement l'évolution des profils, même quand, aux temps courts, ces derniers sont de type parabolique. A noter que les profils en S sont peu visibles dans cette figure car écrasés du fait des échelles, mais le modèle sigmoïde donne bien évidemment toute satisfaction pour ces profils. La Figure 95 montre l'évolution temporelle (a) des paramètres du modèle paramétrique et (b) de quelques indicateurs sur la qualité de ce modèle : valeur absolue de la moyenne, de l'écart-type et de la différence entre les deux profils (simulé et paramétrique), résidu global de la méthode de minimisation. Si l'on excepte le premier point, pour lequel il est difficile d'initialiser correctement le vecteur initial $\mathbf{x} \equiv \mathbf{x}_0$, l'écart-type sur l'indice est systématiquement inférieur à $4 \cdot 10^{-4}$ et l'erreur (définie ici comme l'écart-type relatif) à 0.1%. On notera que, globalement, les paramètres évoluent de manière monotone avec le temps.

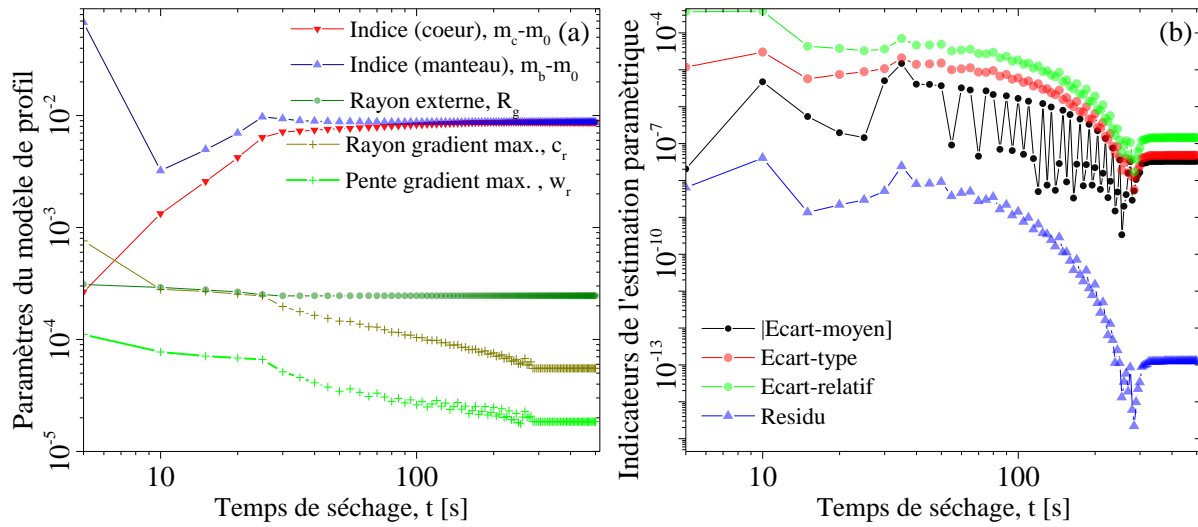


Figure 95 : (a) Evolution des coefficients des profils paramétriques en fonction du temps de séchage et (b) indicateurs de la qualité de l'accord entre données brutes (sortie du code d'évaporation) et données obtenues par régression non-linéaire.

A partir de ces courbes paramétriques, ou des données brutes du modèle d'évaporation, on peut donc calculer les diagrammes de diffusion électromagnétique d'une goutte dont le profil d'indice se stratifie par évaporation du solvant. La Figure 96 montre les diagrammes de diffusion arc-en-ciel qui correspondent à la Figure 157 du chapitre 5, la Figure 94 et la Figure 95, pour des temps de séchage de $t=0, 5, \dots, 30, 50, 100, 150$ s et le cas limite $t \rightarrow \infty$. Ce dernier correspond à un grain sec et non poreux dont le rayon peut être estimé à partir de la conservation du nombre de nanoparticules, soit avec l'équation (158) :

$$R_g(\infty) = R_g(0) \sqrt[3]{F_v(0)/F_v(\infty)} \quad (163)$$

avec, pour $F_v(0) = 0.053$, $F_v(\infty) = 0.123$ et $R_g(0) = 319.97 \mu\text{m}$, $R_g(\infty) = 241.68 \mu\text{m}$. La Figure 96 montre que la structure de l'arc-en-ciel varie fortement aux temps courts ($t \leq 50$ s). Il ne s'agit pas d'un effet de taille puisque la position angulaire correspondant au point d'inflexion de la première frange augmente très significativement. Les effets de la stratification au sein de la goutte sont donc clairement « visibles ». Aux temps longs, comme pour les profils de concentration, les variations des diagrammes de diffusion sont plus subtiles mais bien présentes dans la structure d'ondulation. A noter que la porosité du grain après croûtage n'est pas incluse dans ces calculs, faute de données numériques sur le sujet au moment où ce travail a été réalisé, c'est-à-dire à la toute fin de cette thèse. La prise en compte de cette porosité ne présente pas de difficulté particulière dans la limite de la validité des lois de mélange multi-composants (voir le paragraphe 4.3.1).

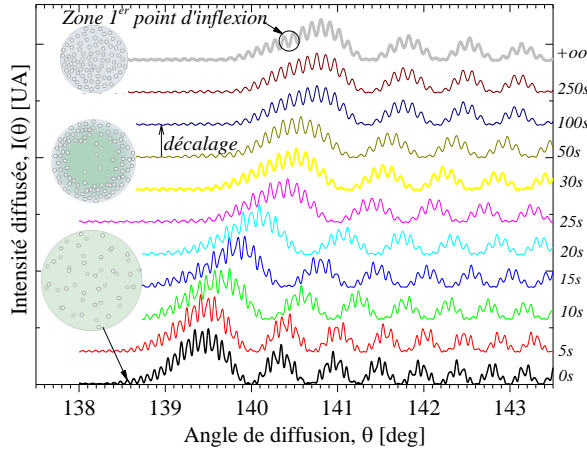


Figure 96 : Arcs-en-ciel synthétiques simulés avec la TLM multicouche pour une goutte de suspension de concentration initiale 5.3% dont les gradients internes ont été simulés avec le code d'évaporation. Pour des raisons de clarté, les courbes ont été décalées verticalement d'un pas constant.

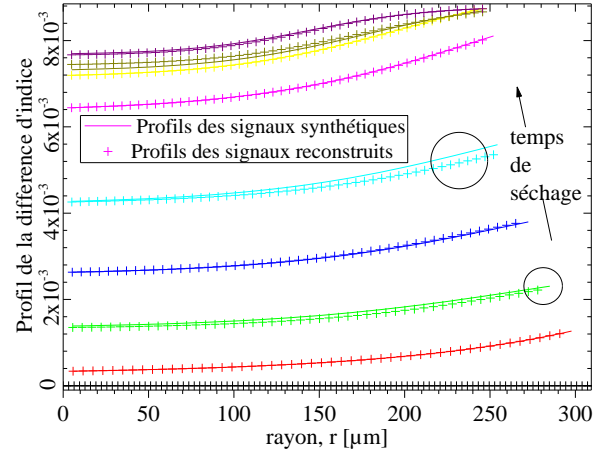


Figure 97 : Evaluation de la méthode inverse : comparaisons des profils d'indice simulés et ceux reconstruits à partir des signaux synthétiques de la Figure 96. Les cercles noirs pointent deux types de différences : écart global et écart sur le rayon externe.

Notre méthode d'inversion, recherche le vecteur \mathbf{x} qui minimise la norme L^2 de la différence entre le signal expérimental et le signal paramétrique :

$$\min_{\mathbf{x}} \left| I^{\text{Th}}(\theta) - I^{\text{Exp}}(\theta) \right|_2^2 \quad (164)$$

Ceci est réalisé avec un algorithme de type Levenberg-Marquardt [207, 208] et des contraintes sur les bornes du vecteur (valeurs maximales et minimales déduites de l'analyse de la matrice). De plus, le vecteur solution au temps est utilisé comme à priori pour l'initialisation de l'estimateur au temps. La reconstruction est donc graduelle et démarre avec le signal pour lequel on peut supposer que la suspension à l'intérieur de la goutte est uniforme et homogène (c'est-à-dire à $t=0$), voir la Figure 98. Pour évaluer la résolution de cette méthode inverse et de nos différents modèles directs, nous avons traité les diagrammes numériques de la Figure 96 comme des signaux expérimentaux « synthétiques ». La Figure 97 montre les profils simulés et reconstruits. Si on note ça et là quelques imperfections, toutes les formes de profils sont très correctement restituées ce qui valide toute notre procédure. Il nous reste à appliquer ces outils à des données expérimentales (chapitre 5).

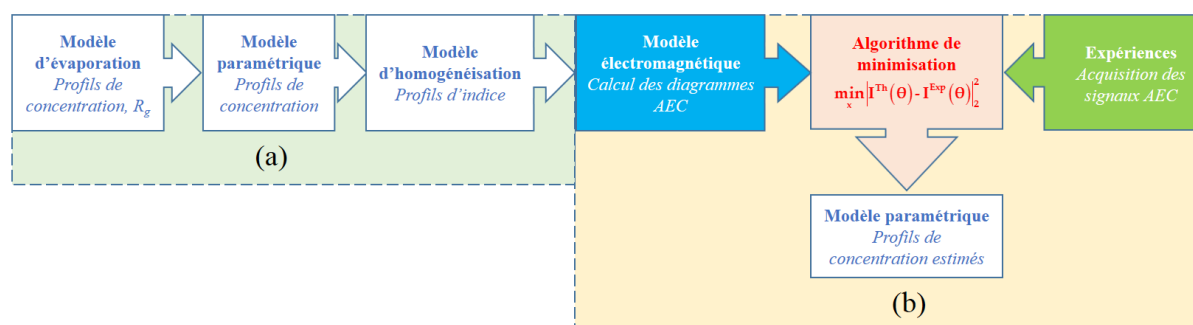


Figure 98 : Schéma de principe de l'algorithme de reconstruction des profils de concentration de la goutte en évaporation. La partie (a) de l'algorithme, qui vise à obtenir un modèle paramétrique des profils d'indice n'est employée qu'une seule fois et avant toute mesure (sauf si les variations des paramètres de l'expérience modifient complètement la forme des profils internes). La partie (b) est répétée pour chaque mesure (diagramme arc-en-ciel) afin d'obtenir un suivi temporel de la structuration interne de la goutte.

4.3.2 Autres approches

Pour simuler les propriétés de diffusion des milieux particuliers, il existe d'autres approches électromagnétiques, directes et exactes [204, 209] mais, comme nous l'avons déjà évoqué, elles sont limitées aux très petites particules. Une méthode de type Monte-Carlo peut représenter une alternative intéressante pour notre problème. Dans sa version la plus courante, cette méthode consiste à décomposer le faisceau incident en une multitude de rayons infinitésimaux (souvent qualifiés de photons virtuels [210]) et à suivre ces derniers de la source jusqu'au détecteur ou bien leur disparition du domaine de calcul après absorption par exemple. Chaque interaction est modélisée comme un phénomène stochastique à l'aide de modèles *ad hoc* (électromagnétiques, physiques, optiques) reformulés sous la forme de lois de densité de probabilité. Pour la reconstruction des profils internes, la modélisation de notre problème en termes d'extinction optique constitue une alternative très intéressante par rapport aux lois de mélange. A minima parce qu'elle permet de prendre en compte la diffusion multiple. Ceci a déjà été démontré en partie par le laboratoire, tout comme l'intérêt des méthodes de Monte-Carlo [211, 212]. Malheureusement, faute de temps, nous n'avons pas pu développer ces approches dans le cadre de cette thèse.

4.4 Diffractométrie arc-en-ciel : particules non-sphériques

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce manuscrit et les paragraphes précédents, la littérature sur la diffractométrie arc-en-ciel porte quasi exclusivement sur des particules parfaitement sphériques. Les raisons à cela sont multiples, mais il y en a principalement deux : la première est qu'à l'heure actuelle, aucun code électromagnétique rigoureux n'est capable de prédire les propriétés de diffusion d'une particule de forte ellipticité dont le diamètre dépasse une centaine de micromètres. Deuxièmement, en passant du modèle de la sphère à ceux, encore très canoniques, du sphéroïde et de l'ellipsoïde, on passe d'un

problème à 2 inconnues (un indice et un diamètre) à un problème à respectivement 5 à 7 inconnues (un indice, 2 ou 3 diamètres et 2 ou 3 angles d'orientation). Le gap en termes de modélisation paramétrique et d'inversion est donc très important. Cependant, dans notre expérience, en raison de la symétrie des forces externes appliquées à la goutte (gravité, champ acoustique, aérodynamique, ...), cette dernière devrait adopter la forme d'un sphéroïde oblate avec un rayon principal b vertical et des rayons principaux $a=c$ dans le plan horizontal, voir la Figure 99 (a). Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, son rapport d'aspect tend à décroître quand son rayon augmente : la goutte « s'écrase » sous son propre poids et/ou la force acoustique croissante. Dans ces conditions, les mesures optiques étant réalisées dans le plan horizontal, on peut ramener le nombre d'inconnues à déterminer à 3 (un indice et deux rayons principaux, b et $a=c$).

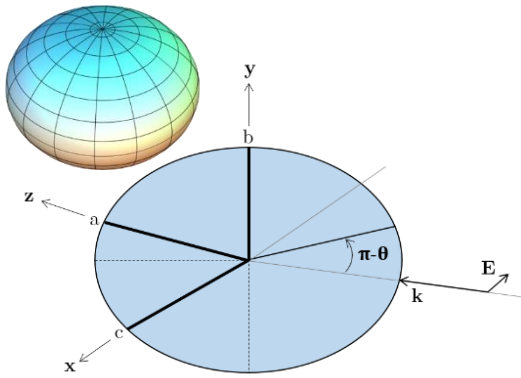


Figure 99 : Sphéroïde oblate dans le système de coordonnées du piège acoustique.

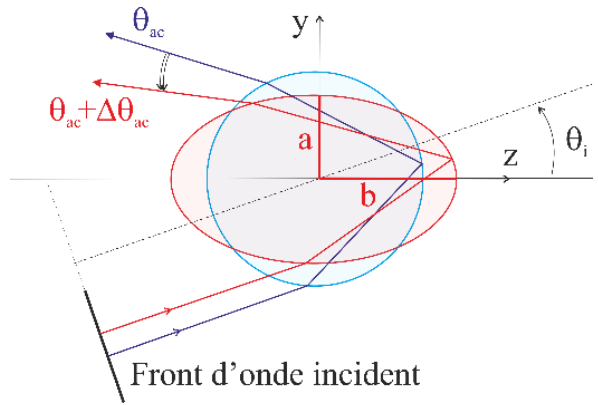


Figure 100 : Schéma de principe de la méthode correction de Moebius.

4.4.1 Modèle de Moebius et tracé de rayon basique

Moebius [186] a généralisé la théorie géométrique de l'arc-en-ciel élaborée par Descartes au cas d'une particule sphéroïdale éclairée sous un angle θ_i , voir la Figure 100. Sa théorie, limitée aux petites déformations, prend *in fine* la forme d'un terme correctif à l'angle d'arc-en-ciel d'une sphère :

$$\Delta\theta_{ac} \approx 16 \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right) \frac{\cos \tau_{ac}}{m} \sin^3 \tau'_{ac} \cos(\theta_{ac} - 2\theta_i) \quad (165)$$

Un développement limité au premier ordre de l'équation (165) montre que pour les faibles déformations $\xi - 1 \rightarrow 0$ le terme correctif $\Delta\theta_{ac}$ croît linéairement avec ξ . Ce dernier point est confirmé numériquement par la Figure 101 (b), alors que la Figure 101 (a) montre qu'il existe pour une goutte d'eau deux angles ($\theta_i \approx 23.7^\circ$ et -66.3° , pour $m=1.333$) pour lesquels le terme correctif est nul, quel que soit le rapport d'aspect de la goutte. D'après la GOA classique pour

sphère, l'angle géométrique θ_{ac} de l'arc-en-ciel ne dépend que de l'indice de réfraction. Moebius montre que pour un sphéroïde dont l'axe de symétrie est dans le plan de diffusion, cet angle dépend aussi très fortement du rapport d'aspect du diffuseur. Ce qui est bien évidemment très problématique pour la détermination de l'indice de réfraction. Fort heureusement, si dans le piège acoustique les gouttes sont strictement oblates et d'orientation verticale, nous ne devrions pas observer d'effet de ξ sur θ_{ac} .

Pour lever différentes hypothèses du modèle de Moebius, certains auteurs [188] ont redécouvert la simplicité des méthodes numériques de tracé de rayons, sans en évoquer nécessairement les limites et l'origine [213]. Ces méthodes de tracé de rayons, qui reposent sur l'optique géométrique réduite aux simples lois de Descartes et Newton, ne peuvent restituer que des informations très qualitatives sur les caustiques formées par des gouttes ellipsoïdales [148, 149, 213, 214, 215, 216]. Selon nous, elles ne peuvent en aucun cas pas permettre d'atteindre les précisions expérimentales annoncées.

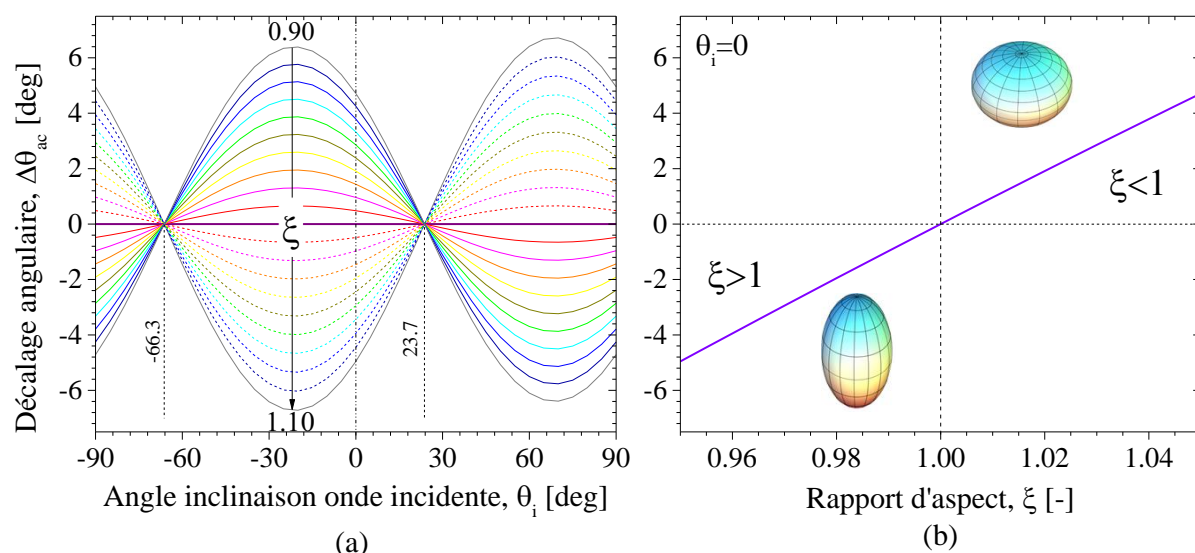


Figure 101 : Modèle géométrique de Moebius pour le décalage de l'angle d'arc-en-ciel avec le rapport d'aspect ξ d'une goutte sphéroïdale et l'angle d'inclinaison θ_i de l'onde incidente dans le plan principal de symétrie de la goutte. (a) Effet de l'angle d'incidence et du rapport d'aspect ($\xi=0.90, 0.95, \dots, 1.10$). (b) Effet du rapport d'aspect pour une onde incidente non inclinée ($\theta_i=0^\circ$). Autre paramètre de ce calcul : $m=1.33$.

4.4.2 Modèle d'optique géométrique avancé et inversion

4.4.2.1 Principe du modèle VCRM

Les modèles GOA basés sur le modèle de Van de Hulst [133] (paragraphe 4.2.1.1) ou ses généralisations [134, 217] [218, 219] [220, 221] sont de l'aveu même de leurs auteurs, quasi impossible à étendre à des particules de forme très complexe (sans symétrie et orientations particulières notamment). De fait, dès lors que l'optique géométrique est étendue à un objet tridimensionnel (3D) de forme complexe, plusieurs difficultés majeures sont rencontrées : la

détermination des angles de réflexion et de réfraction, les changements d'état de la polarisation, le calcul des facteurs de divergence locaux et les changements de phase dus aux lignes focales.

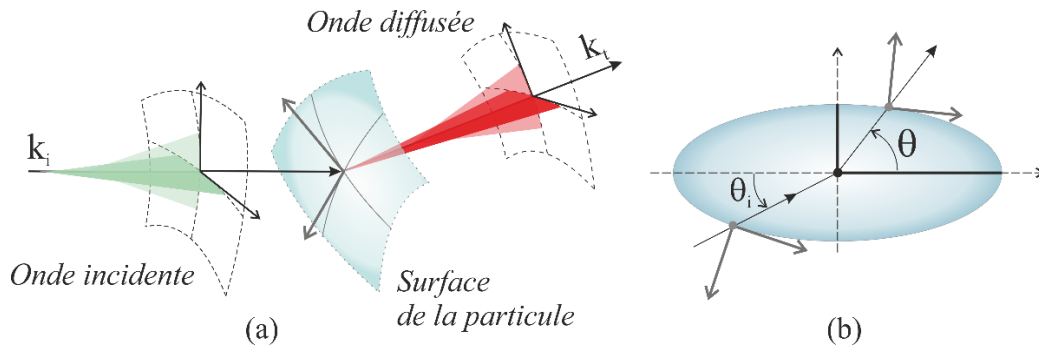


Figure 102 : Modèle VCRM. Schéma de principe de la propagation, réflexion et réfraction des rayons, ainsi que la composition des fronts d'onde et surfaces dioptriques ou catadioptriques. (a) Forme générale traitée par le modèle théorique et (b) Forme traitée par le modèle numérique actuel.

Grâce à son formalisme, le modèle vectoriel de rayons complexes (acronyme anglais : VCRM pour *Vectorial Complex Ray Model* [222, 223, 224]) permet de lever quasiment toutes les limites que nous venons d'évoquer. Ce modèle de type GOA, développé en collaboration avec le laboratoire par le Pr. KF Ren de l'Université de Rouen, permet de calculer les diagrammes de diffusion et la pression de radiation d'une particule de forme très complexe pour peu que la fonction décrivant sa forme soit deux fois dérivable (*smooth surface* en anglais, fonction de classe C^2 en mathématiques). Nous ne rentrerons pas dans le formalisme de ce modèle [222, 223, 224], mais nous en dirons néanmoins quelques mots en nous appuyant sur la Figure 102. Dans ce modèle, et comme son nom l'indique, les ondes incidentes et diffusées sont décomposées en grandeurs vectorielles et complexes. Quatre propriétés sont associées à chaque rayon : les trois propriétés classiques que sont la direction, l'amplitude et la phase, et une propriété systématiquement négligée dans la littérature qui est la courbure locale du front d'onde associé ou de l'interface (dioptre [225]) de la particule. Comme dans le modèle de Van de Hulst, si la direction et l'amplitude des rayons sont déterminées par les lois de Descartes et Fresnel, elles le sont sous forme vectorielle, par composition de vecteurs et des lois de récurrence généralisées. Les calculs sont donc bien plus fiables et plus rapides qu'avec un modèle trigonométrique. Pour la phase de Fresnel et du chemin optique, rien de particulier. En revanche, la phase liée aux points focaux et lignes focales est déterminée par l'évolution de la courbure du front d'onde durant la propagation de chaque rayon. Ce front d'onde est lui-même décrit, de même que la surface locale de la particule, par une matrice 2×2 des courbures de Gauss associées. La propagation du front d'onde est déterminée par une équation algébrique reliant les courbures des fronts d'onde de l'onde incidente (indice i, en vert dans la Figure 102) et transmise (indice t, en rouge dans la Figure 102), la courbure locale de l'interface

de la particule (en bleu dans la Figure 102) avec les vecteurs d'onde respectifs (\mathbf{k}_i et \mathbf{k}_t) qui dépendent des différents indices de réfraction [222]. Au final, les contributions des différents rayons sont interpolées et sommées pour calculer le champ d'interférence total. Le modèle VCRM est une avancée majeure dans le domaine. Néanmoins, son implémentation numérique reste encore limitée. De fait, pour ce travail de thèse, nous n'avons pu disposer que d'une version décrivant la diffusion d'un ellipsoïde 3D observé dans un plan de symétrie.

4.4.2.2 Validations et résultats numériques

Comme nous l'avons déjà évoqué, les capacités des modèles électromagnétiques en termes de taille et rapport d'aspect sont encore très limitées. Il est de ce fait extrêmement difficile de valider numériquement le modèle VCRM. Néanmoins, l'équipe du Pr. Sheng, du centre de simulation électromagnétique de Pékin, est parvenue à calculer pour nous le diagramme de diffusion dans la région de l'arc-en-ciel d'une goutte sphéroïdale d'indice $m=1.4465$ et de rayons principaux : $a=c=139.50\mu\text{m}$ et $b=133.84\mu\text{m}$ avec $\xi=0.959427$, voir la Figure 103.

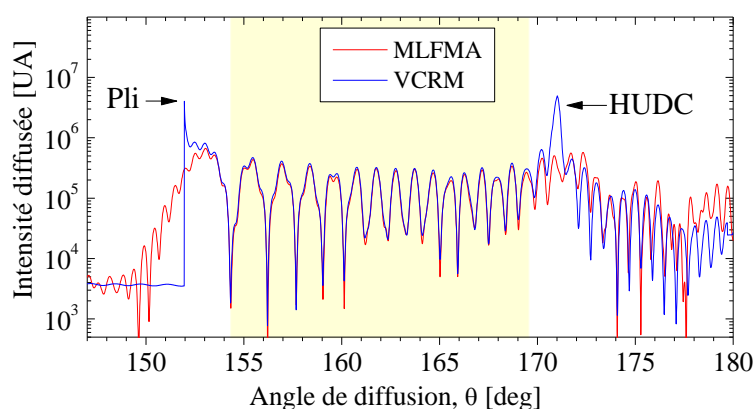


Figure 103 : Comparaison des diagrammes de diffusion dans la région du premier arc-en-ciel (caustique de type pli) simulés avec les codes VCRM [222] et MLFMA [226] pour une goutte oblate de DEHS de rapport d'aspect $\xi=0.959427$ (avec $a=c=139.50\mu\text{m}$ et $b=133.84\mu\text{m}$). La caustique de type pli (caractéristique de l'arc-en-ciel) est peu modifiée contrairement à la caustique hyperbolique ombilic qui apparaît avec l'aplatissement de la goutte.

Ce calcul a été réalisé avec une méthode de multi pôles couplée à un algorithme de type *level set* (Multilevel Fast Multipole Algorithm, MLFMA) [226]. A noter que cette simulation électromagnétique a nécessité plusieurs centaines d'heures de calcul alors qu'avec VCRM le calcul d'un diagramme de diffusion ne prend que quelques dizaines à centaines de millisecondes. La Figure 103 montre que, en fonction des zones angulaires considérées, l'accord est excellent ou simplement qualitatif. Dans les zones dominées par les singularités : caustique de type pli (c'est-à-dire le 1^{er} arc-en-ciel) ou caustique hyperbolique ombilic (*Hyperbolic Umbilic Diffraction Catastrophe en anglais*, HUDC [213, 216]) l'accord n'est que qualitatif. Les raisons à cela ont déjà été évoquées. Dans les zones situées entre ces caustiques

(« inter-caustiques »), où les coefficients de Fresnel et autres facteurs de divergence sont continus et dérivables, les résultats sont en très bon accord sur plusieurs ordres de grandeur (voir également le paragraphe 4.4.2.3).

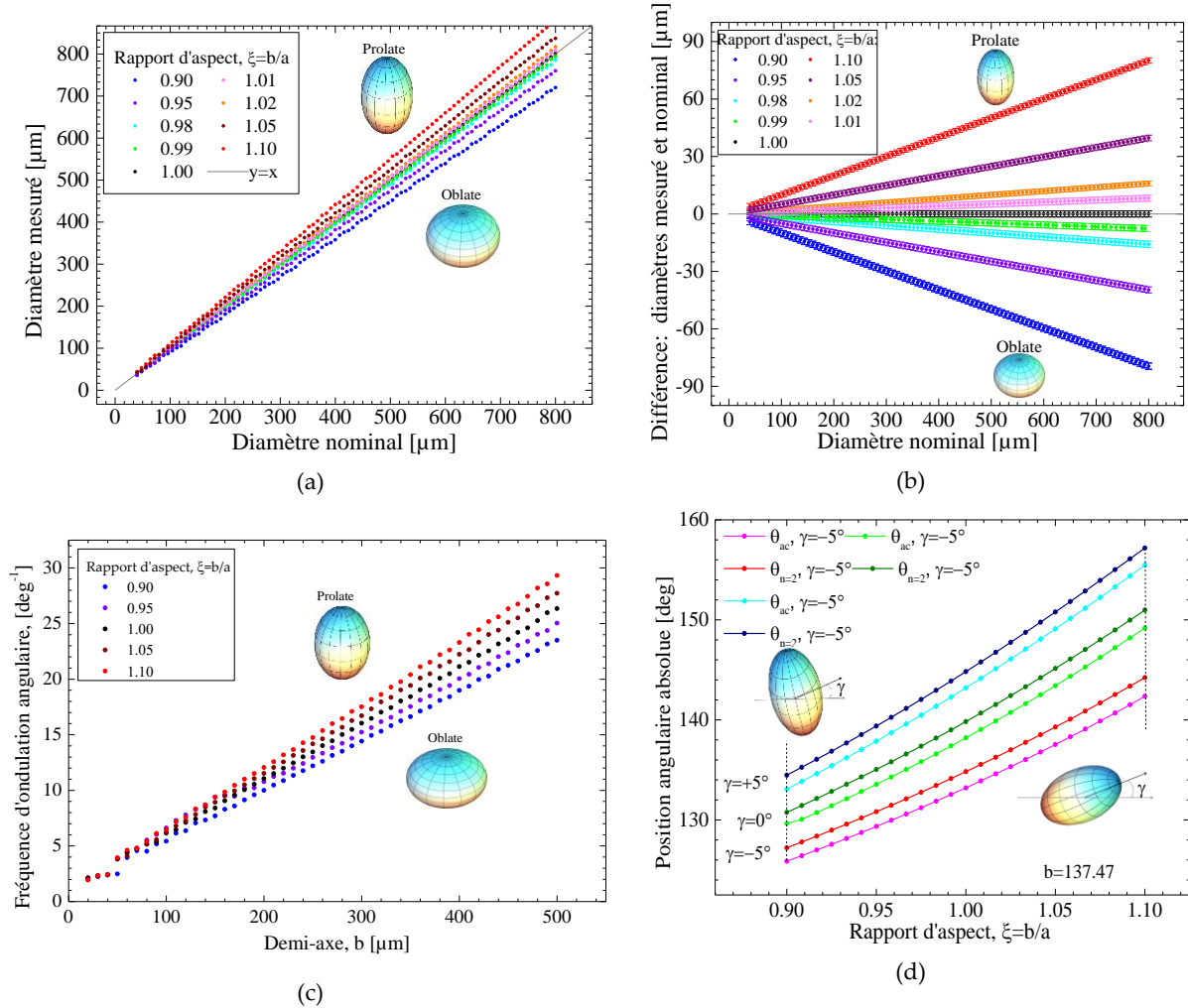


Figure 104 : Comparaison entre le diamètre nominal et celui qui serait mesuré pour différents rapports d'aspect. (b) Evolution de la différence entre le diamètre nominal et mesuré. (c) Evolution de la fréquence angulaire de la structure d'ondulation pour différents rapports d'aspects en fonction du rayon b de la goutte (goutte à volume constant, $a=c$ =variables) ; (d) Evolution de la position angulaire de la seconde frange de l'arc-en-ciel pour des sphéroïdes oblates et prolates dont le plan de symétrie principal est incliné (goutte de volume constant, b est fixé). Gouttes d'eau sphéroïdales, $T=24^\circ\text{C}$ ($m=1.3350$).

Une autre façon de valider numériquement ou d'évaluer la précision de VCRM est d'interpréter ses résultats avec un modèle de sphère [227, 228, 229, 230]. Cette approche est bien moins décisive que la précédente, mais elle est riche d'enseignements sur, notamment, les erreurs commises dans les travaux de la littérature qui négligent la non sphéricité des gouttes ou particules. La Figure 104 (a) montre, à titre d'exemple, l'évolution du diamètre qui serait déduit pour des sphéroïdes de différents rapports d'aspect. On voit que, pour le cas de la sphère ($\xi = 1.0$) l'accord est parfait. L'écart croît linéairement avec le rapport d'aspect des

gouttes prolates ($\xi = 1.01, 1.02, 1.05, 1.1$) ou oblates ($\xi = 0.99, 0.98, 0.95, 0.90$). Ces évolutions semblent plus que raisonnables dans la mesure où la section des gouttes dans le plan de diffusion reste circulaire, de rayon $a=c$. Les barres d'erreur de la Figure 104 (b) représentent principalement l'amplitude des fluctuations locales associées au pas de calcul ($1 \mu\text{m}$ dans le cas présent). Elles rendent aussi compte de la difficulté à d'obtenir tous les détails de la structure d'ondulation dont la fréquence augmente également linéairement avec le rapport d'aspect, voir Figure 104 (c). La Figure 104 (d) montre l'évolution de la position angulaire θ_{ac} et le maximum de la deuxième frange brillante ($\theta_{n=2}$, VCRM) pour des sphéroïdes oblates et prolates dont le plan de symétrie principal est incliné (angle, $\gamma = -5, 0$ et 5°) par rapport à la direction du faisceau incident (onde plane se propageant suivant z).

4.4.2.3 Procédure d'inversion et validations expérimentales

Avec VCRM, le calcul d'un diagramme de diffusion est extrêmement rapide. Toutefois, l'inversion directe des données acquises lors d'une expérience d'évaporation peut prendre plusieurs centaines d'heures si l'on veut obtenir une bonne précision sur les paramètres de la goutte, ce qui est bien entendu rédhibitoire pour nous. Nous avons donc développé deux solutions pour pallier ce problème.

4.4.2.3.1 Méthode des moindres carrés avec constitution d'une base de données

La première méthode repose sur la création, de manière préalable à toute mesure, d'une base de données de diagrammes de diffusion calculés avec VCRM. La création de cette base, stockée sur disque, nécessite d'estimer correctement la gamme de variation des paramètres recherchés, la résolution souhaitée sur ceux-ci, la gamme angulaire à traiter, etc... Tous ces choix ont en effet un impact très significatif sur le temps nécessaire pour sa constitution et ses dimensions (typiquement quelques milliers d'heures CPU et plusieurs centaines de giga-octets de données). Une fois la base créée, plus aucun calcul de diffusion n'est nécessaire. L'inversion complète d'une expérience d'évaporation peut alors être effectuée en quelques dizaines de secondes. Pour une goutte oblate non inclinée et homogène, cette base contient $N_\theta \times N_a \times N_b \times N_m$ éléments $I_{i,\alpha,\beta,\mu}$. Ceux-ci représentent l'intensité diffusée, dans le plan équatorial, le champ lointain et dans la direction θ_i , avec $i=1, 2, \dots, N_\theta$, par une goutte de rayon principal a_α dans le plan horizontal, avec $\alpha=1, 2, \dots, N_a$, de rayon principal b_β suivant la verticale, avec $\beta=1, 2, \dots, N_b$, et d'indice de réfraction réel m_μ , avec $\mu=1, 2, \dots, N_m$. Pour estimer les paramètres de cette goutte, nous utilisons simplement une fonction ε qui minimise, au sens des moindres carrés, l'écart entre le signal expérimental et les différents diagrammes théoriques normalisés :

$$(a, b, m) \equiv \left\{ (a_\alpha, b_\beta, m_\mu) / \min(\varepsilon) \right\} \text{ avec } \varepsilon(a_\alpha, b_\beta, m_\mu) = \sum_{i=v}^{i=w} (I_{i,\alpha,\beta,\mu}^{\text{th}'} - I_{i,\alpha,\beta,\mu}^{\text{exp}'})^2 \quad (166)$$

où $I_{i,\alpha,\beta,\mu}^{\text{th}'}$ est l'intensité, après normalisation, du diagramme calculé avec VCRM et I^{exp} l'intensité du signal expérimental normalisé et interpolé pour chaque angle θ_i de la base. Pour chaque triplet a_α, b_β et m_μ , les intensités théoriques et expérimentales sont donc normalisées sur la même plage angulaire $\theta_v, \theta_{v+1}, \dots, \theta_w$, avec $v \geq 1$ et $w \leq N_\theta$:

$$I_{i,\alpha,\beta,\mu}^{\text{th}'} = I_{i,\alpha,\beta,\mu}^{\text{th}} / \sum_{i=v}^{i=w} I_{i,\alpha,\beta,\mu}^{\text{th}}, \quad I_i^{\text{exp}'} = I_i^{\text{exp}} / \sum_{i=v}^{i=w} I_i^{\text{exp}}. \quad (167)$$

Pour une précision optimale, la plage angulaire utilisée pour la fonction de normalisation et de minimisation doit dépendre des paramètres de la goutte, c'est-à-dire que $v \equiv v(a_\alpha, b_\beta, m_\mu)$ et $w \equiv w(a_\alpha, b_\beta, m_\mu)$. En effet, comme le montre la Figure 105, la largeur angulaire de la région inter-caustique dépend fortement de ces paramètres. Cependant, pour des questions de temps et de stratégie (voir plus bas), nous maintenons constante cette plage angulaire en minimisant sa largeur. Pour fixer les ordres de grandeur, pour les calculs présentés ci-dessous nous avons $N_\theta=600$, $N_a= N_b=251$ and $N_m=125$, soit un incrément de 50 nm sur les rayons et 4.10^{-4} sur l'indice. Les calculs VCRM sont limités aux huit premiers ordres de diffusion ($p = 0, 1, \dots, 7$) avec un pas angulaire de l'ordre de 0.01° . Toute cette procédure (création de la base, normalisations, inversion, ...) a été implémentée et automatisée sous Matlab.

Nous avons réalisé une expérience très spécifique pour valider cette procédure et donc VCRM [129]. La validation expérimentale a été effectuée sur des gouttes de Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat (DEHS) pur. Le DEHS est couramment employé en Mécanique des Fluides pour ensemercer les écoulements car il est non-soluble (non sensible à l'humidité atmosphérique), incolore (chauffage au laser négligeable), non-toxique et sa pression de vapeur saturante est très faible. De fait, les gouttes de DEHS ne s'évaporent quasiment pas dans le piège acoustique. La variation d'indice de réfraction du DEHS avec la température a été mesurée à $-3.9 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$. La Figure 105 montre les diagrammes de diffusion et les images ombroscopiques d'une même goutte avec un rapport d'aspect b/a qui évolue de 0.8938 à 0.9816. Visuellement, les images

ombroscopiques semblent justifier l'hypothèse selon laquelle les gouttes piégées sont oblates avec un petit axe de symétrie selon la verticale.

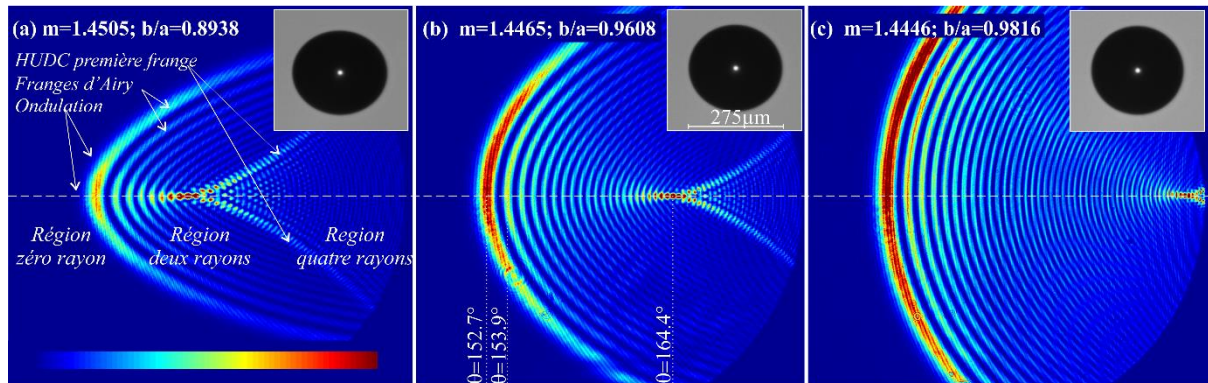


Figure 105 : Diagrammes de diffusion expérimentaux et images ombroscopiques d'une goutte de DEHS. De (a) à (c), le rapport d'aspect b/a de la goutte diminue avec la diminution de la puissance du piège acoustique tandis que son indice de réfraction diminue (c'est-à-dire que sa température augmente).

Dans la Figure 105, on distingue aussi très clairement, en fausses couleurs, l'arc-en-ciel et la caustique HUDC prédites par les simulations numériques. Ce que nous n'avions pas perçu avec les simulations précédentes, limitées au plan équatorial de la goutte, c'est la courbure elliptique croissante des franges d'Airy avec la diminution du rapport d'aspect, de même que la très grande complexité du champ d'interférence/diffraction de la caustique HUDC. Cette dernière semble provenir de la direction arrière ($\theta = 180^\circ$) et se diriger vers la caustique arc-en-ciel à mesure que l'ellipticité de la goutte augmente. Nous profitons de cette observation pour faire une digression sur l'origine de cette caustique. Selon Marston et Trinh [216], voir la Figure 106, la caustique hyperbolique ombilic est produite par deux rayons qui se propagent au-dessus et en dessous du plan équatorial de la goutte (rayons 3 et 4). Les rayons 1 et 2, qui se propagent dans le plan équatorial de la goutte, sont à l'origine de l'arc-en-ciel et forment une caustique pli. Les rayons 1 et 2 interfèrent aussi avec les rayons 3 et 4. Ainsi, dans certaines régions de l'espace, aucun rayon réfracté n'émerge (zone sombre d'Alexander), ou bien deux rayons émergent et interfèrent (arc-en-ciel presque « classique » si l'HUDC est éloignée et la goutte pas trop elliptique) ou quatre rayons émergent et interfèrent (zone de l'HUDC proprement dite, où l'on observe un réseau d'interférences à pavage hexagonal).

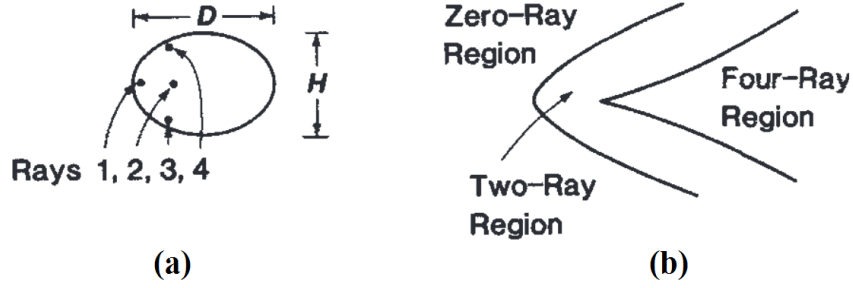


Figure 106 : Rayons géométriques à l'origine de l'enveloppe de l'arc-en-ciel (caustique pli, rayons 1 et 2 dans le plan équatorial) et l'enveloppe de l'HUDC (caustique cusp, rayons 3 et 4 hors du plan équatorial) d'une goutte oblate. Schémas tirés des travaux de Marton et Trinh [216] publiés simultanément à ceux de Nye [231].

A l'aide de considérations géométriques, Nye [231] a dérivé une expression au premier ordre pour le rapport d'aspect pour lequel les deux caustiques émergent dans la même direction avec une focalisation à l'infini :

$$\xi_c = \sqrt{\frac{4(m^2 - 1)}{3m^2}} \quad (168)$$

Avec cette expression, on peut aussi dériver un indice de réfraction critique :

$$m_c = 2/\sqrt{4 - 3\xi^2} \quad (169)$$

On trouve par exemple que $\xi_c \approx 0.836$ pour $m = 1.4505$. De fait, si le diagramme expérimental de la Figure 105 (a) montre que pour $\xi_c \approx 0.8938$ l'HUDC c'est déjà considérablement rapproché de la caustique pli, les deux caustiques sont encore parfaitement distinctes (les angles de diffusion sont différents).

Revenons à la première méthode d'inversion basée sur le code VCRM. La Figure 107 compare les profils d'intensité expérimentaux et numériques obtenus dans le plan équatorial de la Figure 105. En dépit des incertitudes expérimentales inévitables (bruit électronique des capteurs CCD, erreurs de calibration, aberrations optiques, ...), notre méthode d'inversion donne d'excellents résultats dans la zone inter-caustique (marquée en jaune).

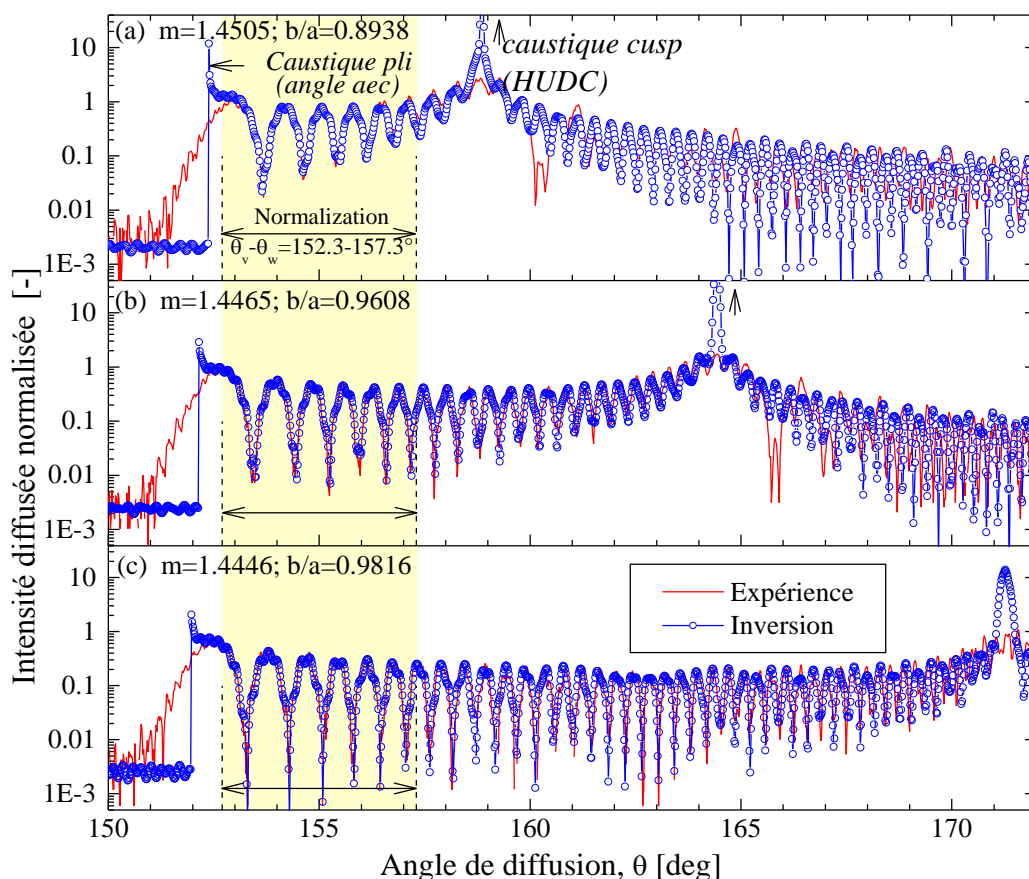


Figure 107 : Comparaison des diagrammes expérimentaux dans le plan équatorial et des simulations VCRM obtenues après identification des paramètres a , b et m optimaux. Les cas montrés sont ceux de la Figure 105. La zone en jaune est la zone « inter-caustiques » utilisée pour les inversions.

La Figure 108 (b) et (c) comparent l'évolution des paramètres a , b et ξ estimés par analyse de la zone inter-caustiques et des images ombroscopiques, lorsque l'on diminue fortement l'intensité du champ acoustique dans le piège. Comme attendu, une diminution du SPL entraîne une diminution de l'ellipticité de la goutte. Les différences moyennes et écarts-types entre les deux séries temporelles de la Figure 108 (a) ne sont que de $0.05 \pm 0.17 \mu\text{m}$, $-0.09 \pm 0.35 \mu\text{m}$ et -0.001 ± 0.003 pour a , b et ξ respectivement. Les mesures d'indice ont été converties en mesures de température, ou plutôt en variations de la température de la goutte, voir la Figure 108 (d). Il semble que cette dernière augmente significativement alors que le diamètre équivalent sphérique de la goutte reste quasiment constant $R_{\text{sph}} = (ba^2)^{1/3} = 137.47 \pm 0.21 \mu\text{m}$. Le DEHS étant un liquide transparent, cet échauffement ne peut pas provenir de l'éclairage laser. Nous pensons qu'il est induit pas le piège acoustique qui était réglé au début de l'expérience sur sa puissance maximale. Le DEHS étant un fluide visqueux, l'échauffement de la goutte pourrait provenir de la dissipation visqueuse des « nano oscillations » de la goutte induites par le champ acoustique, ou de l'échauffement du piège lui-même. Pour tester un éventuel échauffement du piège, dont l'émetteur vibre à haute fréquence, nous avons déplacé

entre l'émetteur et le récepteur un thermocouple fin (500 μm). Nous n'avons pas détecté d'élévation de température au niveau du point de stabilisation de la goutte (absente pour ce test). Pour ce qui est de la goutte, nous avons réalisé un test avec une caméra infra-rouge. Il nous a semblé distinguer des calottes de plus forte luminance sur ses pôles. Cependant, faute de disponibilité de la caméra et d'un modèle d'inversion *ad hoc* des images infra-rouge, nous n'avons pas pu conclure quantitativement sur ce point. Nous n'excluons pas qu'une partie de la variation d'indice constatée soit imputable à un changement d'angle d'inclinaison de la goutte, même si l'accord obtenu sur les rayons principaux semble indiquer qu'il n'en n'est rien.

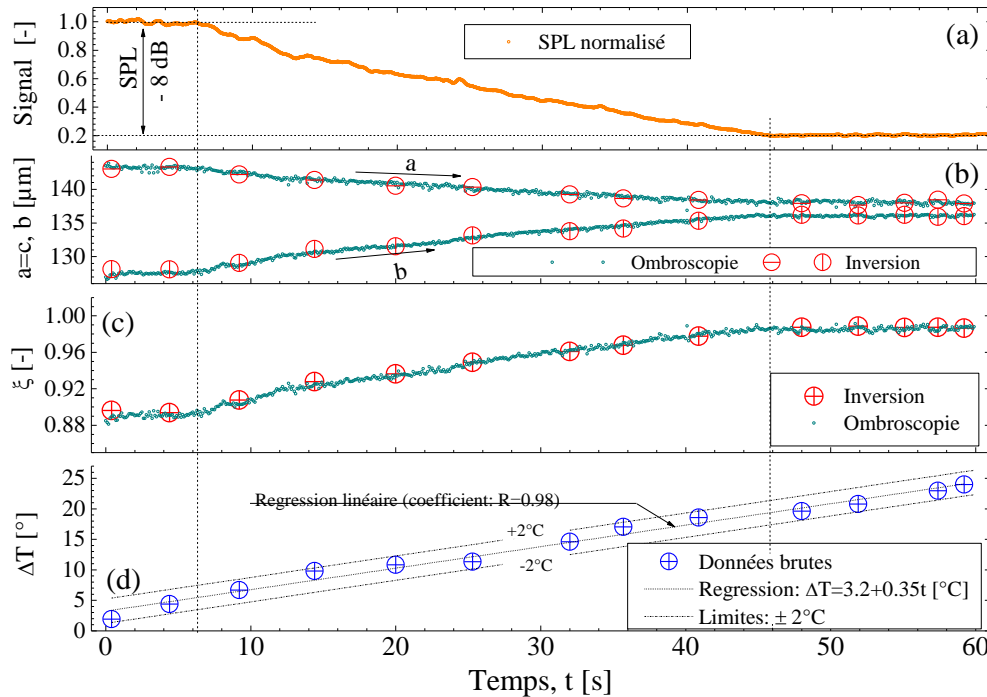


Figure 108 : (a) Evolution de l'intensité du champ acoustique avec le temps (limité expérimentalement à 60 s) ; évolutions correspondantes des (b) rayons principaux d'une goutte de DEHS et de son (c) rapport d'aspect déterminé par inversion des diagrammes et par imagerie ombroscopique ; (d) variation correspondante de la température de la goutte estimée à partir de celle de son indice.

4.4.2.3.2 Inversion directe et comparaisons finales

Le problème avec la création d'une base de données est que celle-ci est figée et que ses dimensions (et donc son stockage) deviennent rapidement impossibles à gérer avec des moyens informatiques classiques. De fait, pour l'évaporation d'une goutte de suspension aqueuse dont le diamètre et l'indice varient fortement [232], et si l'on veut de surcroît passer d'un modèle de sphéroïde ($a=c \neq b$) à un modèle d'ellipsoïde ($a \neq b \neq c$), ceci nécessiterait des capacités de stockage de plusieurs dizaines de téraoctets. Pour contourner ce problème, il faut développer une méthode itérative ou bien disposer d'*a priori*. Dans notre travail, pour ce qui concerne la morphologie de la goutte, nous disposons des mesures ombroscopiques dont la

précision a été démontrée. Pour la température et donc l'indice, nous disposons de thermocouples implantés dans la chambre. Les études d'évaporation des suspensions étant réalisées à température imposée constante, à puissance acoustique minimale et avec un solvant qui s'évapore rapidement (eau), tout ceci devrait rendre négligeable les effets d'échauffement acoustique. Pour la fonction de minimisation, nous utilisons celle décrite par l'équation (166). Pour balayer l'espace multidimensionnel de ses paramètres, plusieurs approches peuvent être utilisées. Nous avons opté pour une approche du type Monte-Carlo. Elle consiste tout simplement à définir des densités de probabilité pour chaque paramètre. Ces densités de probabilité, des lois normales en l'occurrence, sont centrées sur les valeurs avec des écarts-types σ supérieurs aux incertitudes sur la mesure (estimée très grossièrement). L'écart-type sur l'estimation de la valeur moyenne de n échantillons distribués suivant une loi normale étant de $2\sigma/\sqrt{n}$ avec un taux de confiance à 95%, il faut donc tirer un grand nombre de valeurs pour estimer raisonnablement chaque paramètre. Ce code d'inversion a été implémenté sous Matlab avec un algorithme parallélisé suivant un mode de type MPI (Message Passing Interface) à 24 processeurs. Chaque processeur effectue une partie des calculs VCRM réalisés avec un exécutable fortran pour plus d'efficacité.

La Figure 109 compare les statistiques obtenues sur la différence entre données de référence (ombroscopie et thermocouple) et données déduites de l'analyse des arcs-en-ciel. Le cas de référence est une goutte d'eau en évaporation à 29°C. Six hypothèses sur la morphologie de la goutte ont été testées, voir le Tableau 13. A noter, pour fixer les ordres de grandeur, que l'inversion sur 50 pas de temps d'une courbe d'évaporation nécessite seulement 3 minutes. La Figure 109 montre très clairement que le modèle d'ellipsoïde (de plus haut degré de liberté) est celui qui donne les meilleurs résultats. L'écart sur la température n'est ainsi que de -0.6 ± 2.1 °C et la moyenne globalement constante au cours du temps. Il n'y a donc pas d'échauffement significatif de la goutte d'eau. Nous avons obtenu des résultats et précisions similaires pour des gouttes dont la température imposée était de 42, 47 et 51°C.

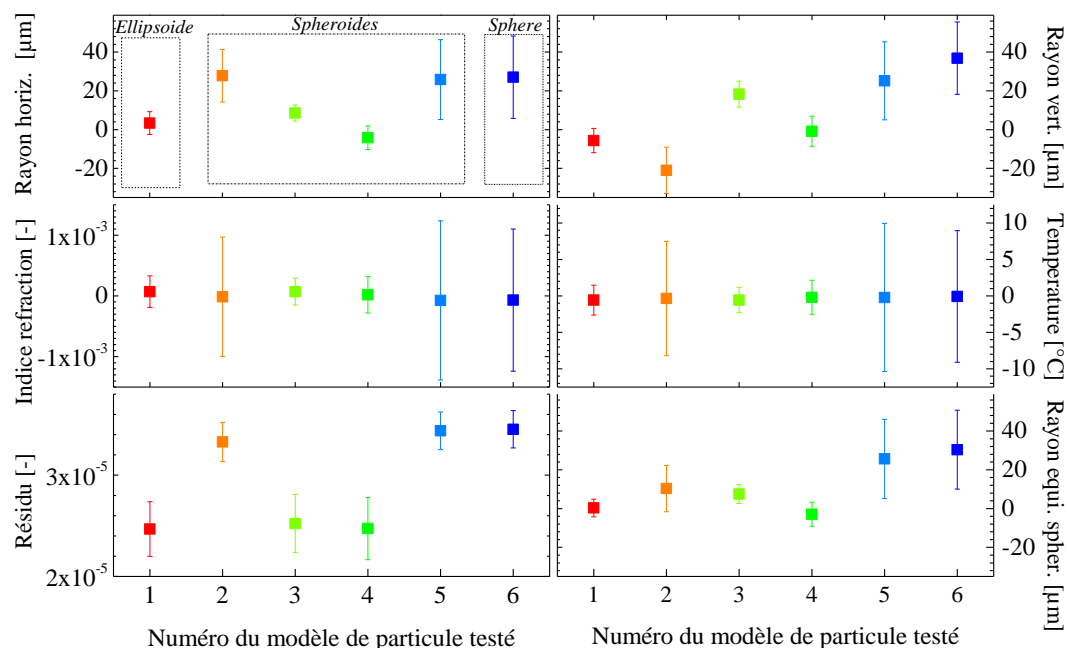


Figure 109 : Comparaison des statistiques (moyenne et écart-type) obtenues sur toute la courbe d'évaporation d'une goutte d'eau à 29°C et dont le rayon moyen passe de 380 à 50 μm . Pour plus de clarté, ce sont les différences entre les valeurs mesurées par arc-en-ciel et celles de référence (obtenues par ombroscopie, thermocouples) qui sont présentées : rayon horizontal (paramètres a et c du modèle de diffusion) ; rayon vertical (paramètre b), indice de réfraction et température, rayon équivalent sphérique $(abc)^{1/3}$ et résidu de la méthode inverse (son écart-type correspond à celui de différents calculs). Les six cas testés correspondent à différentes hypothèses sur la morphologie de la goutte : 1 : ellipsoïde quelconque, 2-5 sphéroïdes orientés, 6 : sphère (voir le Tableau 13).

Numéro du modèle de particule testé	Modèle de particule recherché, paramètres
1	Ellipsoïde quelconque, $a \neq b \neq c$
2	Sphéroïde d'axe de symétrie suivant la gravité, $a = c \neq b$
3	Sphéroïde d'axe de symétrie perpendiculaire à la gravité et l'axe optique, $a = b \neq c$
4	Sphéroïde d'axe de symétrie suivant l'axe optique (perpendiculaire à la gravité), $b = c \neq a$
5	Sphéroïde d'axe de symétrie suivant la gravité $a = c \neq b$, en imposant le ratio b/a (fourni par la vidéo)
6	Sphère, $a = b = c$

Tableau 13 : Différents modèles de particules et hypothèses testées pour l'inversion des courbes d'évaporation de l'eau.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les bases des différents modèles de diffusion de la lumière utilisés dans la littérature pour traiter les images en transmission et inverser les

diagrammes arc-en-ciel, puis le principe de la diffractométrie laser. Pour lever l'hypothèse de sphéricité nous avons validé expérimentalement un modèle d'optique géométrique avancé. Nos confrontations expérimentales ont montré que, comme attendu, ce modèle VCRM est d'une grande précision en dehors des zones du diagramme de diffusion où les singularités optiques dominent. Il nous a également fallu développer différentes stratégies de calcul et d'inversion originales. La précision de ces outils est à ce jour inégalée dans la littérature. Nous avons par ailleurs développé un modèle et une méthode inverse pour reconstruire les profils de concentration de gouttes sphériques hétérogènes. Il s'agit là encore d'une première. Les tests réalisés sur des signaux synthétiques montrent que ces différents outils doivent permettre de caractériser la structuration interne de gouttes en évaporation.

La portée de tous ces développements est bien évidemment limitée par différentes hypothèses. Les plus limitantes nous semblent être la symétrie des profils d'indice (et donc de la goutte) et la validité des lois d'homogénéisation. Le problème de la symétrie radiale ne peut pas être traité par une approche électromagnétique pour des raisons essentiellement numériques. Il pourrait l'être à terme en généralisant le modèle VCRM à des particules inhomogènes. La validité des lois d'homogénéisation est essentiellement limitée aux particules petites devant la longueur d'onde et de faible contraste d'indice. Au-delà, il serait plus indiqué d'utiliser des lois de mélange établies numériquement à partir de calculs électromagnétiques complets ou d'utiliser un modèle de type Monte-Carlo. L'avantage de ce dernier est qu'il permettrait de lever simultanément ces deux hypothèses.

Chapitre 5

Séchage d'une goutte de suspension colloïdale : étude expérimentale et comparaisons numériques

Ce chapitre synthétise et compare les différents résultats obtenus avec notre dispositif expérimental et notre modèle de séchage de gouttes colloïdales. Il comprend trois parties : dans la première, les données expérimentales sont détaillées pour deux configurations. Dans la première, sans jet gazeux, la correction des effets acoustiques est présentée puis interprétée et permet d'illustrer très clairement les effets indésirables de l'acoustique. La seconde étude utilise un jet gazeux afin d'étudier l'effet de la convection forcée sur le séchage. Puis dans la deuxième partie, ces dernières données sont utilisées pour estimer des paramètres

indispensables au modèle. Enfin, dans une dernière partie, différents résultats numériques sont présentés, qu'ils soient accessibles ou non expérimentalement.

5.1 Résultats expérimentaux sur le séchage

5.1.1 Méthodes de correction des effets acoustiques

Différentes conditions d'évaporation ont été explorées. Malheureusement, il ne nous a pas toujours été possible de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. La raison à cela s'observe sur la Figure 83 du chapitre 4 qui présente les courbes d'évaporation de gouttes d'eau pour différentes conditions opératoires. Nous remarquons des fluctuations « anormales » de ce taux. Selon nous, ces fluctuations sont liées à des recirculations internes dans la chambre d'évaporation qui ne sont pas rapportées dans des expériences non confinées et non régulées [99]. Pour remédier à ce problème, nous avons donc fait plusieurs choix cruciaux.

Lorsque nous étudions les effets de l'humidité relative, nous n'imposons pas de vitesse de gaz. La Figure 83 (b) du chapitre 4 montre que dans ce cas la courbe d'évaporation de l'eau est parfaitement linéaire, mais les effets des recirculations acoustiques (sur le taux d'évaporation notamment) doivent être corrigés. A noter que, du fait de son implémentation, notre modèle d'évaporation ne fonctionne pas à vitesse d'air nulle. La méthode de correction que nous avons mise en place est détaillée ci-dessous (voir le début du paragraphe 5.1.2). Lorsque nous explorons les effets de la convection forcée, l'humidité relative de la chambre et du jet est réduite à son minimum (comprise entre 2.5% et 10%, selon les conditions météorologiques du jour). La comparaison des Figure 83 (a) et (c) du chapitre 4 montre que la solution consistant à utiliser une vitesse d'air non nulle est également efficace. Dans ce cas, le taux d'évaporation n'a pas besoin d'être corrigé ultérieurement.

Compte tenu de son importance dans ce qui suit, nous allons clarifier la définition du taux d'évaporation et comment nous analysons les courbes d'évaporation. Dans une courbe d'évaporation, voir la Figure 110 et le schéma de la Figure 111, nous observons essentiellement deux régimes successifs d'évaporation. Dans le premier, à gauche, la goutte est liquide (ou tout du moins fluide) et sphéroïdale alors que dans le second, à droite, une croûte viscoélastique s'est formée et le grain est sphéroïdal, toroïdal ou bien il prend une forme intermédiaire à ces deux géométries. Pour le premier régime, le terme « taux d'évaporation » β fait référence à la pente de la loi en D^2 présentée dans le chapitre 1. A partir de la mesure des diamètres principaux de la goutte, nous calculons l'évolution temporelle de sa surface $S_g(t)$ normalisée :

$$\frac{S_g(t)}{S_g(0)} - 1 = 4\pi\beta \frac{t}{S_g(0)} \quad (170)$$

Dans ce travail, nous qualifions $\beta < 0$ de taux d'évaporation même si dans la loi en D^2 ($D_g^2 - D_{g,0}^2 = -Kt$), ce terme est plutôt employé pour la grandeur K avec $K = -4\beta$. De même, nous estimons la surface de la goutte à partir de la mesure de ses rayons principaux et non pas d'un diamètre. Pour le grain torique, nous ne pouvons plus traiter de manière automatisée les images ombroscopiques avec un modèle d'ellipse. Dans ce cas, les images sont traitées « à la main » en recherchant les deux rayons R et r qui caractérisent le tore. Ceci n'est possible que dans le cas où l'axe de ce dernier est orienté dans la direction d'observation de la caméra. Les données obtenues sont donc rares pour cette morphologie, mais elles sont précises. L'abscisse $4\pi t_{\text{croûte}}/S(0)$ du point d'intersection des asymptotes, caractérise les deux régimes et est utilisée pour estimer un temps de transition appelé de temps de croustage, $t_{\text{croûte}}$, voir la Figure 110.

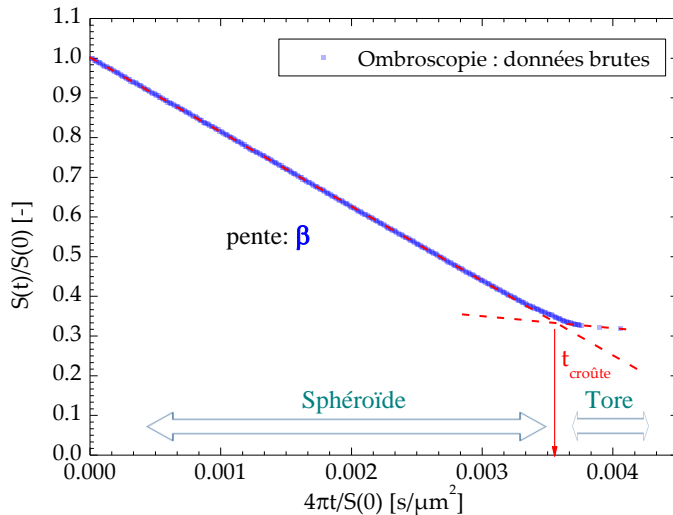


Figure 110 : Courbe d'évaporation de la silice pour $F_v=5.3\%$, à $T=29^\circ\text{C}$, $RH=60\%$ et $v_g=0$ m/s. Extraction du temps de croustage avec la méthode des asymptotes.

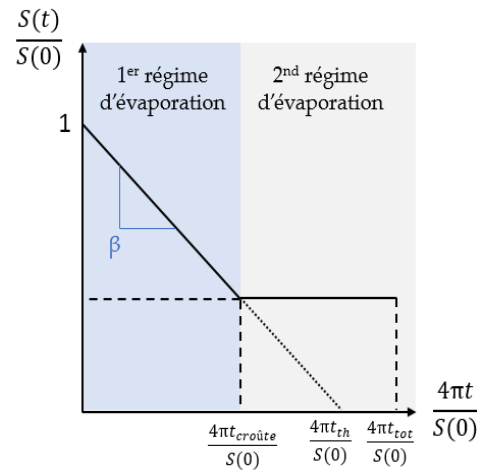


Figure 111 : Schéma représentant les temps de séchage pour une goutte de fluide pur ou complexe.

5.1.2 Etude sans jet gazeux

Pour une vitesse de jet gazeux nulle, notre méthode de correction des effets acoustiques repose sur l'hypothèse que ces effets sont quasi similaires que le fluide soit pur ou complexe. Ce qui revient à dire que la géométrie, c'est-à-dire la dimension et la forme de la goutte, est la caractéristique principale qui pilote l'écoulement acoustique externe. Pour pouvoir corriger les données obtenues sur les suspensions, nous avons donc réalisé des expériences en toutes points identiques mais avec de l'eau. A l'aide de ces données, nous avons obtenu des taux d'évaporation β^{exp} qui ont été comparés à ceux, notés β^{th} , calculés avec la loi en D^2 et les

constantes thermophysiques (bien connues) de l'eau. Chaque expérience a été réalisée deux fois afin d'évaluer sa reproductibilité et la sensibilité aux conditions opératoires. Ainsi, pour chaque cas, nous obtenons deux facteurs de correction et un facteur moyen définis par :

$$\gamma_{1,2}(T, RH) = \frac{\beta^{th}}{\beta_{1,2}^{exp}} \quad (171)$$

$$\bar{\gamma}(T, RH) = (\gamma_1 + \gamma_2)/2 \quad (172)$$

La Figure 161 dans l'annexe 3, montre l'évolution de $\beta_{1,2}^{exp}$ et β^{th} en fonction de (a) l'humidité relative et (b) la température de l'eau. Nous remarquons que les taux d'évaporation donnés par le modèle purement diffusionnel en D² sont plus faibles que ceux obtenus expérimentalement, à cause des effets acoustiques bien évidemment. La Figure 161 dans l'annexe 3 (b) et (c), ainsi que le Tableau 21 dans l'annexe 3, montrent les valeurs du facteur de correction en fonction de l'humidité relative et de la température respectivement. A T=29°C, il semble que l'hygrométrie ait peu d'effet. En revanche, lorsque la température augmente avec RH=60%, la vitesse d'évaporation ralentit significativement du fait de l'acoustique. Il semblerait même que nous atteignons une limite de ce taux d'évaporation à partir de 42°C. Pour fixer les ordres de grandeur, sur cette plage de paramètres opératoires, nous obtenons comme facteur de correction global $\bar{\gamma} = 0.84 \pm 0.087$. Dans ce qui suit, les taux d'évaporation obtenus pour les suspensions sont donc corrigés ainsi :

$$\beta_{corrigé}^{exp, colloïde} = \bar{\gamma} \beta_{mesuré}^{exp, colloïde} \quad (173)$$

L'écart-type sur γ est assez important. D'une expérience à l'autre, pour des conditions opératoires (a priori) identiques, la valeur obtenue pour un γ spécifique peut varier de près de 15%. De fait, nous avons constaté que ces fluctuations sont d'autant plus importantes que l'intervalle de temps entre les expériences est important (de quelques heures à quelques jours). Pourtant, entre deux expériences, la chambre est correctement purgée et remise aux bonnes conditions (hygrométrie et température). Dans l'état, ceci pourrait indiquer que la chambre n'est pas parfaitement isolée de l'environnement extérieur (où les paramètres y sont les seuls à varier significativement).

5.1.2.1 Effet de la concentration

Afin de quantifier l'effet de la concentration en nanoparticules sur la dynamique du séchage, nous avons fait varier celle-ci par dilutions successives. Pour la silice, nous sommes ainsi passés d'une solution mère à $F_v = 16\%$ à une suspension à $F_v = 0.32\%$. Les taux d'évaporation bruts et corrigés pour la silice sont représentés sur la Figure 112 (a) pour T=29° et RH=60%. Le cas $F_v = 0\%$, c'est-à-dire une goutte d'eau pure, a été ajouté comme cas limite. L'incertitude liée à la reproductibilité expérimentale est ici de l'ordre de 6%. Une plus forte concentration initiale en nanoparticules tend à réduire légèrement le taux d'évaporation.

L'écart entre les taux d'évaporation pour $F_v = 0.32\%$ et 16% n'est cependant que de 8.6% . La Figure 112 (b) compare les taux d'évaporation corrigés (comme dans tout ce qui suit maintenant pour l'étude sans jet gazeux) pour de l'eau, de la silice et de la boehmite. Pour cette dernière, les quatre cas sont ceux des suspensions fournies par l'IFP ($F_v = 0.82\%$ à 4.02%). Nous constatons là aussi que les effets sont faibles. Le premier régime d'évaporation, linéaire, n'est que très peu influencé par la fraction volumique en nanoparticules. Ceci justifie, à posteriori, le choix d'un coefficient d'activité de l'eau pris dans le modèle de séchage numérique comme égal à l'unité $a_w = 1$ (voir chapitre 2) et nous pouvons négliger les interactions du solvant avec la matrice solide. Aux concentrations étudiées, les différences notables en termes de diamètre et de forme, sphères de 25 nm pour la silice et agrégats plaquettaires de 60 nm pour la boehmite, ne semblent pas influencer significativement l'évaporation du solvant. Avec la silice, nous obtenons systématiquement un grain de forme torique et avec la boehmite, une sphère. Ces observations peuvent être rapprochées de celle de Pauchard et al. (voir chapitre 1). Ce dernier explique la forme torique par une augmentation rapide de leur concentration à la surface de la goutte, conduisant ainsi à la formation précoce d'une coque élastique qui est ensuite déstabilisée par les effets inertiels et gradients de pression. Ces effets peuvent être à l'origine d'une inversion de courbure au sommet de la goutte et au fur et à mesure que le volume de la goutte diminue, nous avons un phénomène d'invagination à l'origine du tore. Selon ce schéma explicatif, les nanoparticules de boehmite qui sont plus grosses et déjà plus ou moins agrégées dans la suspension initiale (voir chapitre 1) conduisent à la formation d'une matrice plus compacte en volume et donc moins déformable.

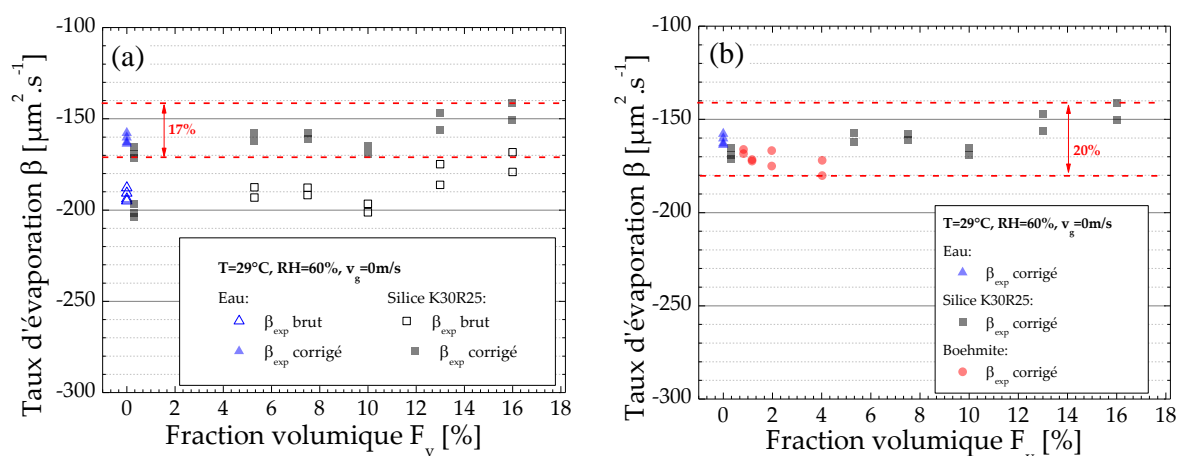


Figure 112 : Evolution du taux d'évaporation en fonction de la fraction volumique F_v à $T=29^\circ\text{C}$ et $\text{RH}=60\%$ pour : de la silice K30R25, et de la boehmite : (a) comparaison des taux d'évaporation bruts et corrigés dans le cas de la silice, (b) taux d'évaporation corrigés pour la silice et la boehmite. Dans les deux cas, l'eau est représentée pour le point $F_v=0\%$.

L'effet de la concentration initiale en nanoparticules sur le temps de croûtage $4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0)$ est en revanche très clair, voir la Figure 113 et le Tableau 14. Globalement, le temps de croûtage décroît de manière monotone avec l'augmentation de la concentration de la solution initiale. Cela n'a rien de surprenant dans la mesure où l'on se rapproche du seuil de croûtage.

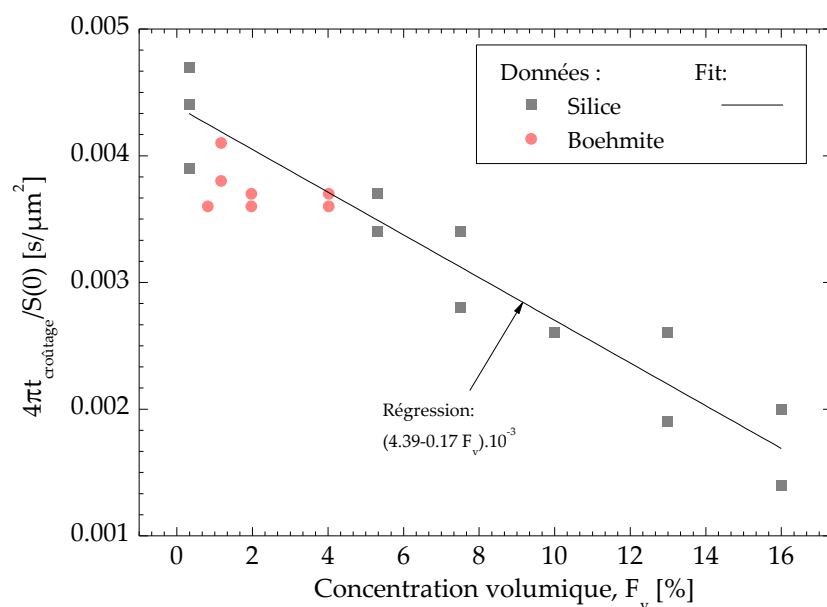


Figure 113 : Evolution du temps de croûtage normalisé en fonction de la fraction volumique pour $T=29^\circ\text{C}$ et $RH=60\%$, pour de la silice et la boehmite.

(a) Silice			(b) Boehmite		
F_v Silice	$4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0)$ (10^{-3})	$t_{\text{croûtage}}$	F_v Boehmite	$4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0)$ (10^{-3})	$t_{\text{croûtage}}$
[%]	[s/ μm^2]	[s]	[%]	[s/ μm^2]	[s]
0.32	4.7	548	0.82	3.6	509
	3.9	514		-	-
	4.4	795	1.17	3.8	547
5.3	3.7	363		4.1	443
	3.4	353	1.97	3.7	588
7.5	3.4	469		3.6	441
	2.8	374	4.02	3.7	458
10	2.6	407		3.6	687
	2.6	349			
13	2.6	436			
	1.9	198			
16	2.0	293			
	1.4	141			

Tableau 14 : Temps de croûtage pour (a) la silice et (b) la boehmite en fonction de la concentration volumique en nanoparticules des solutions initiales. Les données non remplies correspondent à des courbes d'évaporation pour lesquelles l'extraction du temps de croûtage était trop délicat ou impossible.

5.1.2.2 Effet de la température

Afin d'évaluer l'influence du paramètre température, nous avons fait varier la température dans la chambre pour une humidité relative fixée à 60%. Les taux d'évaporation bruts et corrigés sont représentés pour de la silice sur la Figure 114 (a). L'écart de reproductibilité maximal est de 10% à 51°C. On remarque qu'à partir de 42°C les données non corrigées donnent un plateau caractéristique des effets acoustiques. Avec la correction de ces effets, le taux d'évaporation augmente continument (en valeur absolue) avec la température. Ceci est probablement la résultante des biais induits par l'acoustique : les vortex emprisonnent la vapeur et ralentissent l'évaporation. Pour une suspension de boehmite de concentration initiale $F_v = 4.02\%$, les résultats sont assez similaires à ceux obtenus avec la silice, voir la Figure 114 (b). Pour nos conditions expérimentales, les propriétés des suspensions semblent peu influencer le taux de séchage associé au premier régime.

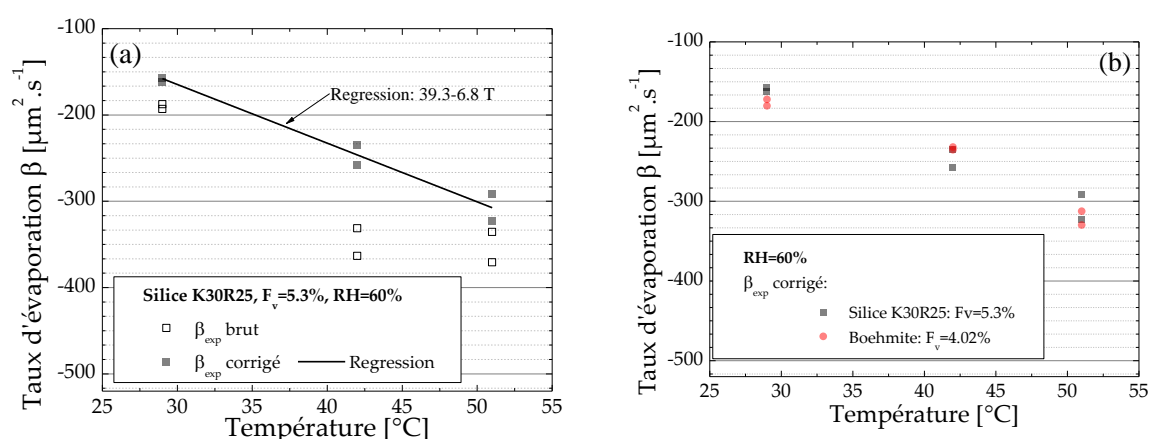


Figure 114 : Evolution des taux d'évaporation en fonction de la température à une humidité relative $RH=60\%$ et sans jet gazeux pour de la (a) silice K30R25 avec une fraction volumique $F_v=5.3\%$ (comparaison données brutes et corrigées), (b) de la silice et de la boehmite avec une fraction volumique $F_v=4.02\%$ (données corrigées).

Les tendances de la Figure 115 et du Tableau 15 indiquent que le temps de croûtage décroît rapidement quand la température augmente jusqu'à 42°C. Ensuite, il semble moins varier, voire stagner. Nous manquons de données pour en dire plus, mais il semblerait qu'il existe une température limite pour laquelle le temps où l'on forme la croûte visqueuse ne diminue plus (ce qui est en accord avec les taux d'évaporation mesurés).

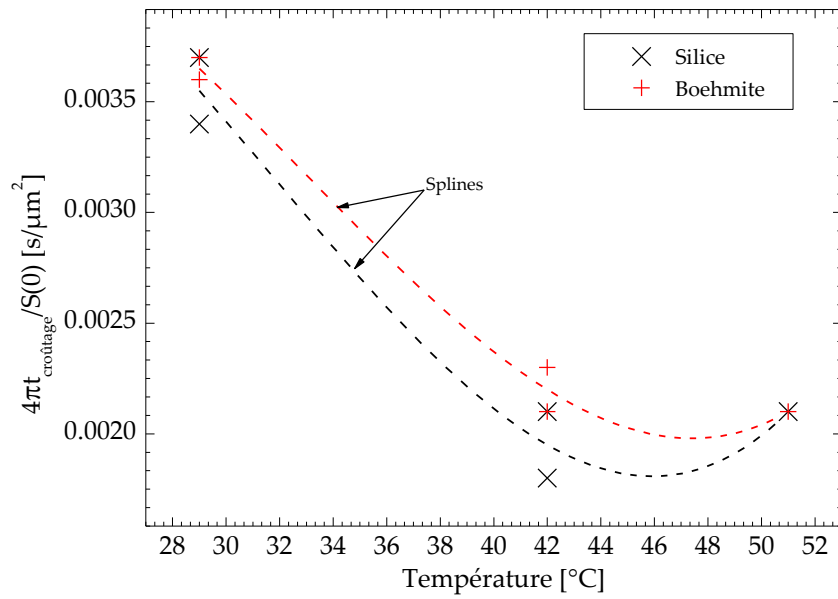


Figure 115 : Evolution du temps de croûtage normalisé en fonction de la température à $RH=60\%$ pour la silice ($F_v=5.3\%$) et la boehmite ($F_v=4.02\%$). Les courbes reliant les points (fonctions splines) sont simplement tracées pour faciliter l'observation.

(a) Silice			(b) Boehmite		
Température	$4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0)$ (10^{-3})	$t_{\text{croûtage}}$	Température	$4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0)$ (10^{-3})	$t_{\text{croûtage}}$
[$^{\circ}\text{C}$]	[$\text{s}/\mu\text{m}^2$]	[s]	[$^{\circ}\text{C}$]	[$\text{s}/\mu\text{m}^2$]	[s]
29	3.7	363	29	3.7	458
	3.4	353		3.6	687
42	1.8	375	42	2.1	362
	2.1	332		2.3	446
51	-	-	51	2.1	314
	2.1	245		-	-

Tableau 15 : Temps de croûtage pour (a) la silice et (b) la boehmite en fonction de la température. Les données non fournies correspondent à des données jugées trop peu fiables (impossibilité de trouver les deux asymptotes).

5.1.2.3 Effet de l'hygrométrie

Nous avons fait varier l'humidité relative RH dans la chambre d'évaporation pour une température $T=29^{\circ}\text{C}$ et une fraction volumique de la silice $F_v = 5.3\%$. Sur le graphe de la Figure 116, nous pouvons voir les taux d'évaporation bruts et corrigés pour ces conditions. Nous remarquons que le taux d'évaporation augmente linéairement avec RH ce qui est en accord avec le modèle en D^2 . En effet, en rappelant que $\beta \propto \ln(1 + B_M)$ et $B_M \propto RH$, B_M est compris entre 0 et 1, nous pouvons dire que β est proportionnel à RH . Nous n'avons pas obtenu de données pour la boehmite. Cependant, d'après la partie 5.1.2.1, il paraît évident que la

boehmite doit avoir le même comportement que la silice en fonction de l'humidité relative. Les résultats obtenus avec la température dans la partie 5.1.2.2 confortent cette hypothèse.

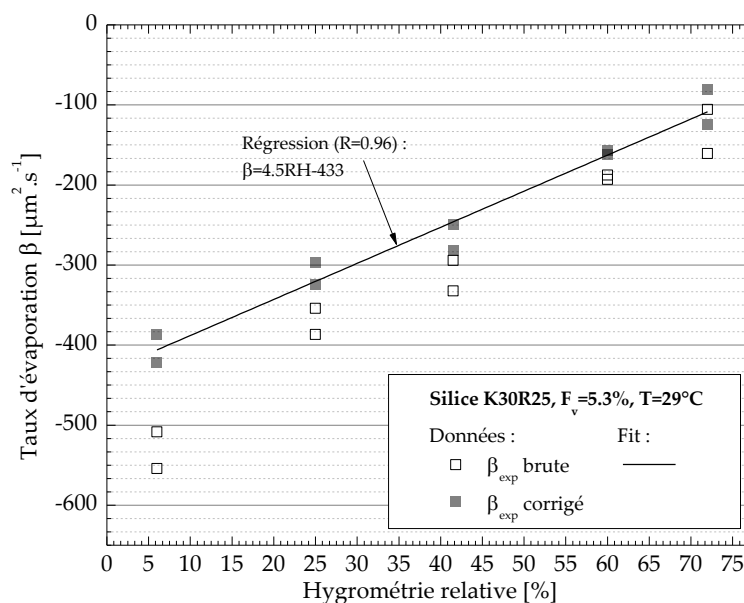


Figure 116 : Evolution du taux d'évaporation brute et corrigé avec l'humidité relative et pour la température $T=29^\circ\text{C}$ de la silice K30R25 avec une fraction volumique initiale de $F_v=5.3\%$.

Sur la Figure 117 sont représentés les temps de croûtage normalisés en fonction de l'humidité relative pour la silice. Nous remarquons que le temps de croûtage normalisé augmente avec l'humidité relative. Cette variation semble logique puisque le taux d'évaporation $|\beta|$ diminue quand l'humidité relative augmente. La conversion entre les temps de croûtage normalisés et non normalisés est donnée dans le Tableau 16.

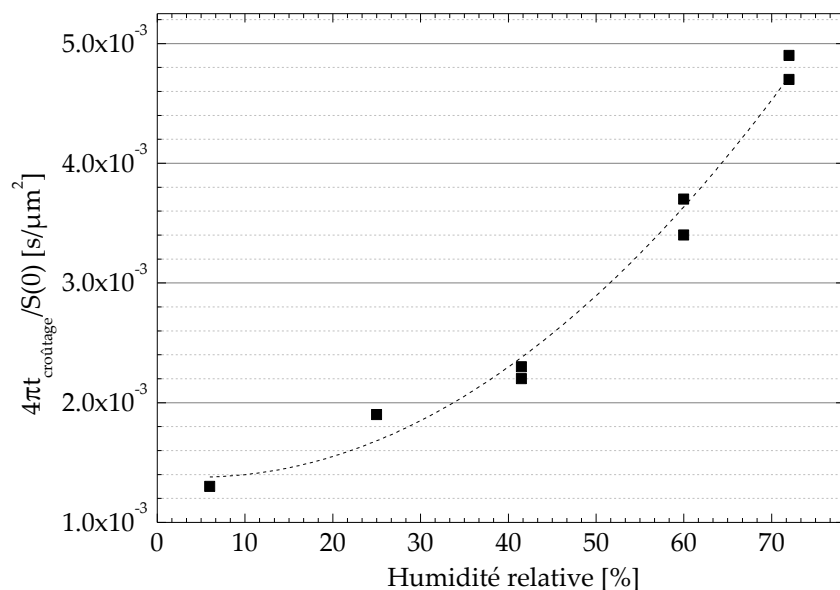


Figure 117 : Evolution du temps de croûtage normalisé en fonction de l'humidité relative à $T=29^\circ\text{C}$ pour la silice $F_v=5.3\%$. Régression parabolique pour guider l'œil.

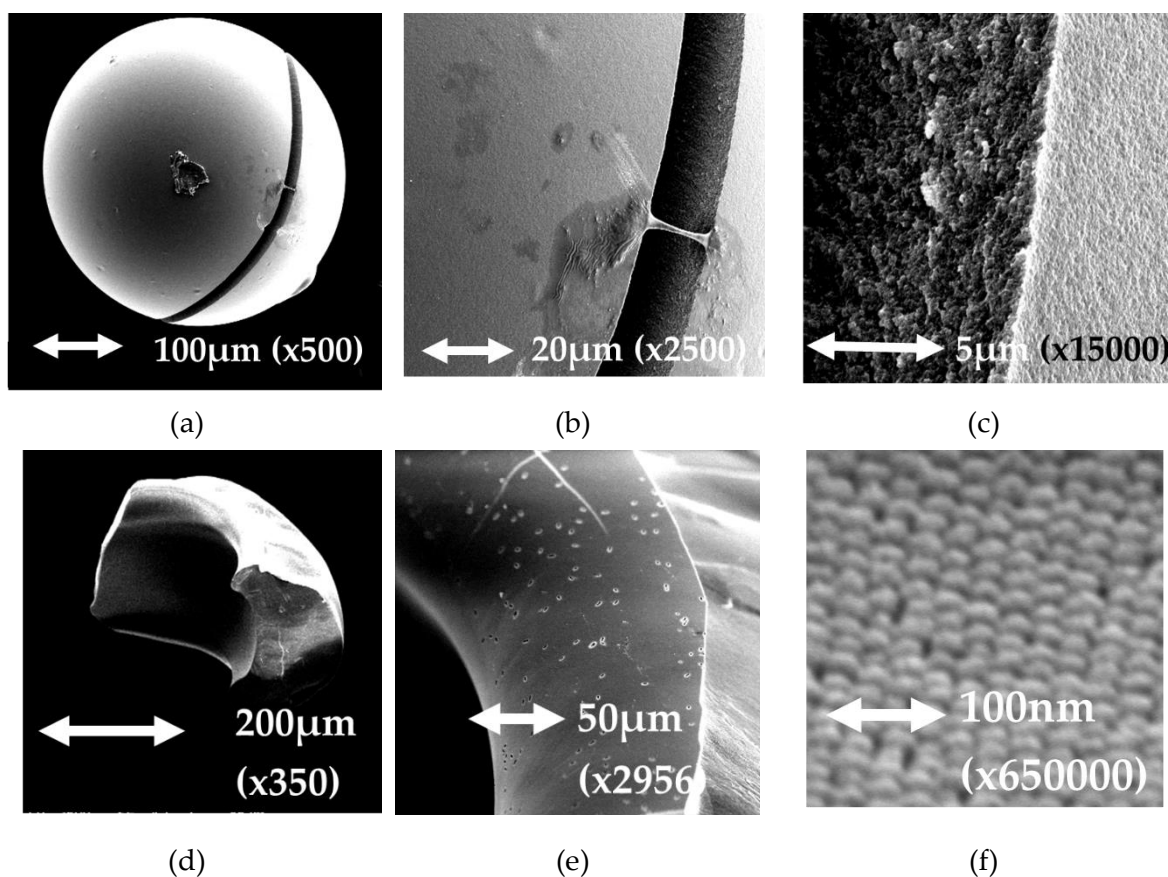
Humidité relative	$4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0)$ (10^{-3})	$t_{\text{croûtage}}$
[%]	[s/ μm^2]	[s]
6	1.3	248
	1.3	166
25	1.9	274
	1.9	212
41.5	2.2	232
	2.3	424
60	3.7	363
	3.4	353
72	4.7	616
	4.9	660

Tableau 16 : Temps de croûtage pour la silice en fonction de l'humidité relative.

5.1.2.4 Morphologie des grains formés

Dans toutes les expériences que nous venons de rapporter, sans jet gazeux, la morphologie des grains formés est systématiquement un tore ouvert pour la silice et une sphère pour la boehmite. Sur la Figure 118, nous pouvons voir des clichés MEB pour la boehmite (a, b et c) et pour la silice (d, e, f, g, h, i). Pour la boehmite, nous remarquons que le grain présente une fracture sur le pourtour. A noter que ce type de fracture n'est pas systématique. On peut néanmoins se demander si elle n'est pas due à une trop forte contrainte

mécanique lors de l'arrangement des nanoparticules, qui provoquerait une rupture pour relâcher la structure. Quelle que soit son origine, cette fracture nous permet de voir l'arrangement interne du grain. Celui-ci est, en l'occurrence, moins régulier que celui de sa surface (et que la silice), voir les clichés (b) et (c). A noter que nous ne sommes jamais parvenus à distinguer les nanoparticules élémentaires qui constituent normalement la boehmite. En ce qui concerne la silice, les tores ouverts formés sont d'une très grande régularité, voir les clichés (d) et (g). Un zoom sur la surface montre que l'arrangement est de type cristallin, voir les clichés (f) et (h). On distingue en effet très clairement les mailles hexagonales. Cela prouve que les nanoparticules ont le temps de s'arranger au cours du séchage. Ce pavage présente néanmoins des défauts qui expliquent pourquoi on ne distingue pas de mailles pentagonales [61]. Le cliché (e) montre la présence en surface du tore d'une multitude de trous microniques qui pourraient être les orifices de sortie de tunnels de dégazage. De manière étonnante, le cliché (i) montre une buckyball très probablement produite par évaporation d'une microgoutte de silice qui était adhérente à la surface de la goutte principale [61].



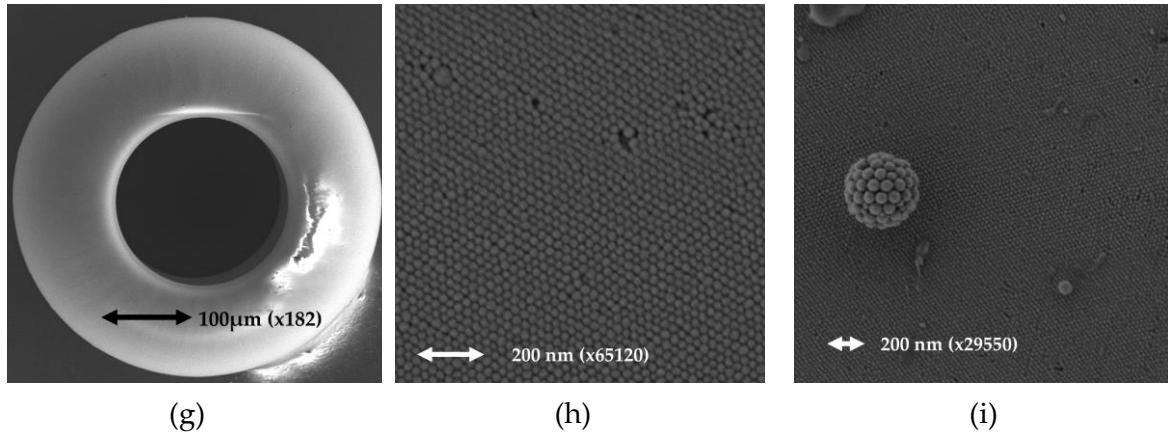


Figure 118 : Image MEB des grains fins pour (a, b, c) une suspension de boehmite de concentration initiale $F_v=1.17\%$ évaporée à $T=29^\circ\text{C}$ et $RH=60\%$; et (d, e, f, g, h, i) une suspension de silice K30R25 avec $F_v=5.3\%$, $T=29^\circ\text{C}$ et $RH=25\%$. Le grain (d, e, f) a été cassé.

5.1.3 Etude avec jet gazeux

5.1.3.1 Effet de la convection forcée

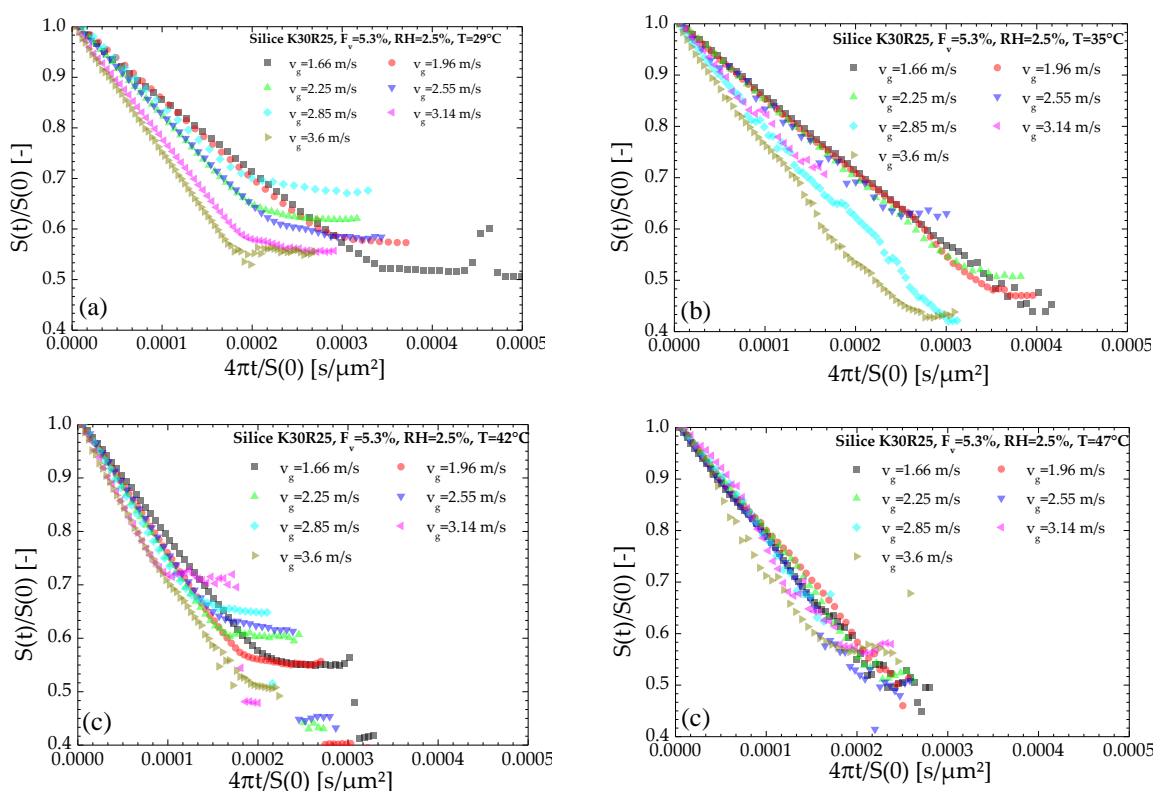
Dans cette partie, nous rapportons les résultats obtenus en faisant varier la vitesse de l'air chaud (mais sec) impactant la goutte et ceci, pour différentes températures. Nous avons accès à cette vitesse v_g en faisant varier le débit d'air du jet, soit le nombre de Reynolds Re_j . Nous nous sommes placés dans la gamme $Re_j = [250; 577]$, c'est-à-dire des vitesses au niveau de la goutte de l'ordre de $v_g = 1.66 \text{ m.s}^{-1}$ à $v_g = 3.60 \text{ m.s}^{-1}$ et des nombres de Reynolds $Re_g = [106; 230]$. D'après nos mesures PIV (voir le chapitre 3), un nombre de Reynolds du jet débitant $Re_j = 230$ est suffisant pour advecter les tourbillons acoustiques et donc limiter l'accumulation de la vapeur autour de la goutte. La valeur maximale $Re_j = 577$ vient du fait qu'au-delà la force hydrodynamique ne peut plus être compensée par la force acoustique et la force de pesanteur, la goutte est éjectée du piège. Les expériences ont été réalisées pour de l'eau pure, de la silice K30R25 avec $F_v = 5.3\%$ et de la boehmite pour $F_v = 1.97\%$. Nous avons choisi dans les deux cas une concentration volumique modérée de façon à ne pas former de croûte dès l'injection dans le piège. Le Tableau 17 liste les conditions environnementales explorées : elles sont numérotées de 1 à 35. A noter que les humidités relatives résiduelles dans la chambre et du jet étaient à moins de 2.5%.

T [°C]	RH [%]	v_g [m/s]						
		1.66	1.96	2.25	2.55	2.85	3.14	3.60
29	2.5<	1	2	3	4	5	6	7

35		8	9	10	11	12	13	14
42		15	16	17	18	19	20	21
47		22	23	24	25	26	27	28
51		29	30	31	32	33	34	35

Tableau 17 : Numéro (en gras) de l'expérience réalisée en fonction de la température et de la vitesse de gaz.

Les courbes d'évaporation obtenues sont présentées sur la Figure 119, pour la silice, et sur Figure 123, pour la boehmite. Dans la majorité des cas, nous arrivons à discriminer les deux régimes d'évaporation : la décroissance rapide et linéaire pour le premier régime et, pour le second régime, une évolution constante ou légèrement décroissante après le croûtage. Néanmoins, dans certains cas, comme pour $T=35^{\circ}\text{C}$ et $v_g = 2.85 \text{ m.s}^{-1}$ pour la silice, il est très difficile d'extraire un temps de croûtage normalisé. Ce problème vient principalement du fait que le tore n'est pas orienté correctement vis-à-vis du système d'imagerie. Dans ce cas de figure, nous avons préféré ne pas utiliser cette mesure par la suite.



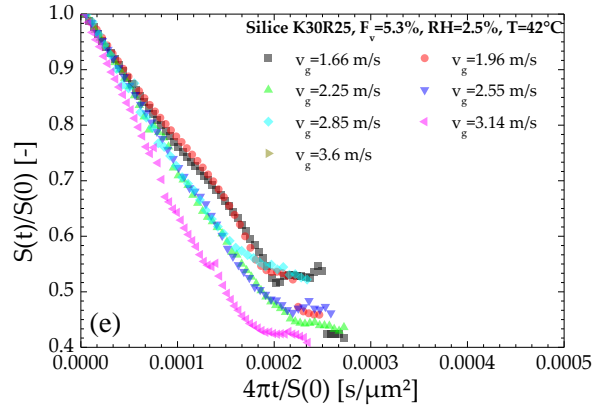


Figure 119 : Courbes d'évaporation de la silice pour différentes vitesses de gaz à (a) $T=29^\circ C$, (b) $T=35^\circ C$, (c) $T=42^\circ C$, (d) $T=47^\circ C$ et (e) $T=51^\circ C$.

Pour la silice, les évolutions correspondantes du taux d'évaporation et du temps de croûtage normalisé sont reportées sur la Figure 120 et la Figure 121 respectivement. Le lecteur pourra se référer au Tableau 18 pour avoir la correspondance entre les temps de croûtage normalisés et non normalisés. Nous remarquons que pour chaque température, le taux d'évaporation $|\beta|$ augmente lorsque la vitesse de l'air augmente, tandis que les temps de croûtage diminuent lorsque la vitesse augmente. Ceci renforce nos constatations : plus le stress de séchage augmente et plus le flux de solvant qui s'évapore est élevé (puisque la force motrice de l'évaporation augmente avec le stress de séchage imposé). Ceci induit une vitesse du front de séchage qui augmente et la concentration volumique nécessaire à la formation d'une croûte visqueuse en surface augmente plus rapidement.

Il y a quand même une exception pour la température à $47^\circ C$ où les taux d'évaporation $|\beta|$ diminuent. Selon toute vraisemblance il s'agit d'une erreur expérimentale. Nous n'en connaissons pas l'origine (nous suspectons tout de même un problème d'humidité dans la chambre), et dans le doute, ces données ne seront pas utilisées pour la suite.

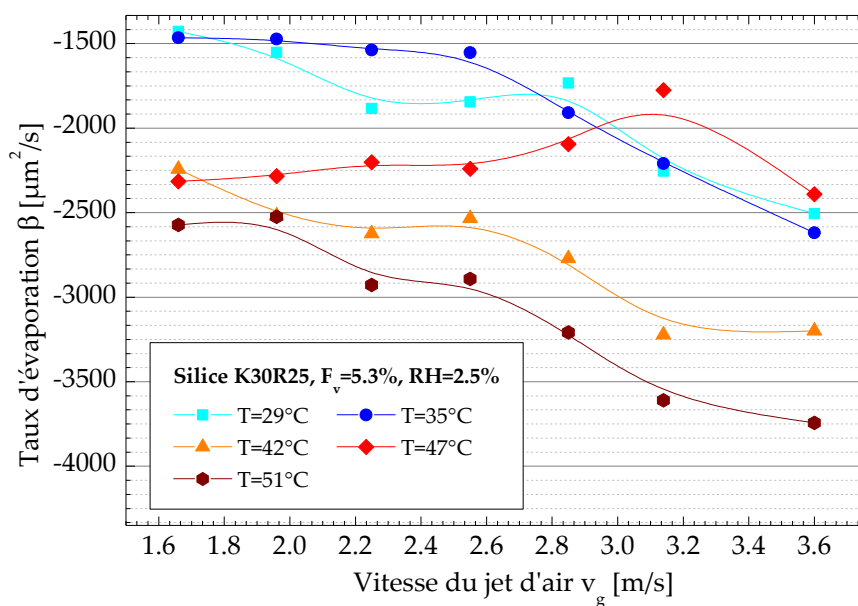


Figure 120 : Taux d'évaporation de la silice K30R25 pour différentes vitesses d'air, avec une concentration volumique $F_v=5.3\%$, une humidité relative $RH=2.5\%$ et une température variant de $T=29^\circ\text{C}$ à $T=51^\circ\text{C}$. Les courbes B-Splines sont utilisées pour guider l'œil.

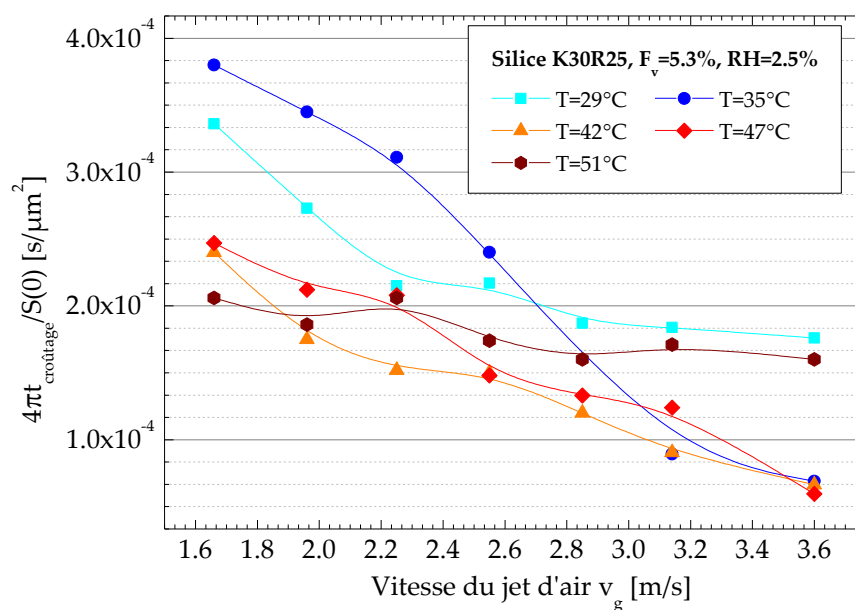


Figure 121 : Temps de croûtage normalisés de la silice K30R25 pour différentes vitesses du jet gazeux, avec une concentration volumique $F_v=5.3\%$, une humidité relative $RH=2.5\%$ et une température variant de $T=29^\circ\text{C}$ à $T=51^\circ\text{C}$.

	$4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0) \text{ (10}^{-4}\text{) [s/}\mu\text{m}^2\text{]}$							$t_{\text{croûtage}} \text{ [s]}$						
	$v_g \text{ [m/s]}$													
	1.66	1.96	2.25	2.55	2.85	3.14	3.6	1.66	1.96	2.25	2.55	2.85	3.14	3.6
29	3.36	2.73	2.15	2.17	1.87	1.84	1.76	37	28	34	32	16	39	49
35	3.80	3.45	3.11	2.40	-	0.89	0.69	56	44	35	34	-	14	14

5.1 Résultats expérimentaux sur le séchage

T	42	2.40	1.75	1.52	1.50	1.20	0.90	0.66	38	38	29	22	21	19	17
$[^{\circ}\text{C}]$	47	2.45	2.12	2.08	1.48	1.33	1.24	0.59	16	11	8	27	10	7	5
	51	2.06	1.86	2.06	1.74	1.60	1.71	1.60	21	13	15	20	8	17	14

Tableau 18 : Correspondance des temps de croûtage normalisés et temps de croûtage non normalisés pour la silice. Les données non fournies correspondent à des cas inexploitable.

De la même façon, les courbes d'évaporation de la boehmite sont données dans la Figure 123. Pour $T=29^{\circ}\text{C}$, voir la Figure 123 (a), nous observons des variations très particulières. Nous pensons qu'elles pourraient être liées à une rotation de la goutte dans le piège acoustique due à une asymétrie (une microgoutte en surface, peut-être à cause d'une suspension). De fait, nous n'avons jamais observées une autre courbe de ce type. Pour ce cas difficile, le temps de croûtage a été déterminé directement à partir du changement de morphologie constaté sur les images ombroscopiques (voir Figure 122).

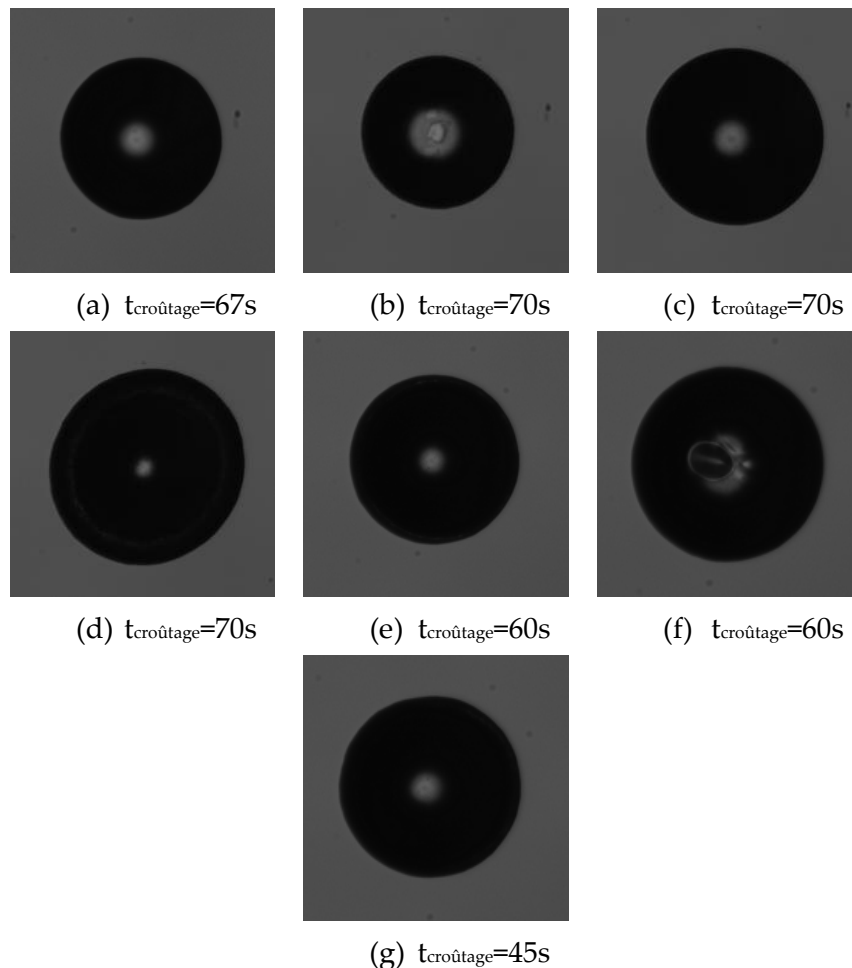


Figure 122 : Images ombroscopiques et temps de croûtage dans le cas du séchage de la boehmite à $F_v=1.97\%$, $T=29^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=2.5\%$ et (a) $v_g=1.66\text{ m/s}$, (b) $v_g=1.96\text{ m/s}$, (c) $v_g=2.25\text{ m/s}$, (d) $v_g=2.55\text{ m/s}$, (e) $v_g=2.85\text{ m/s}$, (f) $v_g=3.14\text{ m/s}$ et (g) $v_g=3.60\text{ m/s}$.

Les taux d'évaporation et les temps de croûtage normalisés pour la boehmite sont présentés sur les Figure 124 et Figure 125 respectivement. La correspondance des temps de croûtage est détaillée dans le Tableau 19. Les mêmes interprétations que dans le cas de la silice peuvent être tentées. Nous constatons cependant une exception pour $T=51^\circ\text{C}$ et $v_g = 1.66 \text{ m.s}^{-1}$. Ce cas, très probablement lié à un artefact expérimental, ne sera pas utilisé dans ce qui suit.

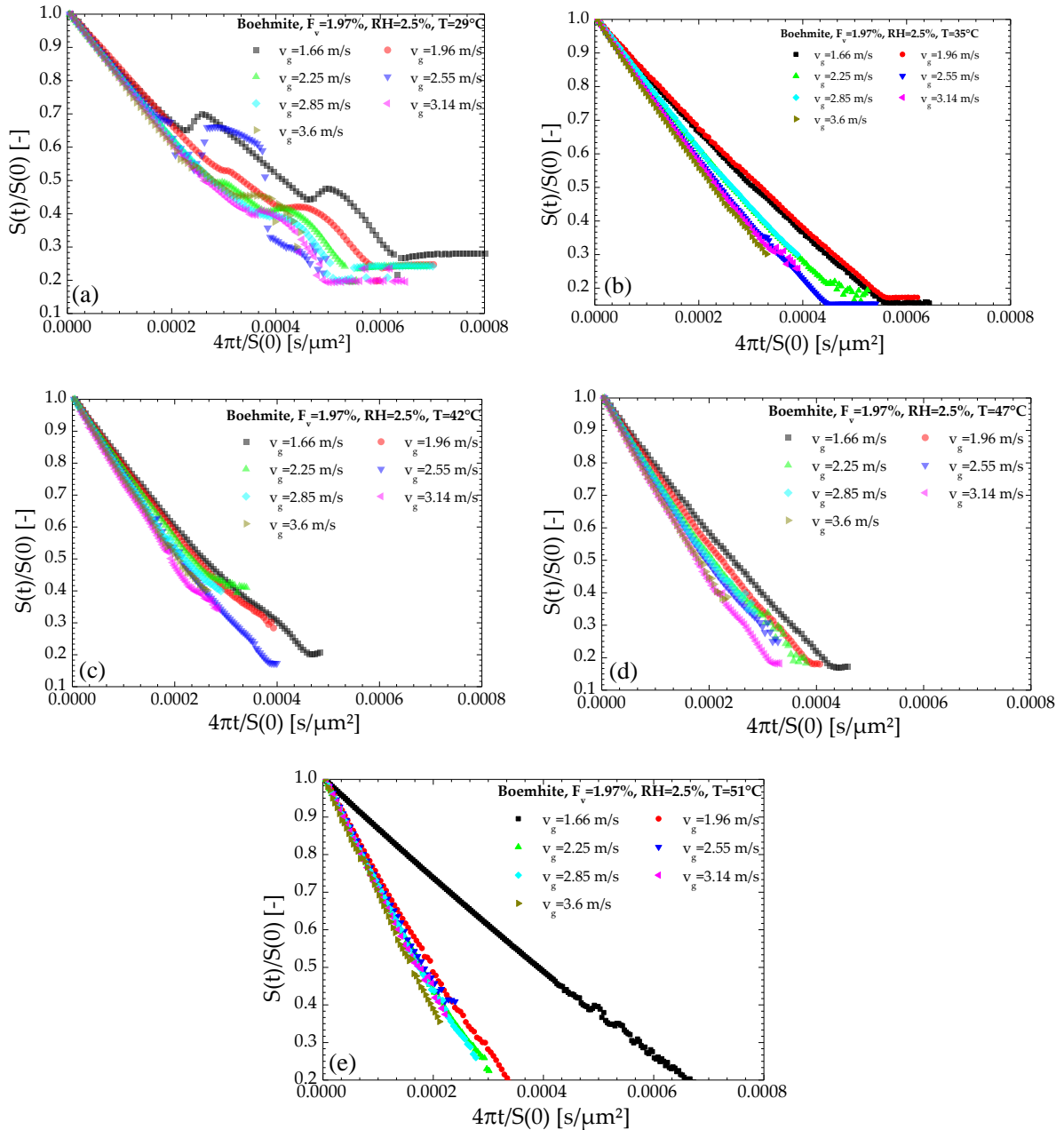


Figure 123 : Courbes d'évaporation de la boehmite pour différentes vitesses du gaz à (a) $T=29^\circ\text{C}$, (b) $T=35^\circ\text{C}$, (c) $T=42^\circ\text{C}$, (d) $T=47^\circ\text{C}$ et (e) $T=51^\circ\text{C}$.

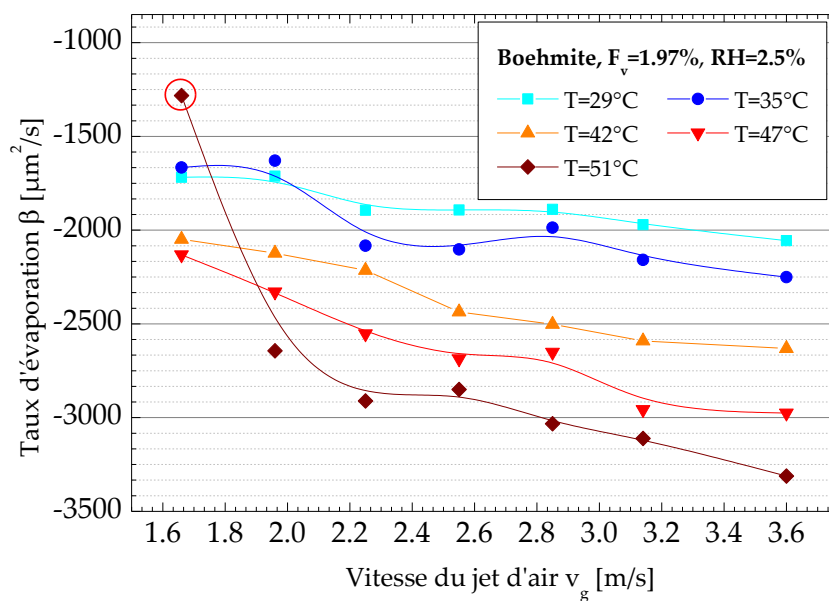


Figure 124 : Taux d'évaporation de la boehmite pour différentes vitesses d'air, une concentration volumique $F_v=1.97\%$, une humidité relative $RH=2.5\%$ et une température variant de $T=29^\circ\text{C}$ à $T=51^\circ\text{C}$.

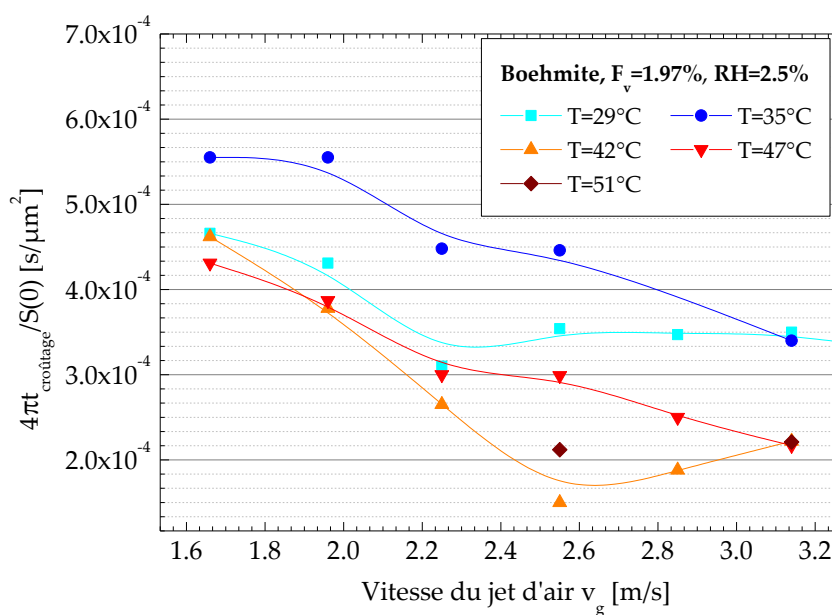


Figure 125 : Temps de croûtage normalisé de la boehmite pour différentes vitesses d'air, une concentration volumique initiale de $F_v=1.97\%$, une humidité relative $RH=2.5\%$ et une température variant de $T=29^\circ\text{C}$ à $T=51^\circ\text{C}$.

		$4\pi t_{\text{croûtage}}/S(0) (*1.10^{-4}) [s/\mu\text{m}^2]$							$t_{\text{croûtage}} [s]$						
		$v_g [m/s]$													
T [°C]		1.66	1.96	2.25	2.55	2.85	3.14	3.6	1.66	1.96	2.25	2.55	2.85	3.14	3.6
	29	4.66	4.31	3.10	3.54	3.47	3.5	3.14	67	70	70	70	60	60	45
	35	5.55	5.55	4.48	4.46	-	3.40	-	136	94	107	126	-	75	-
	42	4.62	3.78	2.65	1.50	1.88	2.22	-	87	80	57	41	46	67	-

47	4.31	3.87	3.00	2.99	2.50	2.17	-	79	80	63	62	44	53	-
51	-	-	-	2.12	-	2.21	-	-	-	-	35	-	36	-

Tableau 19 : Correspondance des temps de croûtage normalisés en temps de croûtage non normalisés pour la boehmite. Les données non remplies correspondent à des courbes d'évaporation dont nous avons un fort doute sur l'extraction du temps de croûtage.

Nous pouvons maintenant dresser un bilan sur la morphologie des grains formés. Dans le cas de la silice, et pour les expériences numérotées de 1 à 30, nous avons systématiquement la formation d'un tore ouvert et régulier. L'invagination a lieu par le haut. En revanche, pour les conditions 31 à 35, c'est-à-dire des températures et des Reynolds élevés, le grain est moins régulier, il adopte la forme d'une vésicule qui semble creuse (forme de bol), voir également les images ombroscopique de la Figure 126 (a) et (b). L'invagination semble ne se produire que par la partie haute. A l'endroit où le jet impacte la goutte, on peut se demander si la croûte formée ne devient pas très rapidement indéformable.

Dans le cas de la boehmite et pour toutes les conditions étudiées (1 à 35), il semble que le tore que l'on obtient soit toujours régulier, voir les images ombroscopique de la Figure 126 (c) et (d). Malheureusement, dans aucune de ces expériences nous ne sommes parvenus à obtenir une image du tore qui soit parfaitement alignée avec le système optique. Cependant, les analyses MEB sont claires, voir la Figure 127 (a, b), les tores ne sont pas ouverts mais croisés (non percés). Un cas unique et particulièrement extrême a été observé pour l'expérience n°3, voir les clichés MEB de la Figure 127 (c, d). Dans ce cas, le tore obtenu est non seulement croisé mais aussi totalement aplati, en forme de « chips ». Ce cas singulier nous laisse perplexe et sans explication. Dans tous les autres cas, nous pouvons avancer que la vitesse gaz accélérerait localement la solidification (et l'épaississement ?) de la croûte de façon telle que cette dernière bloquerait la poursuite de l'invagination et le perçage du tore.

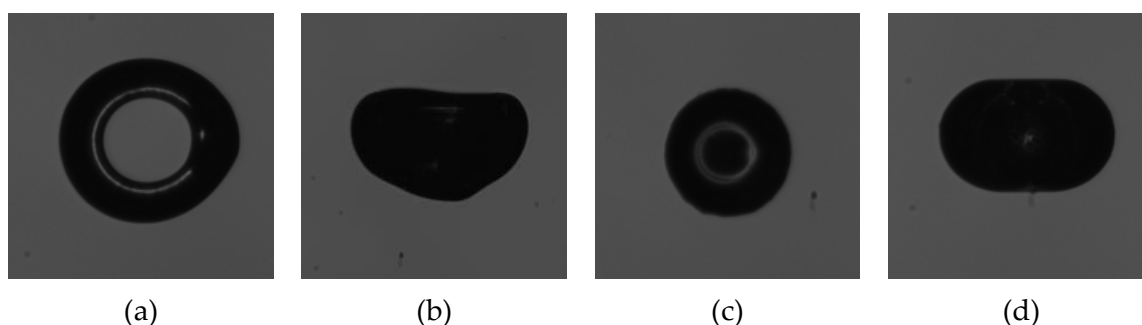


Figure 126 : Images ombroscopiques des grains formés à partir de la (a-b) silice et la (c-d) boehmite. (a) Tore ouvert et régulier (expériences n°1 à 30) ; (b) Grain en forme de noisette (demi-sphère, expériences n°31 à 35) ; (c) Tore croisé (non percé) vue de face et de côté : régulier et croisé (toutes les expériences avec la boehmite, sauf la n°3).

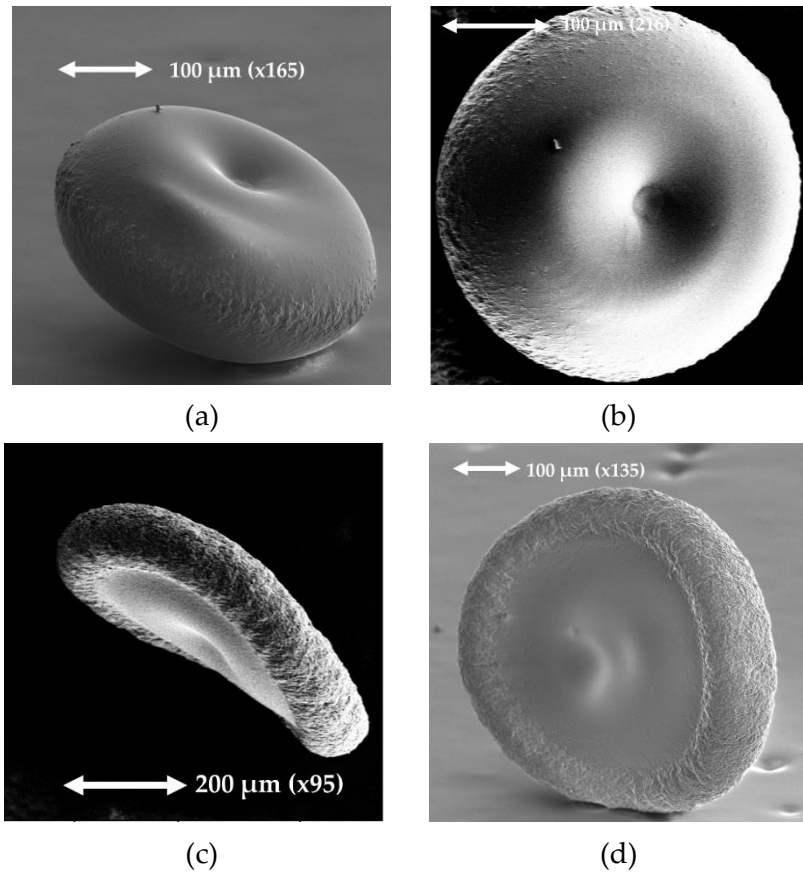


Figure 127 : Clichés MEB de grains de boehmite formés à l'issue des expériences (a, b) n°1 (cas très représentatif : idem pour les expériences n°1, 2 et 4-35) et (c, d) n° 3 (cas singulier non représentatif).

5.1.3.2 Effet de la déstabilisation de la suspension de silice

Le but ici est d'évaluer l'impact de la stabilité de la suspension initiale sur la dynamique du séchage de la goutte et la morphologie du grain formé. L'étude est réalisée à partir d'une suspension de silice Klebosol 30R50 ($D_p = 70 \pm 0.8 \text{ nm}$, $F_v = 16\%$ et $F_m = 30\%$) déstabilisée par ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4) puis de sel (NaCl). Le choix du Klebosol 30R50 est justifié par le fait que nous nous sommes inspirés des travaux de Lintingre [56] sur des suspensions de zirconium dont les particules ont un diamètre $D_p = 110 \pm 30 \text{ nm}$.

Dans tous les cas, après préparation, les suspensions sont agitées avec un agitateur magnétique pendant 2 minutes et passées au bac à ultrasons pendant 2 minutes. Ce protocole est respecté pour tous les résultats rapportés ci-dessous. Le potentiel zêta (ζ) et la granulométrie (par diffusion dynamique de la lumière) des suspensions sont mesurées sur un échantillon fortement dilué avec un appareil Horiba SZ-100. Le pH des suspensions est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Ebro PHT810. Pour la suspension mère (qualifiée de pure) de Klebosol nous avons $\zeta = -31 \pm 7.7 \text{ mV}$ et $\text{pH} = 8.5$. La valeur importante $|\zeta|$ est fréquemment évoquée pour expliquer la très grande stabilité des suspensions de Klebosol.

Nous avons commencé les études de déstabilisation en modifiant le pH des suspensions. D'après la littérature, le point isoélectrique ($\zeta \approx 0$) de la silice colloïdale est obtenu pour un pH compris entre 2 et 3 (voir le chapitre 1 et les références [37, 38]). Nous avons donc diminué le pH de ces suspensions jusqu'à obtenir un pH=2.5 puis 2.2. Pour pH=2.5, nous avons obtenu $\zeta = -0.7 \pm 1.9$ mV et $D_p = 84.4 \pm 0.4$ nm, c'est-à-dire une condition quasi isoélectrique et une légère augmentation du diamètre moyen des nanoparticules (qui peut être interprétée comme un début d'aggrégation [233]).

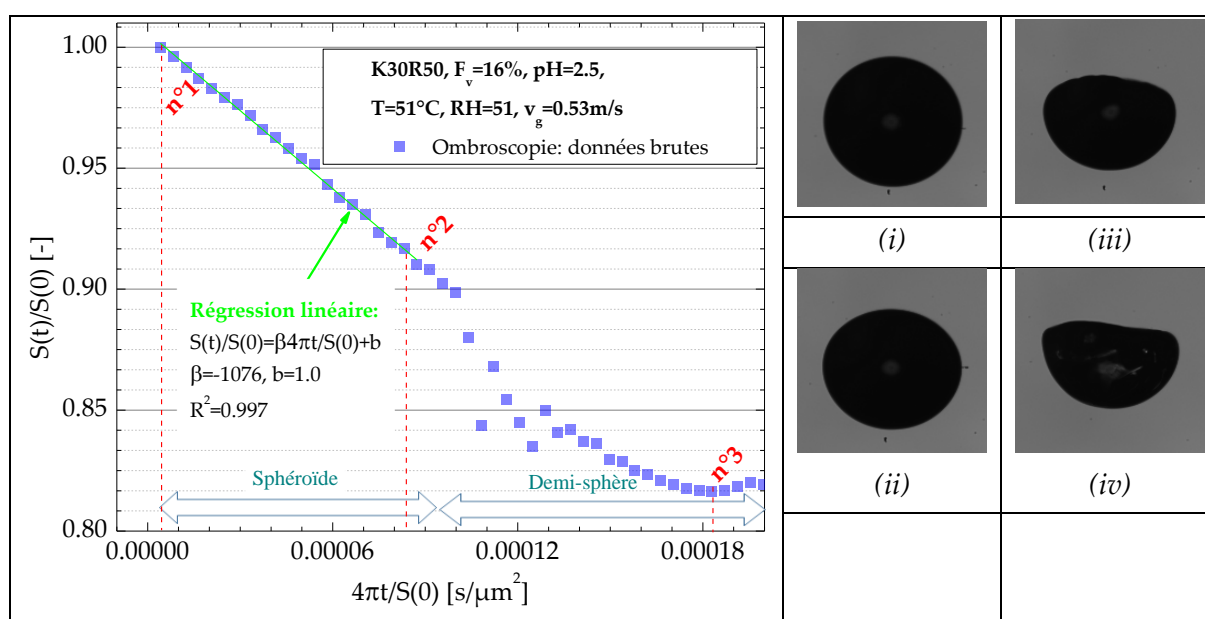


Figure 128 : Courbe d'évaporation et images ombroscopiques pour une suspension de Klebosol quasi isoélectrique (pH=2.5), avec $T=52^\circ\text{C}$, $RH=10\%$, $v_g=0.53 \text{ m/s}$, $R_{g,0}=483.5 \mu\text{m}$, $F_v=16\%$, $D_p=84.4 \pm 0.4 \text{ nm}$.

Pour pH=2.2, nous avons observé une forte remontée (en valeur absolue) du potentiel zêta à $\zeta = -29.7 \pm 7.5$ mV et un retour à la granulométrie initiale $D_p = 70.0 \pm 0.8$ nm. Nous avons bien évidemment été très surpris des différences observées entre pH=2.2 et 2.5. Cependant, une consultation de la littérature montre que les choses ne sont pas toujours simples avec la silice colloïdale et le Klebosol en particulier. Les auteurs Liu et al [38] par exemple, rapportent n'avoir pas constaté d'aggrégation pour la silice K30R50 quel que soit son pH et malgré qu'ils aient atteint de faibles potentiel zêta ($|\zeta| < 10 \text{ mV}$). Il s'agit d'un résultat différent du nôtre, mais cela accrédite l'idée que les suspensions de Klebosol peuvent être assez variables, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1. Ces auteurs avancent que pour un $\text{pH} \leq 3$ c'est la formation de liaisons hydrogène entre les nanoparticules de SiO_2 qui prendrait, en quelque sortes, le relais des forces diélectriques surfaciques pour maintenir la grande stabilité de la suspension (voir chapitre 1). Dans notre cas, nous observons encore un potentiel zêta très important pour pH=2.2 (en valeur absolue). Le fait que la littérature ne se recoupe pas toujours sur le

comportement du Klebosol à faible pH peut également être mis sur le compte de la nature industrielle de ce produit. Le laboratoire a par exemple mis en évidence que la granulométrie d'une même référence varie énormément au fil des lots et des années (la terminologie K30R50 est donc très insuffisante et grossière). De même, la littérature montre que les évolutions de leur potentiel zêta avec le titrage acide-base peut varier significativement, voir le Chapitre 1 [37, 38].

Nous allons maintenant comparer les courbes d'évaporation d'une goutte de suspension pure (pH=8.5), et de suspensions à pH=2.2 et pH=2.5. Ceci, pour les conditions expérimentales, $T=51^\circ\text{C}$, $RH=10\%$ et $v_g = 0.53 \text{ m.s}^{-1}$, qui imposent un stress de séchage important (qui doit correspondre à des vitesses de front d'évaporation de la goutte plutôt élevées). La Figure 128 présente la courbe d'évaporation et quelques images pour la suspension qui se rapprochent le plus de la condition isoélectrique (pH=2.5). Au début, la goutte est sphéroïdale (oblate) avec un rapport d'aspect de 2% et un taux d'évaporation de $\beta = -1076 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, voir la Figure 128 (i). A partir de l'abscisse $8.3.10^{-5} \text{ s}.\mu\text{m}^{-2}$, la croûte viscoélastique semble se former car la goutte perd son ellipticité, voir la Figure 128 (ii). Vers $18.10^{-5} \text{ s}.\mu\text{m}^{-2}$, on observe une invagination de la partie haute du grain, tandis que sa partie basse conserve la forme d'une calotte sphérique, voir les images Figure 128 (iii-iv). On notera que la calotte sphérique correspond au côté bas, là où le jet d'air chaud impacte la goutte. De plus, si elle est bien visible sur les clichés MEB, elle ne l'est pas sur les images ombroscopiques. Cette limite de l'ombroscopie doit être conservée à l'esprit.

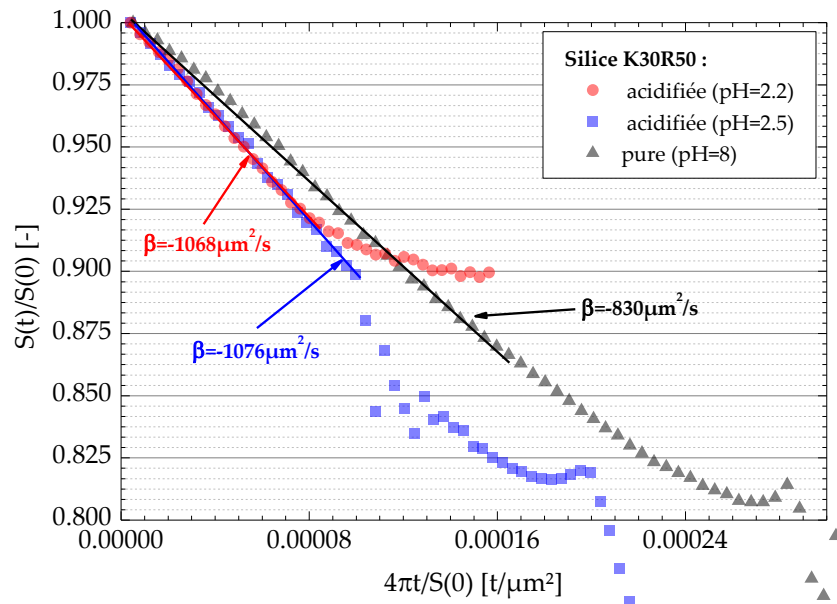


Figure 129 : Comparaison des courbes d'évaporation pour de la Silice K30R50 dans le cas d'une suspension avec un pH=2.2, pH=2.5 et une suspension pure dans les conditions suivantes : $T=51^\circ\text{C}$, $RH=10\%$, $v_g=0.53\text{m/s}$.

La Figure 129 présente les trois courbes d'évaporation obtenues. La suspension pure est celle qui donne le taux d'évaporation le plus faible (en valeur absolue). Pour les suspensions de pH=2.2 et pH=2.5, les taux d'évaporation diffèrent très peu. Concernant le temps de croûtage, il diminue clairement avec le pH. Pour la suspension pure, le temps de croûtage normalisé vaut $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ s} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (soit 51 secondes), alors que pour pH=2.5 il vaut $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (soit 41 secondes) et pour pH=2.2, $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ s} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (soit 23 secondes). La Figure 130 montre que la suspension pure et celle de pH=2.2 donnent des grains toriques, alors que pour pH=2.5 le grain a plutôt la forme d'une demi-sphère (une vésicule invaginée). La Figure 131 montre des clichés MEB du grain formé pour le cas où pH=2.5. Ce grain quasi millimétrique et qui s'est brisé pendant nos analyses semble creux avec une épaisseur de croûte de l'ordre de 100 μm . Son arrangement de surface est assez régulier. Les clichés de la Figure 132 montre un grain formé par une suspension à pH=2.5 évaporée à plus haute température $T=70^\circ\text{C}$, sans jet d'air mais une hygrométrie résiduelle RH=10%. Le grain est plutôt en forme de calotte sphérique avec une légère invagination en partie basse et une très forte invagination sur le dessus (sans perçage). Le cliché de sa surface et à travers la nano-fissure montre des arrangements surfacique et volumique très compacts. Nous constatons que ce grain est partiellement creux, voir Figure 131.

L'interprétation de ces résultats est délicate. Néanmoins, nous notons que pour une suspension proche du point isoélectrique il n'y plus de répulsions électrostatiques de longue portée entre les nanoparticules. L'agrégation est dans ce cas instantanée si elle n'est pas limitée par les temps de diffusion (modèles *Diffusion Limited Aggregation* [132, 234, 235]). De ce fait, il y a une agrégation extrêmement rapide en surface et donc la formation rapide d'une croûte rigide là où le gaz impacte la goutte. Une agrégation surfacique extrêmement rapide au détriment d'une agrégation lente et volumique peut expliquer que les grains soient creux.

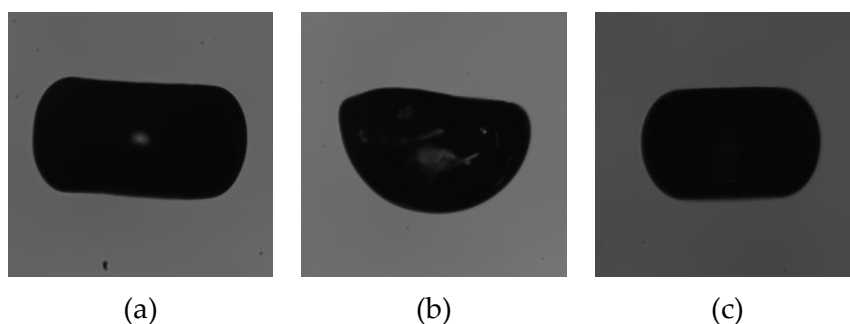


Figure 130 : Images ombroscopiques pour (a) pH=2.2 ($t=44\text{s}$), (b) pH=2.5 ($t=88\text{s}$) et la suspension (c) pure ($t=170\text{s}$).

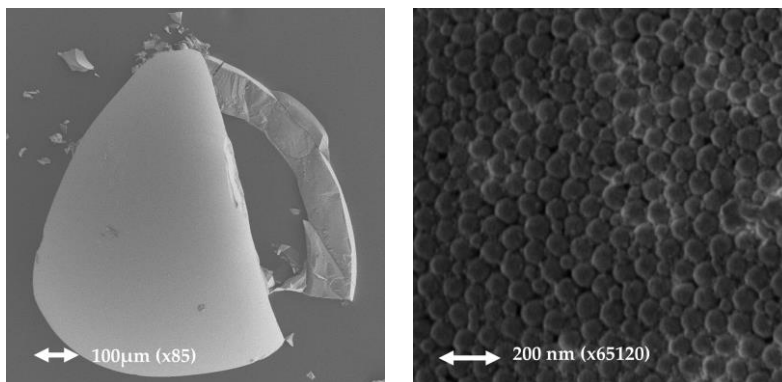


Figure 131 : Clichés MEB correspondant à la suspension de $\text{pH}=2.5$ de la Figure 129. Le grain (a) a été brisé pendant les analyses.

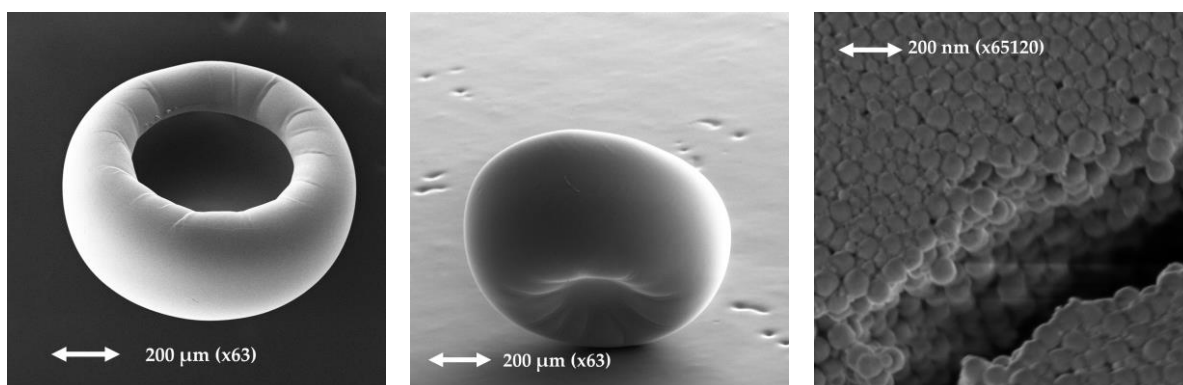


Figure 132 : Clichés MEB d'un grain formé à plus haute température $T=70^\circ\text{C}$, sans jet d'air mais une hygrométrie résiduelle $\text{RH}=10\%$, $\text{pH}=2.5$.

Nous allons maintenant faire varier les forces ioniques des suspensions. Pour cela, et en suivant Lintingre et al. [56], nous avons simplement ajouté du chlorure de sodium (pur à 99%) à une suspension de Klebosol K30R50 de $\text{pH}=2.2$. En atténuant simultanément les charges de surface et les forces électrostatiques l'agrégation doit être encore plus rapide quand nous sommes au point isoélectrique.

La Figure 133 et le Tableau 20 montrent les courbes et les taux évaporation obtenus. Force est de constater que l'ajout de sel modifie fortement les conditions de séchage. A part le résultat obtenu pour la concentration de 0.005 mol/L (certainement un artefact), plus la concentration en sel ajoutée augmente et plus le taux d'évaporation diminue en valeur absolue. Comme interprétation possible, nous pouvons avancer que plus la concentration en sel augmente et plus les agrégats se forment rapidement. Nous notons que la taille de ces agrégats devrait aussi augmenter plus rapidement avec la concentration en sel, mais nous n'avons pas constaté un changement de diamètre après les 2 minutes nécessaires pour la préparation de la suspension, voir le Tableau 20. Ces données sont difficiles à interpréter. Contre toute attente, l'ajout de sel dans la suspension de silice K30R50 ne semble pas avoir d'influence aux temps courts sur

l'agrégation des nanoparticules. Pour toutes les concentrations testées, la forme des grains formés était torique, voir la Figure 134.

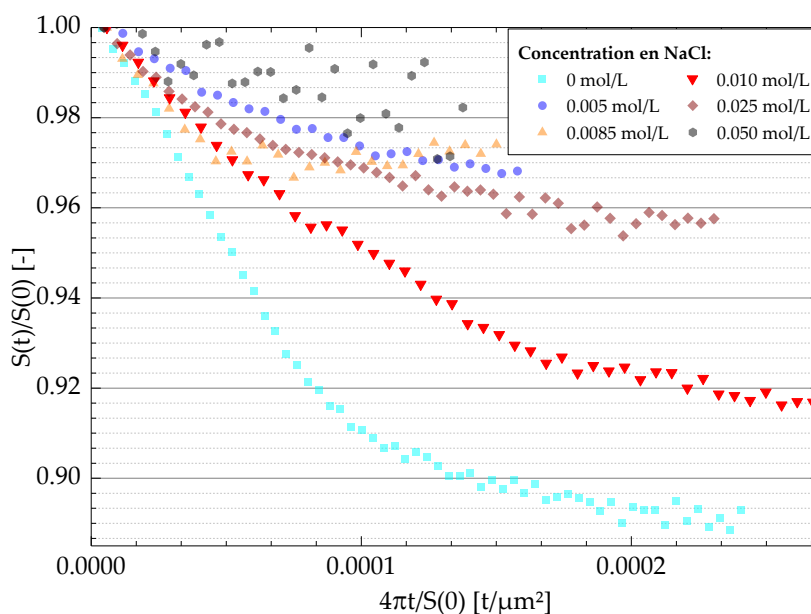
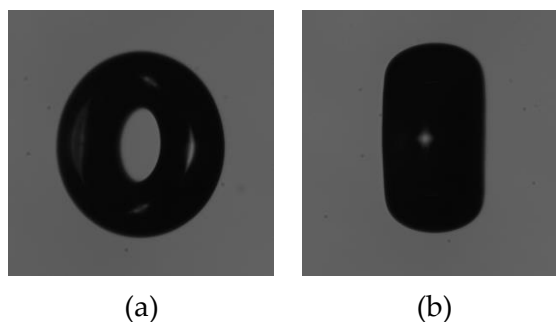


Figure 133 : Courbes d'évaporation de la silice K30R50 avec $F_v=16\%$, $pH=2.2$, $T=51^\circ C$, $RH=10\%$ et $v_g=0.53 m/s$ pour différentes quantités de NaCl ajouté.

Concentration en NaCl [mol/L]	Taux d'évaporation [$\mu m^2/s$]	Temps de croûtage normalisé [$s/\mu m^2$]	Temps de croûtage [s]	Diamètre moyen (DLS) [μm]	Potentiel zêta [mV]
0	-1063	$7.6 \cdot 10^{-5}$	19	70 ± 0.8	-29.7 ± 7.5
0.005	-297	$8.8 \cdot 10^{-5}$	15	69.1 ± 1.4	-35.5 ± 3.1
0.0085	-701	$4.6 \cdot 10^{-5}$	8	69.6 ± 1.1	-24.2 ± 4.7
0.01	-639	$1.7 \cdot 10^{-4}$	29	68.9 ± 0.7	-30.9 ± 5.1
0.025	-520	$9.1 \cdot 10^{-5}$	19	68.8 ± 1.0	-30.3 ± 5.2
0.05	-	-	-	67.8 ± 0.8	-31.8 ± 2.5

Tableau 20 : Récapitulatif des données obtenues pour les suspensions chargées en NaCl. A noter que pour la concentration en NaCl de 0.05 mol/L nous n'avons pas pu extraire les données de séchage.



(a)

(b)

Figure 134 : Images ombroscopiques du grain formé par séchage d'une suspension de K30R50 avec $F_v=16\%$, $pH=2.2$, $T=51\%$, $RH=10\%$, $v_g=0.53\text{m/s}$ et une concentration en NaCl de (a) 0.005 mol/L (vue inclinée) et (b) 0.050 (vue de côté).

5.2 Estimations des paramètres nécessaires au modèle de séchage

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, qui présente le modèle de séchage numérique, trois coefficients doivent être estimés à l'aide de nos données expérimentales. Le premier, noté α_{gs} , est directement lié au coefficient de transfert liquide-gaz. Il intervient comme coefficient d'une corrélation du nombre de Sherwood pour le calcul du transfert de masse d'une goutte de fluide pur ou complexe (activité égale à 1) en évaporation dans un écoulement fluide. Rappelons que cette corrélation a été introduite, à l'origine, pour une sphère solide dans un écoulement fluide. Ce coefficient joue sur la force motrice de l'évaporation. Ainsi, il dépend de la température, de l'humidité relative et de la vitesse de l'air puisque ce sont ces paramètres qui influencent la cinétique du séchage. Les propriétés de la suspension ne sont pas utilisées pour estimer ce paramètre. Le deuxième, le taux de déformation α_{def} , permet de différencier la morphologie finale du grain, qu'il soit en forme de sphère, de tore ouvert, ou avec géométrie intermédiaire. Ce taux de déformation est à l'origine du taux d'entrée de gaz dans la particule après le croûtage. Le troisième est le taux de croûtage (ou seuil), noté C_c . Il correspond à une fraction volumique pour laquelle une croûte commence à se former à la surface de la sphère. Dans un premier temps, nous supposons qu'il dépend uniquement de la suspension (et pas des conditions environnementales). Nous estimerons donc un seuil de croûtage pour la silice et un seuil de croûtage pour la boehmite.

5.2.1 Détermination du taux de transfert liquide-gaz

Pour déterminer le facteur α_{gs} , nous utilisons les données de l'eau (voir le résumé des expériences conduites dans le Tableau 17). En effet, le coefficient d'activité de l'eau valant 1, il suffit de prendre une concentration volumique en nanoparticules proche de 0 (nous prenons $F_v = 1.10^{-10}\%$ pour des raisons numériques). Pour toutes les conditions d'évaporation de l'eau présentées dans la partie 5.1.3 (voir la Figure 162 et la Figure 163 dans l'annexe 3), nous avons utilisé le modèle de séchage pour simuler les courbes d'évaporation pour α_{gs} variant de 0.5 à 2 (des tests préliminaires ont permis de déterminer la gamme optimale). La Figure 135 (a) montre les courbes d'évaporation correspondantes pour $T=29^\circ\text{C}$, $RH=2.5\%$ et $v_g = 1.66\text{ m.s}^{-1}$. Nous pouvons extraire de celles-ci les taux d'évaporation et voir comment ceux-ci varient avec α_{gs} , voir la Figure 135 (b). Il ressort que $|\beta|$ augmente significativement avec α_{gs} . A noter que

dans cette figure et quand cela est nécessaire pour les calculs d'inversion ultérieurs, les taux d'évaporation sont interpolés linéairement.

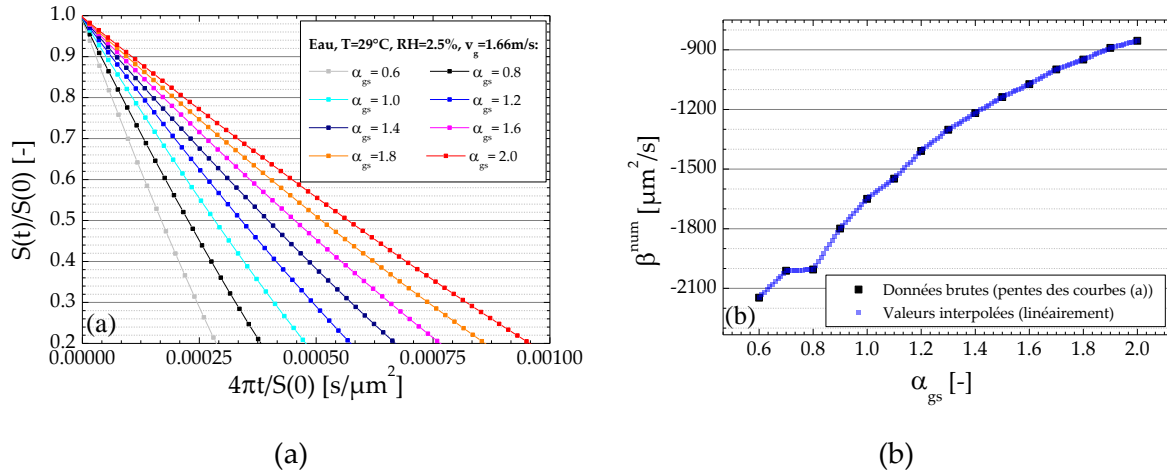


Figure 135 : Evolution du taux d'évaporation avec le coefficient de transfert liquide-gaz. (a) courbes d'évaporation de l'eau pour différentes valeurs du coefficient de transfert liquide-gaz et (b) évolution correspondante du taux d'évaporation. Conditions simulées : $T=29^\circ\text{C}$, $\text{RH}=2.5\%$ et $v_g=1.66 \text{ m/s}$.

Pour estimer la valeur optimale du coefficient α_{gs} , il est nécessaire d'utiliser toutes les expériences pour lesquelles nous faisons varier la cinétique du séchage. Pour chaque condition, nous calculons un estimateur (que nous appellerons par la suite « résidu ») défini par :

$$\varepsilon(\alpha_{gs}) = \frac{|\beta^{\text{num}}(\alpha_{gs}) - \beta^{\text{exp}}|}{|\beta^{\text{num}}(\alpha_{gs}) + \beta^{\text{exp}}|} \quad (174)$$

où, bien évidemment, β^{exp} est le taux d'évaporation expérimental et β^{num} le taux d'évaporation obtenu numériquement pour les mêmes conditions mais à différentes valeurs de α_{gs} . Pour chaque condition de température, hygrométrie, vitesse gaz, ... testée expérimentalement et simulée, la valeur optimale de α_{gs} est celle qui minimise le résidu. La Figure 136 montre l'évolution de ces estimations pour les expériences et conditions n°1 à 35. Si l'on retire l'expérience n°21 qui présente un taux d'évaporation anormalement bas par rapport aux autres données de l'eau à 42°C , nous obtenons globalement $\alpha_{gs} = 0.945 \pm 0.16$. La Figure 137 présente les taux d'évaporation expérimentaux en fonction des taux d'évaporation théoriques pour la valeur α_{gs} déterminée précédemment. Les résultats numériques et expérimentaux sont en bon accord. Selon nous, les différences entre les points expérimentaux et la courbe $y=x$ proviennent des incertitudes expérimentales qui peuvent être comprises entre 10% et 20% (voir partie 5.1.3.1).

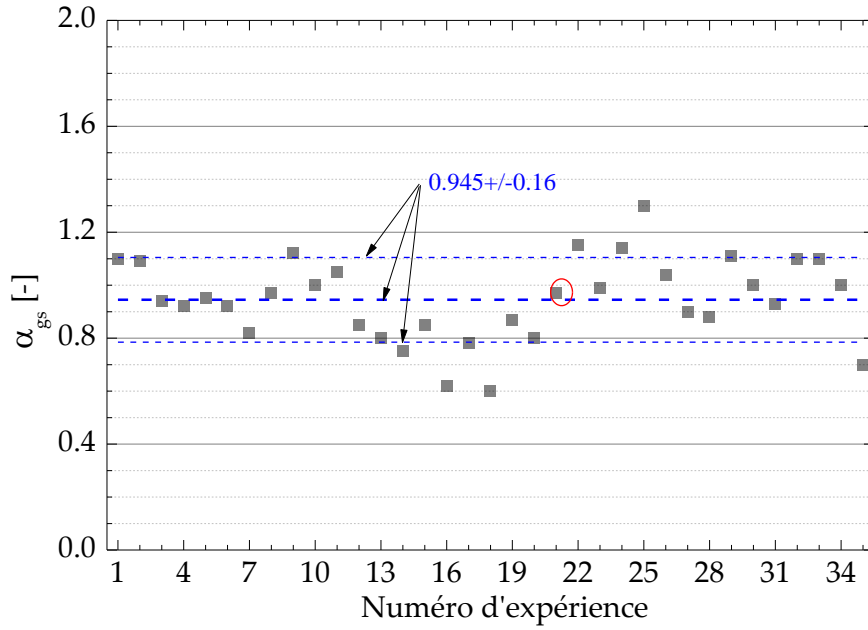


Figure 136 : Valeurs optimales obtenues pour α_{gs} à partir des 35 expériences réalisées sur l'eau (conditions expérimentales résumées dans le Tableau 17).

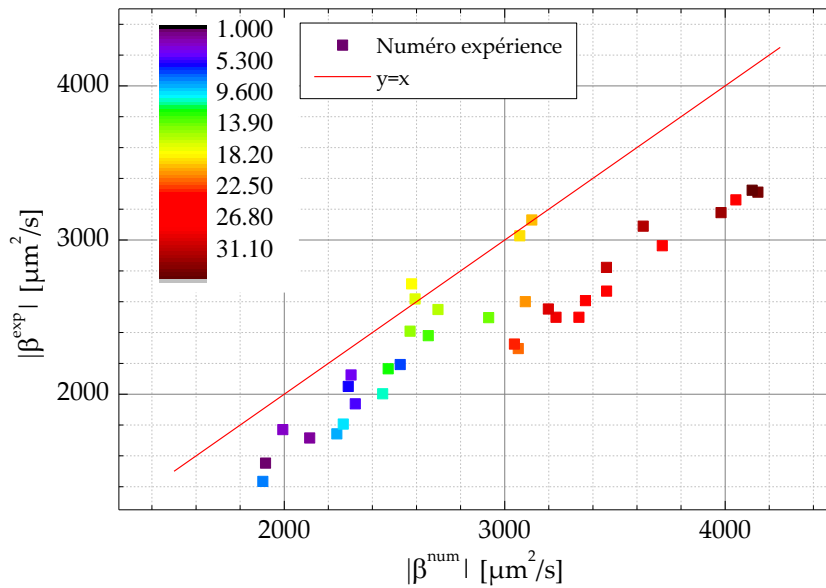


Figure 137 : Taux d'évaporation expérimentaux en fonction des taux d'évaporation théoriques pour les expériences menées sur l'eau avec le coefficient $\alpha_{gs}=0.945$.

5.2.2 Détermination du taux de déformation

Notre méthode d'estimation de la valeur optimale de ce facteur repose sur une comparaison des données expérimentales (courbes d'évaporation et morphologie des grains obtenus) à celles prédites par le modèle de séchage, pour les mêmes conditions d'évaporation (température, hygrométrie, concentration initiale en solides, ...). Nous faisons donc varier de manière itérative la valeur de ce paramètre dans notre code d'évaporation.

Le cas du facteur α_{def} est à la fois le plus facile et le plus problématique. La Figure 138 compare pour la silice la morphologie d'un (a) grain expérimental observé par microscopie électronique à balayage et (b) la morphologie finale obtenue avec notre modèle de séchage pour $\alpha_{\text{def}} = 1$. La comparaison est concluante, néanmoins comme le modèle n'est pas capable de prédire par lui-même la morphologie finale du grain, pour les expériences sur la silice n°1 à 30, où nous formons un tore ouvert, nous prendrons $\alpha_{\text{def}} = 1$. Pour les expériences sur la silice n°31 à 35, nous prendrons $\alpha_{\text{def}} = 0.5$ car c'est avec cette valeur que les formes obtenues (vésicule) s'accordent le plus. La Figure 139 compare (a) l'image MEB du grain final de boehmite de l'expérience n°1 et (b) la morphologie finale obtenue avec le modèle numérique lorsque α_{def} varie de 0.1 à 0.5. Le modèle prédit l'ouverture du tore pour $\alpha_{\text{def}} = 0.5$, ce que l'on n'observe pas expérimentalement. De fait, la morphologie obtenue pour $\alpha_{\text{def}} = 0.4$ semble la plus convaincante, c'est donc cette valeur que nous utiliserons par la suite pour ces conditions.

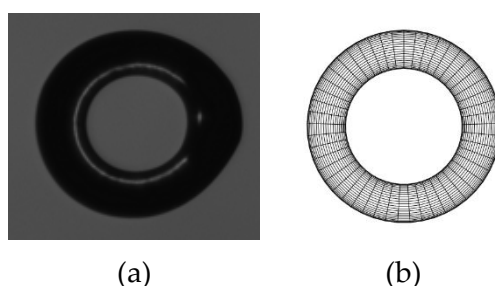


Figure 138 : Comparaison entre la morphologie du grain final de silice obtenu (a) expérimentalement (expérience n°1, image MEB) et (b) simulé pour les mêmes conditions expérimentales avec $\alpha_{\text{def}}=1$.

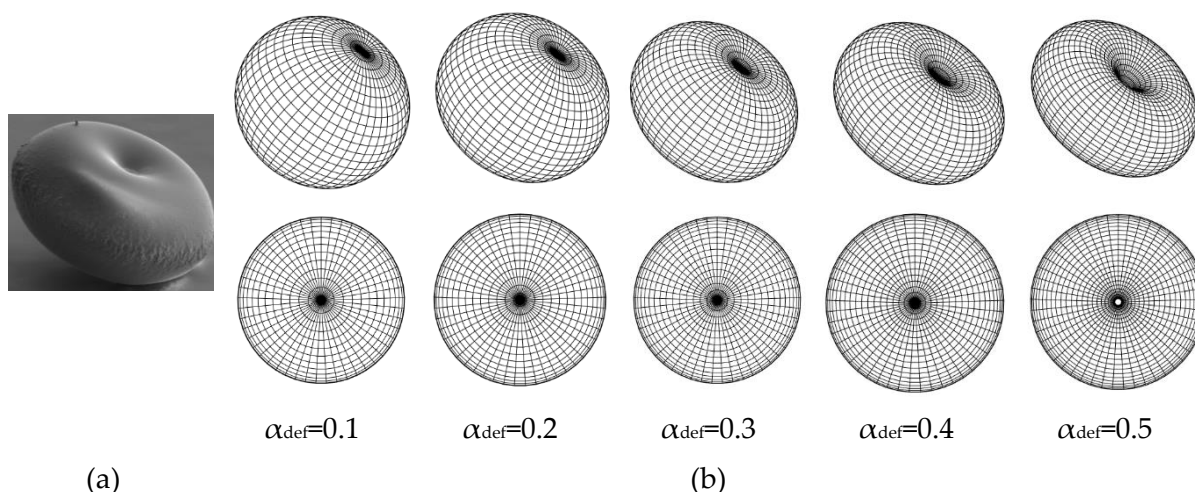


Figure 139 : Comparaison entre la morphologie du grain final de boehmite obtenu (a) expérimentalement (expérience n°1, image MEB) et (b) simulé pour les mêmes conditions expérimentales avec (b) $\alpha_{\text{def}}=0.1$, $\alpha_{\text{def}}=0.2$, $\alpha_{\text{def}}=0.3$, $\alpha_{\text{def}}=0.4$, $\alpha_{\text{def}}=0.5$.

Sur la Figure 140, nous avons représenté les courbes d'évaporation simulées pour de la silice dans des conditions similaires ($F_v = 1.66 \text{ m.s}^{-1}$, $T=29^\circ\text{C}$, $RH=2.5\%$, $v_g = 1.66 \text{ m.s}^{-1}$, $\alpha_{gs} = 0.945$, $C_c = 0.2$) et pour trois valeurs du coefficient de déformation $\alpha_{def} = 0, 0.5$ et 1 . Nous remarquons que plus α_{def} est proche de 1 et plus la transition entre les deux régimes d'évaporation est longue. Les temps de formation de la croûte restent cependant identiques.

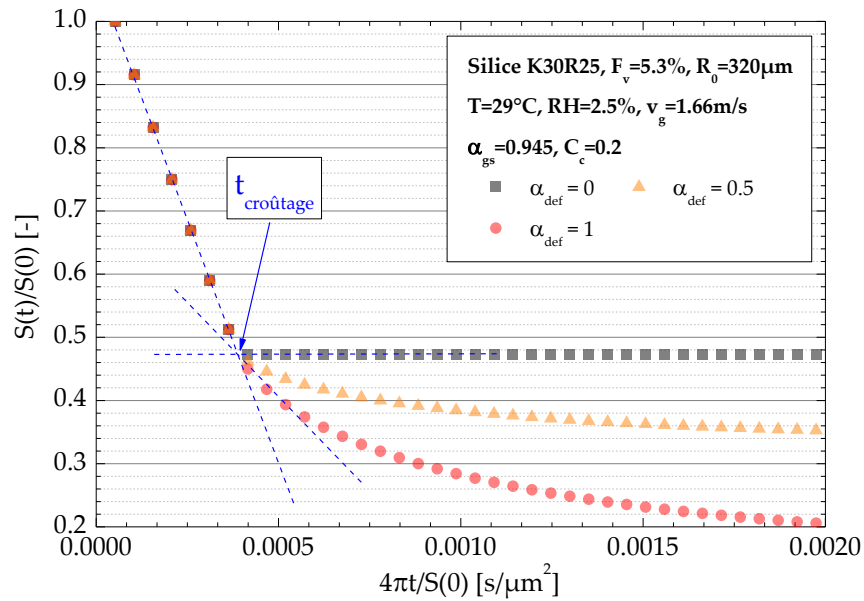


Figure 140 : Courbes d'évaporation simulées pour la silice K30R25 avec $F_v=5.3\%$, $R_0=320\mu\text{m}$, $T=29^\circ\text{C}$, $RH=2.5\%$ et $v_g=1.66 \text{ m/s}$, $\alpha_{gs}=0.945$ et $C_c=0.2$ et pour $\alpha_{def}=0$ ou 1 .

5.2.3 Détermination du taux de croûtage des suspensions

La Figure 141 présente des courbes d'évaporation simulées pour la silice, dans les mêmes conditions que précédemment mais avec des taux de croûtage C_c qui varient de 0.01 à 0.30 . Nous remarquons que, de manière attendue, le temps de croûtage augmente avec le taux de croûtage imposé. Pour des valeurs très faibles de ce seuil, $C_c < 0.05$, une croûte se forme instantanément à la surface quand la concentration initiale est de $F_v = 5.3\%$.

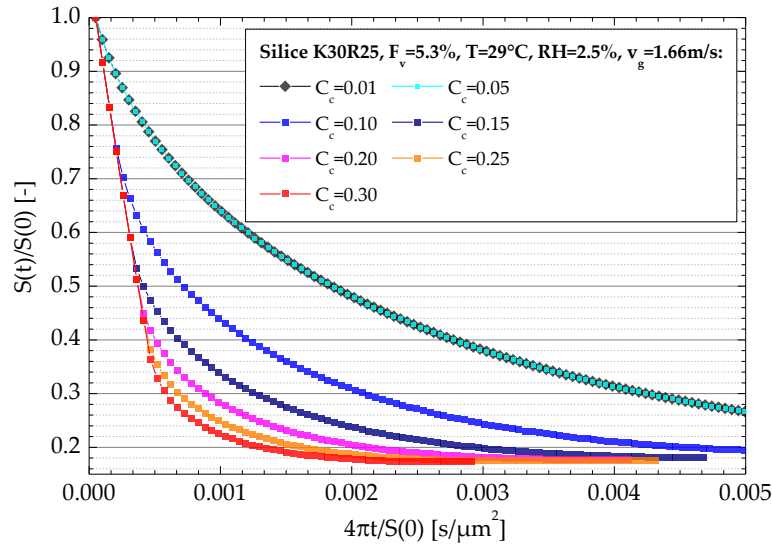


Figure 141 : Simulation numérique de l'effet de l'augmentation du taux de croûtage sur les courbes d'évaporation.

Maintenant que nous avons une estimation des coefficients de déformation et du taux de transfert liquide-gaz, nous pouvons évaluer le taux de croûtage C_c . Comme précédemment, pour déterminer la valeur optimale de ce paramètre nous avons calculé le résidu correspondant en faisant varier la valeur C_c dans le modèle entre 0.01 à 0.30 et ceci pour chaque condition expérimentale. A ce stade, nous devons faire un petit retour en arrière, et plus précisément sur la courbe représentée sur la Figure 140. Ce graphique montre que le temps de croûtage est le même quel que soit la déformation finale du grain. Cependant, si nous comparons la courbe numérique et expérimentale, il est évident qu'il faut connaître le taux de déformation correspondant à l'expérience pour être sûr de comparer l'influence des bons paramètres. Après plusieurs tests avec notre algorithme, nous avons opté pour le calcul du résidu sur l'ensemble de la courbe d'évaporation. Nous n'avons pas constaté d'influence sur le poids des données caractéristiques du premier régime d'évaporation (voir Figure 111) par rapport à celui du second régime (là où l'effet de croûtage est marqué). La Figure 142 présente les finaux résultats obtenus pour la silice. Comme attendu, le taux de croûtage ne semble pas dépendre des conditions environnementales. Sa valeur, $C_c = 0.123 \pm 0.023$, est en revanche assez faible par rapport à ce qui est observé pour le séchage des gels à l'échelle macroscopique. A noter que les points expérimentaux en rouge ont été rejetés pour ce calcul. Ces points sont ceux pour lesquels il nous a été impossible d'identifier clairement le régime de croûtage. Ce problème est illustré par la Figure 143 qui montre les courbes d'évaporation d'un cas (a) pris en compte pour la détermination du taux de croûtage (expérience 16) et (b) non pris en compte (expérience 22). Dans le cas (a) où le résidu minimum est obtenu pour $C_c = 0.13$, expérience et simulation concordent bien. En revanche, pour le cas (b), la courbe expérimentale ne présente

pas véritablement de régime de transition. Ce qui rend très hasardeux l'estimation du seuil de croûtage. Nous trouvons dans ce cas $C_c = 0.11$, une valeur qui semble peu différente de l'estimation précédente mais les courbes d'évaporation expérimentale et modélisées ne concordent clairement pas pour cette valeur. Les raisons semblent identiques pour tous les points que nous avons rejeté pour le calcul du C_c moyen.

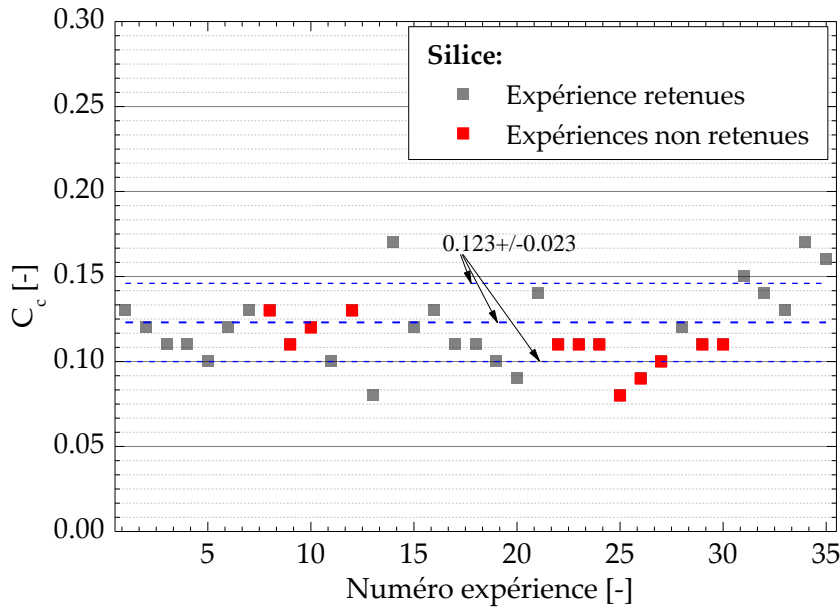


Figure 142 : Valeurs des seuils de croûtage C_c estimés pour la silice à partir des 35 expériences (conditions expérimentales résumées dans le Tableau 17). Les données en rouge ne sont pas conservées pour le calcul du seuil moyen.

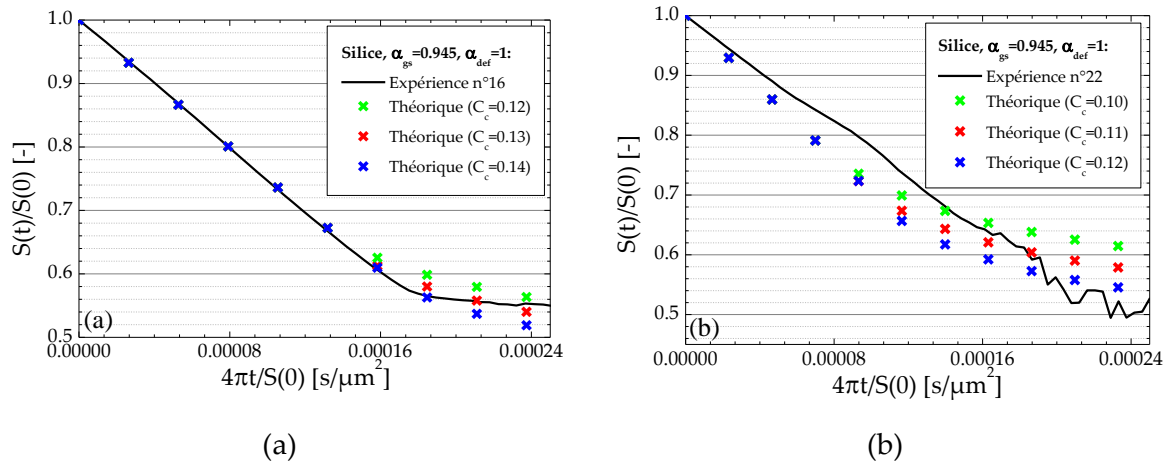


Figure 143 : Courbes d'évaporation pour la silice K30R25 : expérience versus simulations pour différentes valeurs du seuil de croûtage. (a) Expérience n°16 prise en compte et (b) Expérience n°22 non prise en compte pour le calcul du seuil moyen.

Malgré la non sphéricité des gouttes et à fortiori des grains, nous avons tenté d'inverser les diagrammes arc-en-ciel pour évaluer la pertinence de ce seuil de croûtage. La méthode de

minimisation de Levenberg-Marquardt n'ayant pas fonctionné sur les données expérimentales, nous avons implémenté une méthode de minimisation itérative classique. Pour ce faire, les calculs d'inversion étant très longs, voici les lois de discrétisation des paramètres de la loi paramétrique utilisée :

$$\begin{aligned}
 (i) \quad m_{c,i} &= m_{F_v(0)} + (i-1) \left(m_{F_{\text{seuil}}} - m_{F_v(0)} \right) / (N_{m_c} - 1), \text{ avec } i = 1, 2, \dots, N_{m_c} \\
 (ii) \quad m_{b,j(i)} &= m_{F_v(0)} + (j-1) \left(m_{F_{\text{seuil}}} - m_{F_v(0)} \right) / (N_{m_b} - 1), \text{ avec } j(i) = i, \dots, N_{m_b} \\
 (iii) \quad c_{r,k} &= b \left(1/3 + 2c_{r,k-1}/3 \right), \text{ avec } c_{r,1} = 0 \text{ et } k = 2, \dots, N_{c_r} \\
 (iv) \quad w_{r,\ell} &= w_{r,1} q^{N_{w_r}} \text{ avec } q = \left(\max\{w_r\} / \min\{w_r\} \right)^{1/N_{w_r}} \text{ et } \ell = 1, \dots, N_{w_r}
 \end{aligned} \tag{175}$$

Pour l'indice au cœur de la particule nous avons donc utilisé une (i) relation linéaire, voir l'équation (175), où N_{m_c} est le nombre d'indices possibles, $m_{F_v(0)}$ l'indice de la suspension initiale (au temps $t=0s$), $m_{F_{\text{seuil}}}$ l'indice d'une particule qui aurait complètement croulée avec un seuil de croûtage F_{seuil} ; (ii) idem pour l'indice externe (manteau) de la goutte ; (iii) une suite fractionnaire pour la position du gradient maximal (qui, *a priori*, doit se trouver plutôt en proche paroi), avec b le rayon principal estimé dans le plan horizontal et (iv) une suite géométrique pour la pente du gradient (qui est susceptible de varier sur plusieurs ordres de grandeur). A titre indicatif, les calculs de la Figure 145 ont nécessité 1200 heures CPU pour les 1 260 000 diagrammes qui correspondent à $N_{m_c} = 22$, $N_{m_b} = 28$, $N_{w_r} = 16$, $N_{c_r} = 12$. Après quelques tests nous avons également posé $\min\{w_r\} = 0.1$ et $\max\{w_r\} = 10000$. De même, la limite du seuil de croûtage a été prise égale à $F_{\text{seuil}} = 0.31$ de façon à laisser plus de liberté à la méthode inverse. La Figure 144 montre (a) les points (en rouge) de la courbe d'évaporation qui ont été inversés ainsi que les variations des paramètres (b) c_r et (c) w_r . La Figure 144 (d) et la Figure 144 (e) montrent que la forme et l'inclinaison de la goutte varient au cours du temps, ce qui est problématique pour notre modèle d'inversion basé sur une modèle de sphère stratifiée « parfaite ».

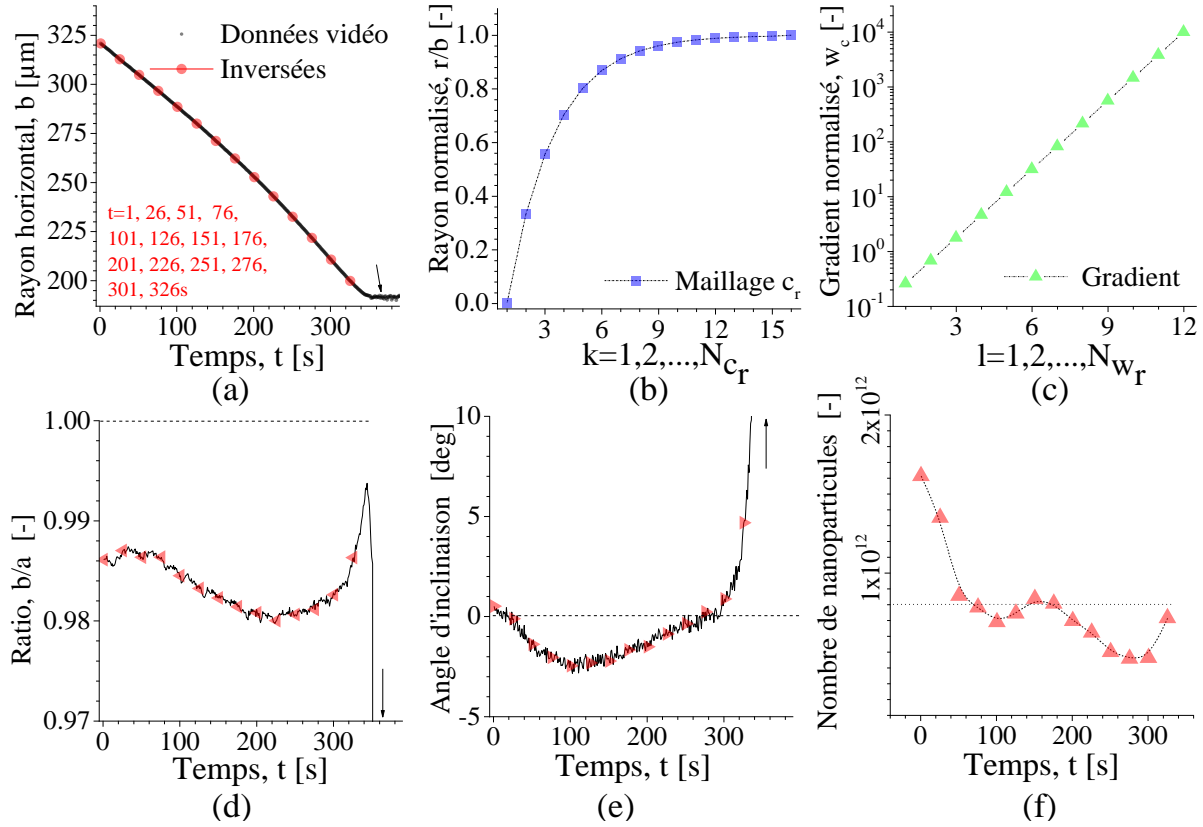


Figure 144 : (a) Courbe d'évaporation estimée par ombroscopie pour une goutte de suspension de silice de $F_0=5.3\%$, pour $T=29^\circ\text{C}$, $v_g=0$ m/s, $RH=60\%$. Les points en rouge indiquent les temps de séchage pour lesquels les inversions ont été réalisées. Maillages utilisés pour la (b) position et le (c) taux du gradient de la loi paramétrique. (d) Rapport d'aspect et (e) angle d'inclinaison de la goutte/grain au cours du temps (ombroscopie). (f) Estimation par inversion des diagrammes arc-en-ciel du nombre de nanoparticules contenues dans la goutte.

La Figure 145 montre le résultat de l'inversion pour (a) le profil radial d'indice de la goutte et (b) sa concentration volumique en nanoparticules. Notons que pour retrouver les profils de concentration à partir des profils d'indice reconstruits nous avons utilisé la relation réciproque de Maxwell-Garnett :

$$F_v = \frac{(m_{\text{eff}}^2 - m_s^2)(m_p^2 + 2m_s^2)}{2(m_p^2 - m_s^2)(m_s^2 + m_{\text{eff}}^2)} \quad (176)$$

L'évolution des courbes est assez complexe. On notera que la méthode inverse ne semble pas respecter la conservation du nombre de nanoparticules N_p au sein de la goutte, voir à ce propos la Figure 144 (f), avec :

$$N_p = \sum_1^n \frac{C_v(r)V(r)}{v_p} \quad (177)$$

Ceci est bien évidemment problématique et certainement lié à la non sphéricité de la goutte. Néanmoins, les tendances obtenues sont assez physiques et compatibles, dans une certaine mesure, avec les prédictions du modèle de séchage. Aux temps courts, le gradient de

concentration semble être maximum près de la surface alors que la concentration au cœur de la goutte évolue continuellement mais lentement. A noter qu'à $t=1s$, la goutte vient d'être injectée dans le piège, elle est donc encore « très » instable, d'où des gradients très surestimés. Aux temps intermédiaires, le profil semble s'homogénéiser tout en restant bien en dessous du seuil de croûtage. Aux temps longs, les gradients semblent réapparaître mais il s'agit très certainement d'un artefact dû à la transition de la forme sphéroïdale à toroïdale. Il est difficile de conclure sur le seuil de croûtage, néanmoins, il nous semble que ces mesures indiquent qu'il serait plus proche des 12% obtenus par analyse des images ombroscopiques et le code d'évaporation, que des 30% rapportés dans la littérature à l'échelle macroscopique. Les résultats de ces inversions sont un peu décevants mais il faut comprendre qu'ici nous cumulonons un nombre trop important d'inconnues et problèmes : gradients internes, non sphéricité et surtout une inclinaison variable de la goutte dans le piège acoustique.

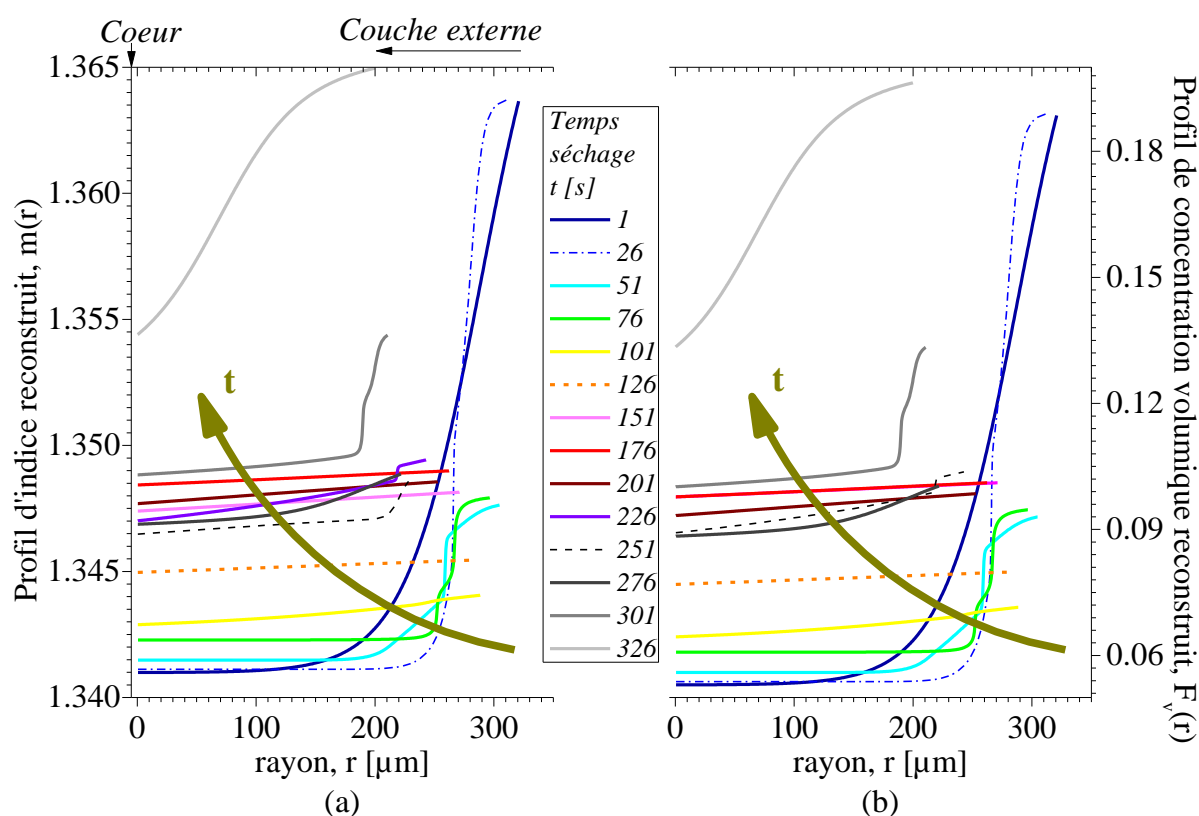


Figure 145 : Profils radiaux reconstruits par inversion des diagrammes arc-en-ciel de la goutte en évaporation de la Figure 144: (a) indice de réfraction et (b) concentration volumique en nanoparticules

Pour la boehmite, le taux de croûtage déterminé pour chaque expérience comparée au modèle de séchage est représenté sur la Figure 146. Comme pour la silice, les données en rouge ne sont pas conservées. La moyenne pour le seuil de croûtage est de $C_c = 0.123 \pm 0.041$. De manière assez surprenante, la valeur moyenne est identique à celle obtenue pour la silice. En revanche,

l'écart-type associé est deux fois plus élevé, ce qui pourrait provenir d'une transition généralement moins franche entre les régimes et donc plus difficile à estimer.

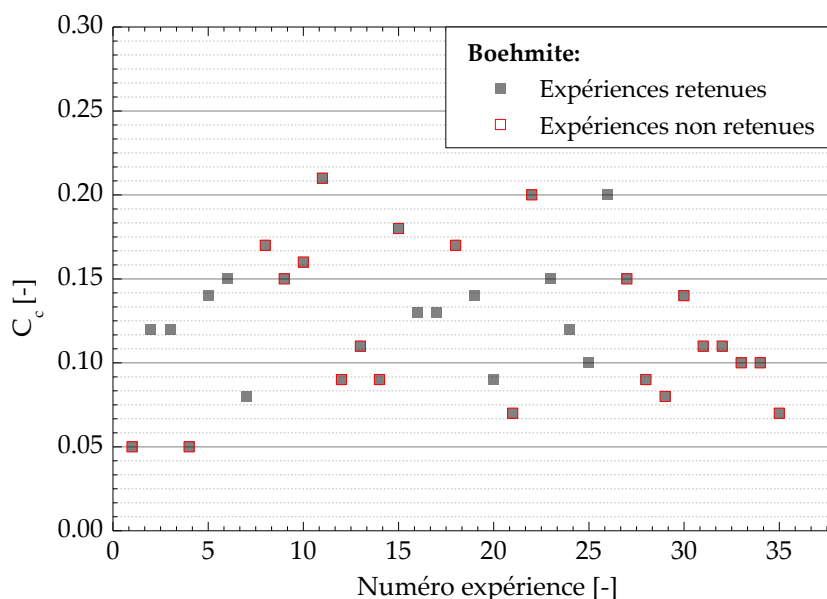


Figure 146 : Valeurs des seuils de croûtage C_c estimés pour la boehmite à partir des 35 expériences (conditions expérimentales résumées dans le Tableau 17). Les données en rouge ne sont pas conservées pour le calcul du seuil moyen.

Comme dans le cas de la silice, la Figure 147 (a) présente un cas pris en compte pour la détermination du taux de croûtage (expérience n°7) et (b) un cas non pris en compte (expérience n°13). Dans le cas (a), le minimum des résidus est obtenu pour $C_c = 0.08$ avec une zone de transition très claire. Pour le cas (b) le changement de régime est très peu marqué et le seuil estimé $C_c = 0.11$ ne donne pas un bon accord expérience/simulation. Tous les points rouges de la Figure 146 posent le même problème (mais, contrairement à la silice, ils sont ici majoritaires).

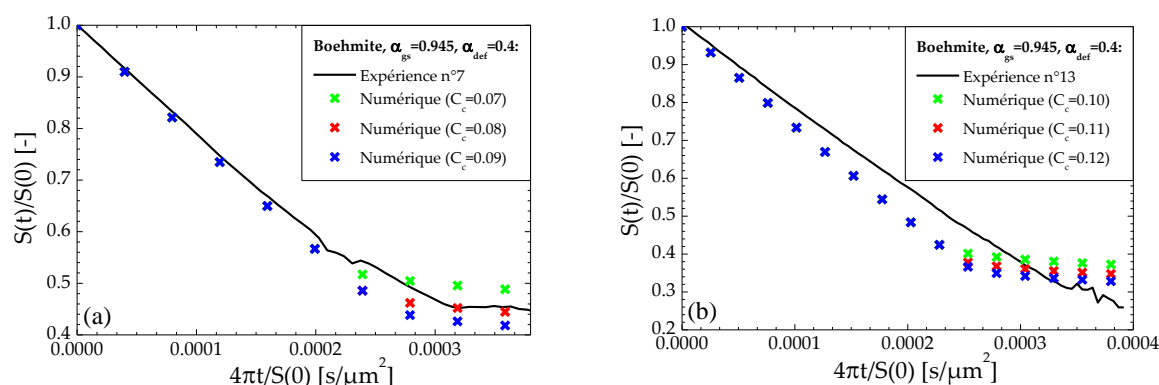


Figure 147 : Courbes d'évaporation pour la silice K30R25 : expérience versus simulations pour différentes valeurs du taux de croûtage. Deux cas types : (a) changement de régime clairement visible et bon accord expérience/simulation ; (b) changement de régime difficilement identifiable et piètre accord expérience/simulation.

5.3 Exemples de prédictions du modèle de séchage

5.3.1 Taux d'évaporation

Maintenant que nous connaissons le taux de transfert liquide-gaz α_{gs} , nous pouvons comparer les taux d'évaporation prédis par le modèle à ceux de l'expérience dans le cas des suspensions (rappelons que α_{gs} a été estimé avec les expériences faites avec de l'eau), et même des cas qui ne peuvent pas être étudiés expérimentalement. Nous resterons cependant succincts dans la mesure où de nombreux résultats permettant d'apprécier sa prédiction ont déjà été exposés. Dans le cas de la silice, les résultats sont représentés sur la Figure 148 et ils sont plutôt bons. On remarque que les expériences n°22 à 28, qui correspondent aux données à $T=47^\circ\text{C}$, sont très éloignées de la courbe $y=x$. Il est possible que cet écart soit dû à un problème expérimental (voir discussion dans la partie 5.1.3.1).

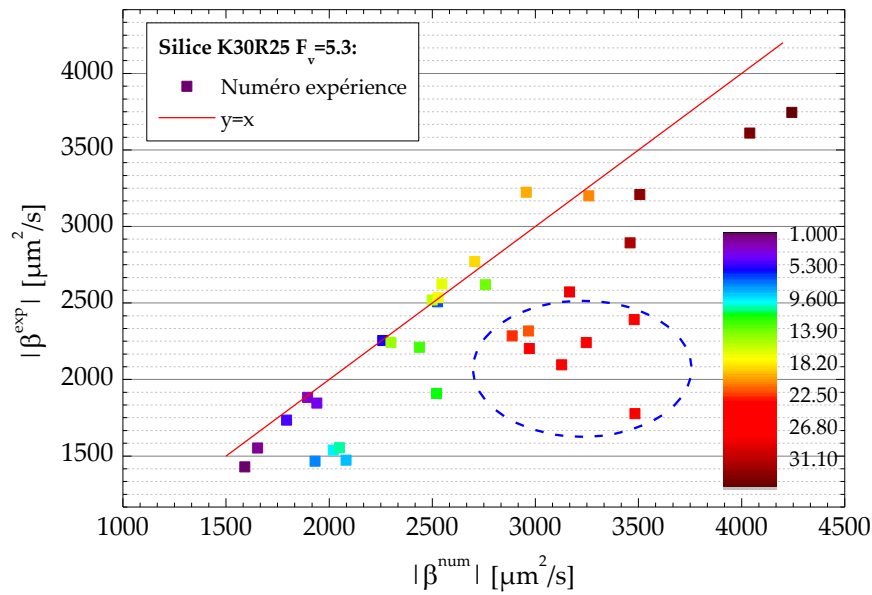


Figure 148 : Taux d'évaporation expérimentaux en fonction des taux d'évaporation simulés pour les expériences menées sur la silice K30R25 avec une fraction volumique $F_v=5.3\%$.

Sur la Figure 149, nous pouvons voir les courbes d'évaporation expérimentales et simulées n° 16 (point sur la courbe $y=x$) et 22 (point éloigné de la courbe $y=x$) de la silice. L'accord est bon dans le premier cas et plutôt très qualitatif dans le second.

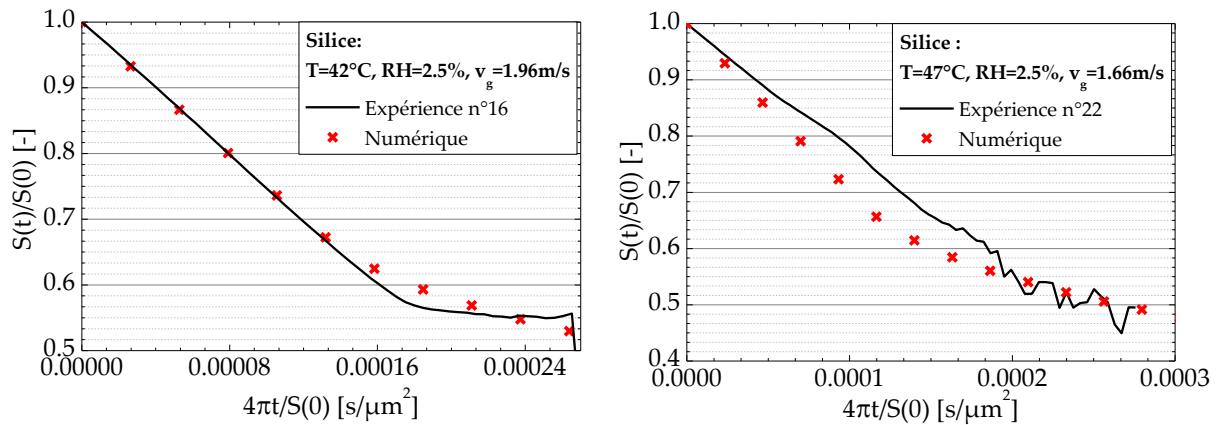


Figure 149 : Comparaisons directes entre les courbes d'évaporation expérimentales et simulées pour les conditions n°16 et n°22 de la silice.

Pour la boehmite, les résultats sont représentés sur la Figure 150. On remarque que les données sont plus éloignées de la courbe $y=x$ que pour la silice. Ceci peut s'expliquer par la différence notable des nanoparticules : dans le cas de la boehmite, les nanoparticules sont plus grosses et de formes plus complexes que les nanoparticules de silice.

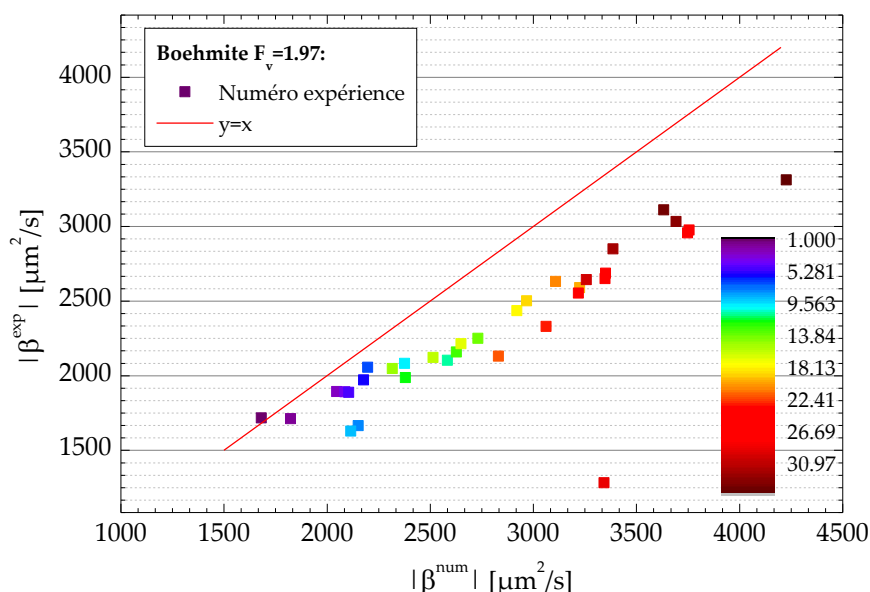


Figure 150 : Taux d'évaporation expérimentaux en fonction des taux simulés modélisés pour la boehmite avec une fraction volumique $F_v=5.3\%$.

Sur la Figure 151, nous pouvons voir les courbes d'évaporation de la boehmite pour les expériences 7 (points alignés sur la courbe $y=x$) et 17 (points éloignés de la courbe $y=x$). Les tendances sont identiques à celles observées pour la silice, même si l'accord expérience/simulation est globalement bien moins bon (en particulier dans la zone de croûtage).

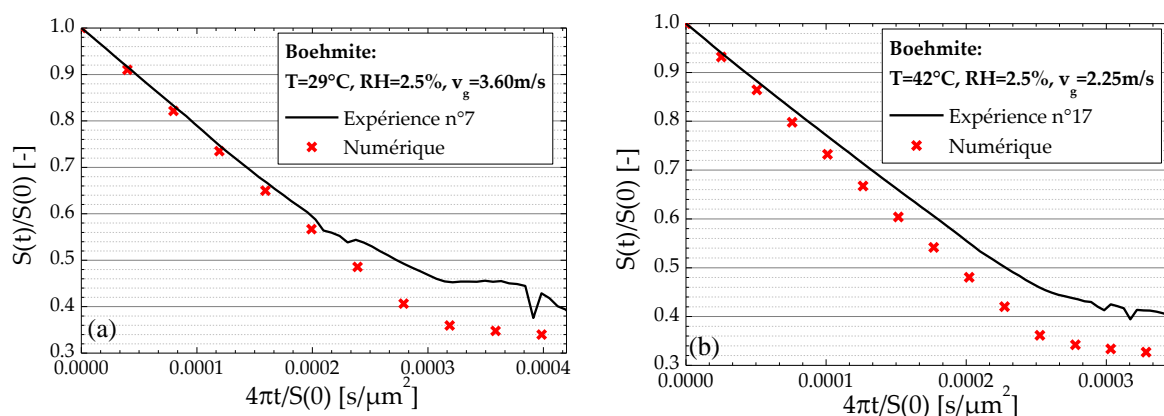


Figure 151 : Comparaison expérience/simulation pour la courbe d'évaporation de la boehmite : (a) expérience de séchage n°7 et (b) expérience n°17.

Dans la suite, nous souhaitons estimer le taux d'évaporation des suspensions en fonction de la vitesse de l'air (nombre de Reynolds de la goutte) dans une gamme plus élevée que celle étudiée expérimentalement. Les suspensions de silice et de boehmite ont une fraction volumique de $F_v=5.0\%$ et sont évaporées à $T=51^\circ\text{C}$, $\text{RH}=2.5\%$, pour $R_0=500\mu\text{m}$ et des

nombres de Reynolds de goutte compris entre 300 et 1000 ($4.68 \leq v_g \leq 14.04 \text{ m.s}^{-1}$). Au-delà, la corrélation employée pour le nombre de Sherwood n'est plus applicable. La Figure 152 montre que le taux d'évaporation augmente fortement en valeur absolue jusqu'à $Re_g = 900$. Nous expliquons ceci par l'augmentation de la cinétique de séchage lorsque la vitesse de l'air augmente. De plus, nous remarquons que la silice et la boehmite ont la même cinétique de séchage. Nous notons que le code numérique n'a pas fonctionné pour la goutte de boehmite à $Re_g = 700$.

La Figure 154 montre maintenant l'effet de la température (60°C à 80°C) sur le taux d'évaporation de la silice et la boehmite pour $v_g = 3.60 \text{ m.s}^{-1}$, les autres paramètres restants inchangés. Le taux d'évaporation augmente en valeur absolue jusqu'à 80°C. Notons qu'entre 75°C et 80°C, le taux d'évaporation semble ralentir.

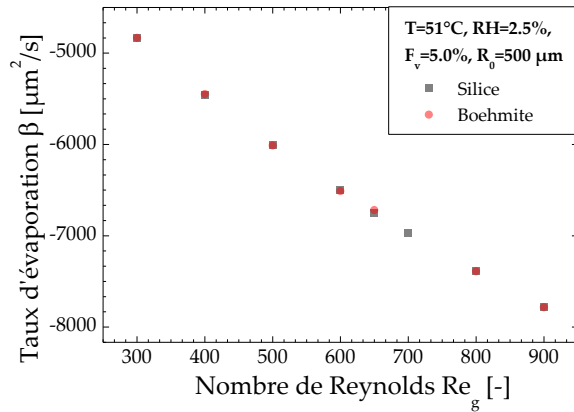


Figure 152 : Simulation du taux d'évaporation pour des gouttes de silice et de boehmite avec $F_v=5\%$, $T=29^\circ\text{C}$, $RH=2.5\%$ et $R_0=500 \mu\text{m}$, un nombre de Reynolds variable et supérieur à ceux atteints expérimentalement.

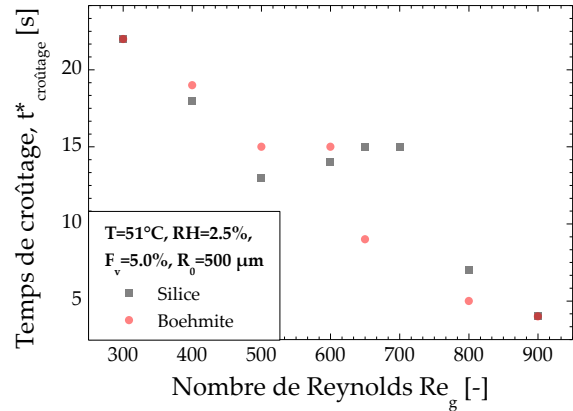


Figure 153 : Temps de croûtage pour des gouttes de silice et de boehmite avec $F_v=5\%$, $T=29^\circ\text{C}$, $RH=2.5\%$ et $R_0=500 \mu\text{m}$ avec un nombre de Reynolds variable et supérieur à ceux atteint expérimentalement.

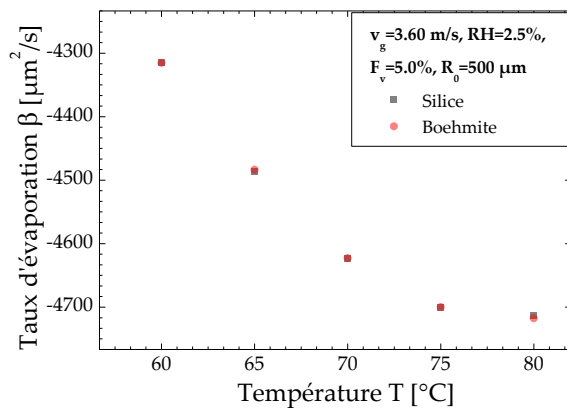


Figure 154 : Simulation du taux d'évaporation pour des gouttes de silice et de boehmite avec $F_v=5\%$, $v_g=3.60 \text{ m/s}$, $RH=2.5\%$ et $R_0=500 \mu\text{m}$.

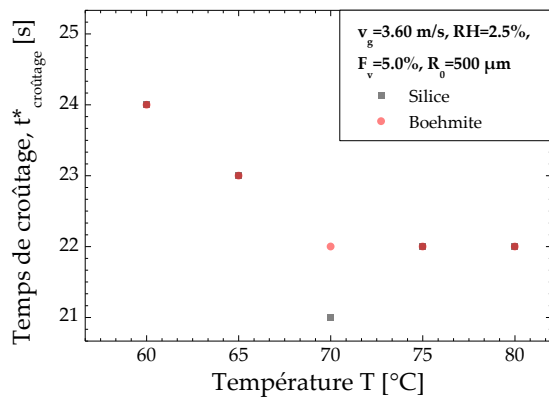


Figure 155 : Temps de croûtage pour des gouttes de silice et de boehmite avec $F_v=5\%$, $v_g=3.60 \text{ m/s}$, $RH=2.5\%$ et $R_0=500 \mu\text{m}$.

$v_g=3.60$ m/s, $RH=2.5\%$ et $R_0=500$ μm , une température supérieure à celles atteintes expérimentalement.

$RH=2.5\%$ et $R_0=500$ μm avec une température supérieure à celles atteintes expérimentalement.

5.3.2 Temps de croûtage

Dans cette partie, nous estimons les temps de croûtage des suspensions dans les mêmes conditions que la partie précédente (5.3.1). Pour cette étude, le temps de croûtage est extrait à partir des profils de concentration donnée par le modèle : le temps est extrait lorsque, pour la silice et la boehmite, la concentration volumique de la tranche externe de la particule atteint 12.3%. Notons que la valeur du taux de déformation n'influe pas sur le temps de croûtage (voir partie 5.2.2) et nous n'en donnerons pas de détails. Les résultats pour la variation du nombre de Reynolds sont représentés sur la Figure 153. Les mêmes conclusions peuvent être faites que pour les taux d'évaporation : le temps de croûtage diminue lorsque le nombre de Reynolds augmente. Cependant pour un nombre de Reynolds compris entre 600 et 700, nous remarquons quelques divergences dans les résultats. Nous n'avons actuellement pas d'explication à cela. En ce qui concerne la tendance globale, nous expliquons la diminution des temps de croûtage par l'augmentation de la cinétique de séchage avec le nombre de Reynolds. Ainsi, la concentration critique à la surface de la sphère augmente rapidement. En ce qui concerne l'évolution des temps de croûtage dans le cas de la variation de la température à $v_g = 3.60 \text{ m.s}^{-1}$, les résultats sont représentés sur la Figure 155. Les temps de croûtage diminuent jusqu'à 70°C et semble stagner pour des températures comprises entre 70°C et 80°C. Ces données sont en accord avec les taux d'évaporation de la Figure 154 : les temps de croûtage diminuent lorsque la cinétique de séchage augmente et inversement. Notons que le point à $T=70^\circ\text{C}$ pour la silice est certainement causé par un artefact numérique (bien que la différence entre le temps de croûtage pour la silice et la boehmite n'est que de 1 s).

5.3.3 Porosité des grains

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, si $\alpha_{\text{def}} = 0$ la déformation est nulle et l'entrée du gaz est maximale, et si $\alpha_{\text{def}} = 1$ la déformation est totale (tore ouvert) et le gaz n'entre pas dans la particule. Nous ne sommes pas prédictifs sur le taux de déformation et nous ne le serons donc pas sur la porosité. Cependant, nous pouvons donner les courbes de porosité au cours de l'évaporation pour une suspension et des conditions données. La Figure 156 montre les résultats obtenus pour une goutte de silice avec $T=29^\circ\text{C}$, $RH=2.5\%$, $R_0 = 300 \mu\text{m}$, $F_v = 5\%$ et un taux de déformation variant de 0 à 1. Lorsque $\alpha_{\text{def}} = 0$, on voit

que le taux de vide est très élevé. Il atteint 92%, ce qui correspond au cas où l'entrée d'air est maximale. Au contraire, lorsque $\alpha_{\text{def}} = 1$, l'entrée d'air est nulle. Lorsque le taux de déformation varie entre 0 et 1, le taux de vide final diminue dans le grain et la déformation augmente.

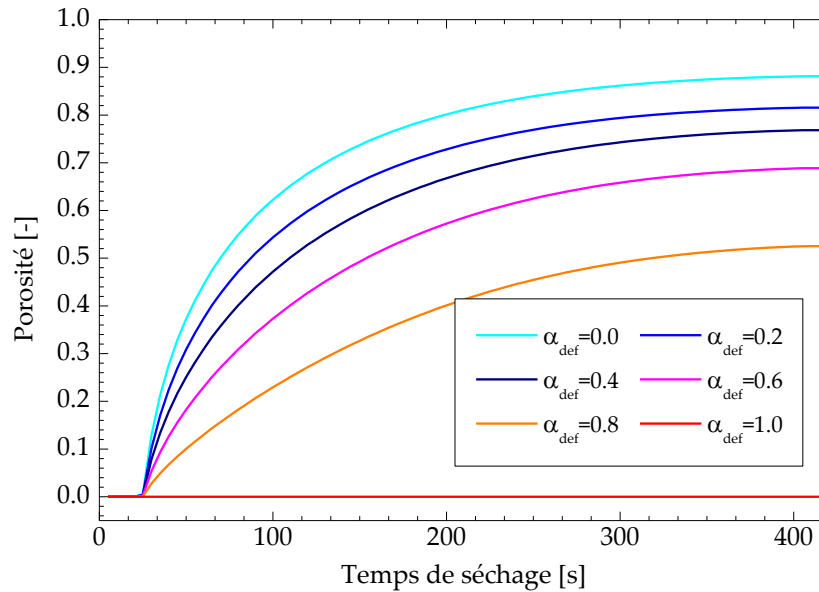


Figure 156 : Simulation du taux de vide des grains formés par des gouttes de silice en évaporation à $T=29^{\circ}\text{C}$, $RH=2.5\%$, $R_0=300\text{ }\mu\text{m}$, $F_v=5\%$ et différentes valeurs du taux de déformation α_{def} .

5.3.4 Profils internes de concentration

Le modèle de séchage restitue d'autres grandeurs d'intérêt comme l'évolution temporelle de la fraction volumique globale d'une goutte, de son rayon externe et de ses profils de concentration volumique radiaux. La Figure 157 montre, à travers un exemple type (silice K30R25, $R_0 = 320\text{ }\mu\text{m}$, concentration $F_v = 5.3\%$ à 29°C , $HR = 2.5\%$, $v_g = 1.66\text{ m.s}^{-1}$) que la fraction volumique augmente assez rapidement avec le rayon et à mesure que les couches fluides externes s'évaporent. Le profil radial est de type parabolique aux temps courts puis adopte une forme de courbe sigmoïde (en S). Le rayon externe de la goutte diminue puis se fige quand le seuil de croutage est atteint sur les couches les externes. Ensuite, nous observons un épaissement de la croûte, voir la Figure 157 (c). Rappelons que ces données ont été utilisées comme cas de référence pour le développement des méthodes optiques inverses, voir le chapitre 4.

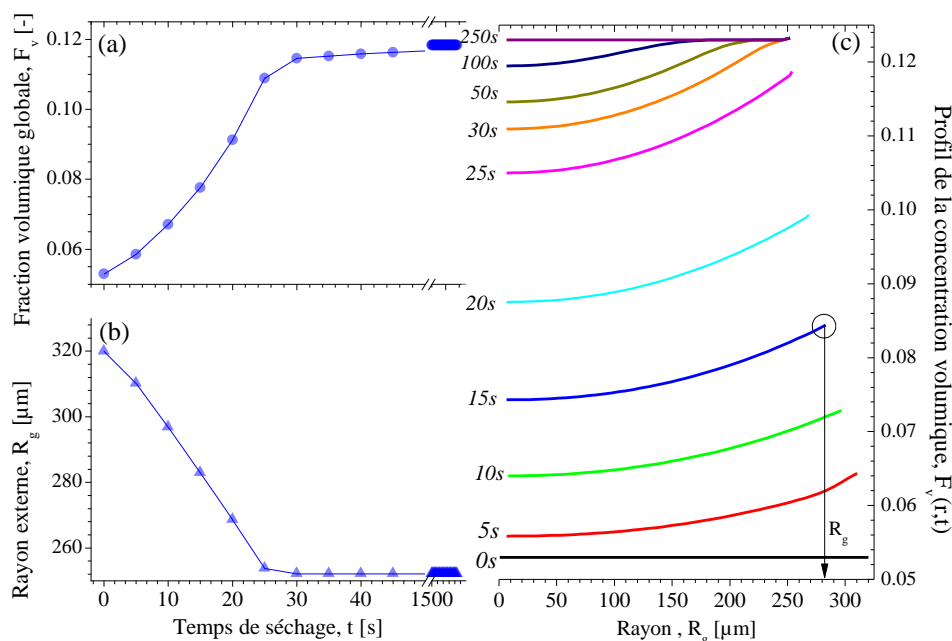


Figure 157 : Simulation du séchage d'une goutte de silice K30R25 de diamètre $D_0 = 639.94 \mu\text{m}$ avec $F_v = 5.3\%$ à 29°C , $HR = 2.5\%$, $v_g = 1.66 \text{ m/s}$. Evolutions avec le temps de (a) sa fraction volumique globale, (b) son rayon externe et (c) de ses profils de concentration volumique radiaux.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évaporation de gouttes de fluides complexes en faisant varier de nombreux paramètres comme la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air impactant la goutte. Nous avons justifié le fait que, lorsque nous voulions faire varier l'hygrométrie dans la chambre, nous ne pouvions pas utiliser un jet d'air. Dans ce cas, les vortex causés par le champ acoustique autour de la goutte ne sont pas advectés, et il est nécessaire de corriger les taux d'évaporation. Pour cela, nous avons réalisé une étude sur les taux d'évaporation de l'eau qui, comparés avec les données obtenues avec un modèle d'évaporation de fluide pur, nous ont permis d'estimer un facteur de correction (des effets acoustiques externes) pour chaque condition expérimentale. Ce dernier a ensuite été utilisé pour corriger les taux d'évaporation obtenus pour les suspensions colloïdales. Nous avons donc fait l'hypothèse que l'interaction entre la goutte en lévitation et le champ acoustique est identique dans le cas de fluides purs ou complexes. Pour nos conditions de séchage les morphologies des grains obtenus sont de manière générale les suivantes : pour la silice, nous formons systématiquement un tore ouvert et pour la boehmite une sphère. La Figure 158 est une tentative de cartographie des morphologies obtenues. A l'inverse, lorsque nous devons faire varier la vitesse de l'air, nous avons dû imposer une humidité relative très faible (moins de 2.5%) pour éviter, vraisemblablement, les effets incontrôlés de recirculations internes dans

la chambre d'évaporation. Nous nous sommes placés à des vitesses supérieures ou égales à 1.66 m/s afin d'éliminer les tourbillons acoustiques externes.

Les expériences menées sur l'eau, la silice et la boehmite ont été relativement concluantes. Cependant, nous avons constaté que dans certains cas, les conditions expérimentales (température et/ou vitesse) sont trop proches pour discriminer expérimentalement les taux d'évaporation et/ou les temps de croûtage. Les données extraites de nos différentes expériences ont ensuite été utilisées pour estimer les valeurs optimales de trois paramètres indispensables au modèle de séchage : taux de transfert liquide-gaz, taux de déformation et taux de croûtage. Nous connaissons maintenant les conditions idéales pour, dans le cas de la silice, s'éloigner de la morphologie du tore et se rapprocher de celle de la sphère (en fait demi-sphère, ou vésicule invaginée). Ces conditions correspondent à une température au moins égale à 51°C, et une vitesse du jet de gaz supérieure à 2.25 m/s. Toutes les expériences avec la boehmite et réalisées avec une vitesse d'air supérieure ou égale à 1.66 m/s et une température supérieure ou égale à 29°C, conduisent à la formation d'un tore croisé. Pour le taux de transfert liquide-gaz, le facteur correctif au modèle de corrélation établi pour une sphère solide dans un écoulement fluide est de $\alpha_{gs} = 0.945 \pm 0.16$. Cette valeur étant proche de 1, nous sommes bien dans les conditions de validité de la corrélation utilisée et les effets acoustiques principaux (vortex externes) ont été fortement atténués. Les seuils de croûtage de la silice et la boehmite ont ensuite été estimés. Ces valeurs sont de l'ordre de $12.3 \pm 2.3\%$ pour la silice et $12.3 \pm 4.1\%$ pour la boehmite. Celles-ci sont étonnemment faibles par rapport aux données de la littérature obtenues à l'échelle macroscopique (plutôt de l'ordre de 20-40%, [236]). Cependant, lorsque l'on augmente ce seuil, l'accord expérience/simulation s'effondre rapidement. Ajoutons que si une concentration de 12.3% correspond à une couche viscoélastique encore malléable, il est vraisemblable qu'elle soit très contrainte du fait de la morphologie du grain et des forces capillaires qui sont fortes à nos échelles. A noter que nos expériences n'ont pas permis de montrer si le scénario d'équipartition du gaz dans la goutte est à privilégier sur celui d'une répartition de gaz en périphérie de la croûte. Nous avons également étudié l'effet de la stabilité des suspensions de silice. La morphologie des grains varie uniquement lorsque le pH correspondant au point isoélectrique (pH=2.5 dans notre cas) est atteint. Dans cette condition, des demi-sphères (ou ce qui s'en rapproche) sont formées à la place de tores. L'ajout de sel ne modifie pas la morphologie des grains mais influence fortement le taux d'évaporation et le temps de croûtage. Faute de temps et de données suffisantes, ces effets n'ont pas pu être pris en compte dans le modèle de séchage.

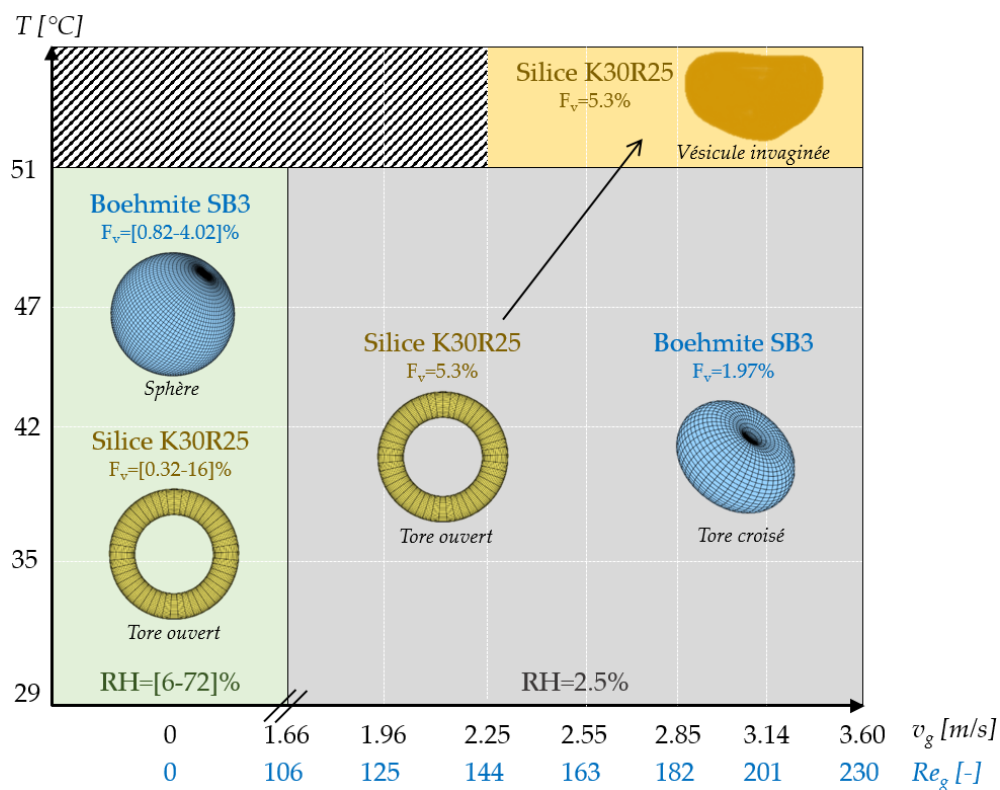


Figure 158 : Cartographie des morphologies pour la plupart des conditions étudiées au cours de cette thèse.

Conclusions générales et perspectives

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire IUSTI, et l'IFPEN de Solaize. Leur principal objectif était de développer un banc expérimental permettant d'étudier et de caractériser l'évaporation et le séchage d'une goutte de suspension colloïdale dans un environnement contrôlé. Ceci dans le but de développer et valider un nouveau modèle de séchage permettant d'optimiser les procédés industriels d'atomisation conduisant à la formation de poudres utilisées pour la catalyse.

Il s'agissait donc de travaux de recherche très ambitieux et novateurs en de nombreux points, présentant également un fort caractère pluridisciplinaire allant de la mécanique des fluides aux diagnostics optiques, en passant par l'acoustique et la physico-chimie des suspensions. La maîtrise de ces différents domaines a été une difficulté majeure, nécessitant beaucoup de temps et d'efforts de compréhension. Par ailleurs, le développement d'un banc expérimental reproduisant au mieux les conditions opératoires rencontrées dans un sécheur industriel, tout en permettant d'étudier en temps réel le séchage d'une goutte en lévitation acoustique a été un véritable challenge, très dur à relever. Plusieurs points clefs comme le piégeage de la goutte, les effets induits par le piège acoustique ou encore le contrôle des paramètres opératoires du séchage se sont révélés être particulièrement difficiles, et ont demandé un certain temps avant d'être solutionnés. Par exemple, à ce jour, aucune solution parfaite d'injection de goutte n'a encore été trouvée ; si la méthode développée dans le cadre de ces travaux est finalement efficace, elle n'en demeure pas moins périlleuse. Ce problème d'injection de goutte explique largement pourquoi nous n'avons pas obtenu plus de points de mesures dans le temps imparti. Avec le recul il paraît évident que le piège acoustique induit des phénomènes impactant fortement l'évaporation d'une goutte en lévitation acoustique. Des efforts considérables et non prévus initialement ont dû être faits pour comprendre, visualiser et s'affranchir de ces effets acoustiques. Enfin la mise en place des paramètres opératoires du séchage a été une difficulté majeure : le contrôle de la température, de l'hygrométrie et de la vitesse du gaz dans la chambre d'évaporation a nécessité beaucoup de temps et d'essais. Pour conclure ce manuscrit de thèse, nous proposons un résumé succinct de chacune de nos étapes de travail avant d'ouvrir sur les perspectives de ce projet.

Dans le chapitre 1, nous avons dressé un bref état de l'art des différents aspects apparaissant dans ce projet : procédé de séchage par atomisation pour des supports catalytiques, caractérisation de suspensions colloïdales et de leurs conditions de stabilité, caractérisation expérimentale classique du séchage de gouttes et enfin, modèles de séchage les plus courants. Sans chercher à être exhaustif, ce travail bibliographique nous a également permis de mettre en lumière certains points clefs des objectifs de cette thèse et de justifier des méthodes expérimentales retenues, comme par exemple la lévitation acoustique.

Dans le chapitre 2 et toujours dans un but didactique, le modèle de séchage développé durant ces travaux de recherche est décrit. Les différentes hypothèses de ce modèle à symétrie radiale sont explicitées et argumentées. Ses équations clefs sont détaillées, notamment celles permettant la modélisation de la déformation mécanique de la sphère au tore ouvert. Les trois paramètres du modèle qui doivent être estimés expérimentalement sont discutés plus en détail : coefficient de correction du transfert liquide-gaz, taux de croutage et taux de déformation.

Dans le chapitre 3, le banc expérimental mise en œuvre durant ce travail de thèse est décrit. Le principe sur lequel repose la lévitation acoustique est également rappelé, de même qu'est résumé l'origine des effets délétères induits par les écoulements acoustiques. Si ces derniers sont souvent ignorés ou sous-estimés, dans le cadre de nos travaux une solution pour y remédier a été proposée. Elle consiste à utiliser un jet d'air qui vient impacter la goutte en lévitation pour advecter l'écoulement acoustique externe. L'efficacité de cette méthode a été justifiée via des mesures qualitatives de PIV et des prédictions numériques issues de la littérature. Ce chapitre présente également toutes les autres caractéristiques techniques de la chambre d'évaporation et de sa régulation, les convergents-rélecteurs acoustiques développés pour mieux contrôler le profil de vitesse du jet au niveau de la goutte, et les diagnostics *in situ* (imagerie en transmission et diffractométrie arc-en-ciel) et *post-mortem* (microscopie électronique).

Le chapitre 4 propose une description de l'instrumentation optique utilisée : modèle de diffusion de la lumière, technique d'inversion, mise en œuvre pratique. La mise en œuvre de la diffractométrie arc-en-ciel est un aspect particulièrement original de notre travail. En effet, le modèle à rayons complexes et vectoriels (VCRM) utilisé ici est le premier modèle de diffusion de la lumière capable de décrire avec précision et de manière systématique la structure fine des diagrammes de diffusion de particules ellipsoïdales homogènes de grand paramètre de taille. Dans le cadre de cette thèse, nous avons démontré l'intérêt de ce modèle pour l'inversion massive de données expérimentales. Dans le cas de particules sphériques hétérogènes, une approche originale a également été développée : elle repose sur des lois d'homogénéisation et permet de prendre en compte une stratification de la concentration en nanoparticules au sein des gouttes ou grains étudiés. Cette stratification est calculée à partir des prédictions du profil radial de la concentration moléculaire en nanoparticules prédites par le modèle de séchage. La méthode d'inversion repose sur une estimation paramétrique basée sur les prédictions du code d'évaporation et une méthode de minimisation non-linéaire. Des résultats numériques préliminaires montrent toutes les potentialités de cette méthode.

Enfin dans le chapitre 5, sont présentés les résultats expérimentaux obtenus avec notre banc de mesure et concernant le séchage de suspensions de silice ou de boehmite. Les mesures effectuées à vitesse d'air nulle sur les suspensions, à température et hygrométrie variable, ont

été corrigées à partir des données théoriques de l'eau extrait d'un modèle de séchage de fluide pur. Nous avons ainsi été capable de nous s'affranchir de l'interaction du champ acoustique avec la goutte. Pour cette série de mesures, le constat est clair : nous formons systématiquement un tore ouvert pour la silice et une sphère pour la boehmite dans les gammes de paramètres étudiés. Lorsque la vitesse d'air est supérieure ou égale à 1.66 m/s, nous avons montré qualitativement, via une étude PIV, que nous atténuons fortement la formation des vortex causés par l'acoustique. Les effets de la variation de température, et de la vitesse de l'air ont été montrés en termes de taux d'évaporation et de temps de formation de la croûte à la surface de la particule. Pour cette étude, nous avons observé un changement de morphologie contrairement au cas où la vitesse de l'air est nulle : pour la silice, nous passons d'un tore ouvert à une demie-sphère (ou ce qui s'en approche) lorsque la température est égale à 51°C et que la vitesse de l'air est supérieure à 2.25 m/s. Pour le séchage de la boehmite, nous formons un tore croisé, ceci peu importe la température ou la vitesse d'air, pourvu qu'elle ne soit pas nulle. L'étude faite sur la déstabilisation de la suspension de silice a également permis de montrer qu'un changement de morphologie finale du grain est observé lorsque le pH de la suspension est très proche du point isoélectrique. Dans ce cas, nous formons une vésicule invaginée à la place d'un tore ouvert. En revanche, nous n'avons pas vu d'influence du changement de forces ioniques sur la morphologie dans la gamme de concentration en NaCl ajoutée étudiée (0.005 à 0.05 mol/L). D'un point de vue du modèle de séchage, la détermination du facteur correctif de la corrélation pour estimer un transfert de masse pendant l'évaporation et valant $\alpha_{gs} = 0.945$, permet la simulation numérique de l'évaporation d'une goutte de suspension de silice ou de boehmite en lévitation acoustique. Ainsi les prédictions sur les taux d'évaporation comparées aux données expérimentales montrent un accord très satisfaisant et ont validées notre modèle numérique de séchage. L'estimation des taux de croûtage correspondant aux suspensions de silice et de boehmite ont montré dans les deux cas qu'une croûte viscoélastique se forme à la surface lorsque la concentration volumique atteint environs 12%. Nous avons trouvé ce taux plutôt faible comparé à la littérature, mais cette donnée correspond à une croûte très visqueuse qui n'a pas forcément de structure solide. Enfin, la détermination du taux de déformation a été faite avec les morphologies trouvées expérimentalement et à l'heure actuelle, nous ne savons pas prédire la déformation et la porosité finale du grain. Nous avons ensuite reporté plusieurs données prédites avec notre modèle de séchage (taux d'évaporation et temps de croûtage pour la silice et la boehmite) à des vitesses d'air supérieures et des températures supérieures à celles atteintes expérimentalement.

A l'issue de cette thèse de Doctorat, les perspectives de ce travail sont nombreuses. Ce constat est valable tant au niveau numérique, qu'au niveau des diagnostics optiques, ou de

l'étude expérimentale du phénomène d'évaporation. En effet, en ce qui concerne l'étude de l'arc-en-ciel pour une goutte de colloïde, un travail important doit être mené pour consolider la mesure expérimentale et le traitement des signaux. L'angle d'inclinaison de la goutte dans le piège acoustique est notamment un paramètre important à prendre en compte dans VCRM. Ceci pourrait, par exemple, être fait en ajoutant une seconde caméra ombroscopique afin de visualiser la goutte sous un angle différent et ainsi estimer l'inclinaison de la goutte. De même, les essais faits en imagerie surfacique ont montré qu'il faut une source de lumière très importante pour observer l'état de surface de la particule et que le traitement n'est pas aussi simple qu'il y paraît. De même, une étude en holographie digitale en ligne pourrait permettre d'avoir une seconde estimation de l'indice de réfraction de la goutte.

Cette thèse a également permis de montrer qu'une étude plus poussée des paramètres physico-chimiques, comme le pH, permettent de modifier la morphologie finale des grains. Un modèle d'interaction colloïdale, par exemple, pourrait permettre de prédire numériquement un facteur de déformation du grain final à l'issue du séchage. Par manque de temps, nous n'avons pas pu approfondir cela dans le cadre de cette thèse, mais cela ouvre des perspectives intéressantes pour l'IFPEN et la communauté scientifique en générale.

Annexe 1 : Calcul du temps de thermalisation

Dans le cas de l'hypothèse d'un corps thermiquement mince, on suppose que les gradients de température spatiaux sont faibles dans le matériau, de sorte que la température de dépende que du temps.

L'hypothèse du corps mince se valide en calculant le nombre de Biot :

$$Bi = \frac{hL_c}{\lambda_g} \quad (178)$$

où h est le coefficient global de transfert thermique, L_c la longueur caractéristique du corps et λ_g la conductivité thermique. Le nombre de Biot compare le coefficient d'échange par convection à la paroi au transfert de chaleur par conduction dans l'objet. Si $Bi < 0.1$, la température de l'objet est alors uniforme car :

$$h \ll \frac{\lambda_g}{L_c} \quad (179)$$

soit :

$$\frac{1}{h} \gg \frac{L_c}{\lambda_g} \quad (180)$$

où $1/h$ est la résistance thermique de convection entre l'objet et le fluide et L_c/λ_g la résistance thermique de conduction dans le solide. Pour un cylindre de rayon r et de longueur l , on définit L_c comme :

$$L_{c,y} = \frac{\pi r^2 l}{2\pi r l} = \frac{r_{c,y}}{2} \quad (181)$$

Pour une sphère de rayon r , on définit L_c comme :

$$L_{sph} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} = \frac{r_{sph}}{3} \quad (182)$$

En pratique, on se place dans le cas le plus défavorable, soit :

- $e/2$ comme dimension caractéristique d'un mur (ou d'une paroi), d'épaisseur e ,
- r comme dimension caractéristique d'un cylindre ou d'une sphère de rayon r .

Bilan thermique et résolution de l'équation de la chaleur :

Soit une plaque d'épaisseur $2l$, initialement à la température T_0 , plongée à l'instant $t = 0$ dans un fluide à une température T_∞ . On suppose que la résistance thermique de conduction dans la plaque est très largement inférieure à celle des échanges par convection entre le fluide et la paroi de la plaque. Cela revient à supposer que le corps est thermiquement mince.

Le bilan thermique peut s'écrire :

$$P_{\text{produite}} = P_{\text{stockée}} + P_{\text{échangée}} \quad (183)$$

soit :

$$0 = \rho_{\text{corps}} C_{p,\text{corps}} V_{\text{corps}} \frac{dT}{dt} + h S_{\text{corps}} (T(t) - T_{\infty}) \quad (184)$$

Pour résoudre cette équation, on pose $\Theta(t) = T(t) - T_{\infty}$, de sorte que l'équation précédente devient :

$$\frac{d\Theta(t)}{\Theta(t)} = \frac{-h S_{\text{corps}}}{\rho_{\text{corps}} C_{p,\text{corps}} V_{\text{corps}}} dt \quad (185)$$

En intégrant, on obtient :

$$\ln(\Theta(t)) = \frac{-h S_{\text{corps}}}{\rho_{\text{corps}} C_{p,\text{corps}} V_{\text{corps}}} t + C_1 \quad (186)$$

$$\Theta(t) = C_2 \exp\left(\frac{-h S_{\text{corps}}}{\rho_{\text{corps}} C_{p,\text{corps}} V_{\text{corps}}} t\right) \quad (187)$$

On obtient la constante d'intégration C_2 avec les conditions initiales :

$$\Theta(0) = C_2 = T(0) - T_{\infty} \quad (188)$$

L'équation finale est alors :

$$\frac{T(t) - T_{\infty}}{T(0) - T_{\infty}} = \exp\left(\frac{-h S_{\text{corps}}}{\rho_{\text{corps}} C_{p,\text{corps}} V_{\text{corps}}} t\right) \quad (189)$$

où on appelle la constante de temps thermique de la plaque le rapport :

$$\tau_t = \rho_{\text{corps}} C_{p,\text{corps}} V_{\text{corps}} / -h S_{\text{corps}} \quad (190)$$

Calcul du coefficient d'échange empirique pour une sphère dans un jet chaud :

Dans le cas de la convection forcée externe pour une sphère, on trouve dans la littérature des corrélations empiriques pour le calcul du nombre de Nusselt moyen dans une goutte de fluide.

On citera, par exemple, la corrélation de Froessling [237] si $1 \leq Re \leq 7.10^4$ et si $0.6 \leq Pr \leq 400$:

$$\overline{Nu} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (191)$$

ou encore la corrélation de Kramers [238] si $10 \leq Re \leq 1.10^5$ et si $0.6 \leq Pr \leq 380$:

$$\overline{Nu} = 2 + 1.3 Pr^{0,15} + 0.66 Re^{1/2} Pr^{0,31} \quad (192)$$

On calcule ensuite le coefficient d'échange moyen d'une sphère dans un écoulement de fluide avec le nombre de Nusselt moyen qui est définit par :

$$\overline{Nu} = \frac{\bar{h} D_{\text{sph}}}{\lambda_{\text{gaz}}} \quad (193)$$

soit :

$$\bar{h} = \frac{\lambda_{\text{gaz}} \overline{Nu}}{D_{\text{sph}}} \quad (194)$$

Estimation du temps de mise en température pour une goutte d'eau en lévitation acoustique dans un jet d'air chaud :

Soit une goutte d'eau de taille constante $D_g = 800 \mu\text{m}$ en lévitation acoustique à une température initiale de $T_0 = 25^\circ\text{C}$. La capacité calorifique C_p de l'eau vaut $C_{p,g} = 4179 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et sa conductivité thermique vaut $\lambda_g = 0.6071 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La goutte est positionnée dans un jet d'air chaud dont la température vaut $T_\infty = 65^\circ\text{C}$, la vitesse d'écoulement vaut $v_{\text{gaz}} = 0.36 \text{ m.s}^{-1}$ et le nombre de Prandtl vaut $\text{Pr} = 0.70$. La conductivité thermique de l'air vaut $\lambda_{\text{gaz}} = 0.0276 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, sa masse volumique $\rho_{\text{gaz}} = 1.127 \text{ kg.m}^{-3}$ et sa viscosité dynamique $\mu_{\text{gaz}} = 1.90.10^{-5} \text{ Pa.s}$.

On peut calculer le nombre de Reynolds de la goutte :

$$\begin{aligned} \text{Re} &= \frac{\rho_{\text{gaz}} D_g v_{\text{gaz}}}{\mu_{\text{gaz}}} \\ &= \frac{800.10^{-6} \times 0.36}{1.90.10^{-5} / 1.127} \\ &= 17 \end{aligned} \quad (195)$$

Avec ces hypothèses, on peut utiliser ici les corrélations de Froessling ou celle de Kramers. Pour cet exemple nous prendrons celle de Kramers :

$$\begin{aligned} \text{Nu} &= 2 + 1.3\text{Pr}^{0,15} + 0.66\text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{0,31} \\ &= 2 + 1.3 \times 0.70^{0,15} + 0.66 \times 17^{1/2} \times 0.70^{0,31} \\ &= 5.7 \end{aligned} \quad (196)$$

On peut en déduire la valeur du coefficient d'échange h :

$$\begin{aligned} h &= \frac{\overline{\text{Nu}}_{\text{gaz}}}{D_g} \\ &= \frac{5.7 \times 0.0276}{800 \times 10^{-6}} \\ &= 196.5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (197)$$

On peut maintenant calculer le nombre de Biot :

$$\begin{aligned} \text{Bi} &= \frac{h L_g}{k_g} \\ &= \frac{h \frac{D_g}{6}}{k_g} \\ &= \frac{196.5 \times \frac{800 \times 10^{-6}}{6}}{0,6071} \\ &= 0.043 \end{aligned} \quad (198)$$

L'hypothèse du corps thermiquement mince est ici validée, car $Bi < 0.1$.

Le temps recherché pour que la goutte atteigne la température $T(t)=64.9^\circ\text{C}$ est :

$$\begin{aligned}
 t_{64.9} &= -\frac{\rho_g C_{p,g} L_g}{h} \ln \left(\frac{T(t_{64.9}) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \right) \\
 &= -\frac{997.13 \times 4179 \times \left(\frac{800 \times 10^{-6}}{6} \right)}{196.5} \times \ln \left(\frac{64.9 - 65}{25 - 65} \right) \\
 &= 17.01 \text{ s}
 \end{aligned} \tag{199}$$

Sur la Figure 159 (a), on peut voir le temps de mise en température de la goutte dans l'écoulement pour les corrélations de Froessling et Kramers. Sur la Figure 159 (b), on peut voir la réponse en température de la goutte suite à une modification de température.

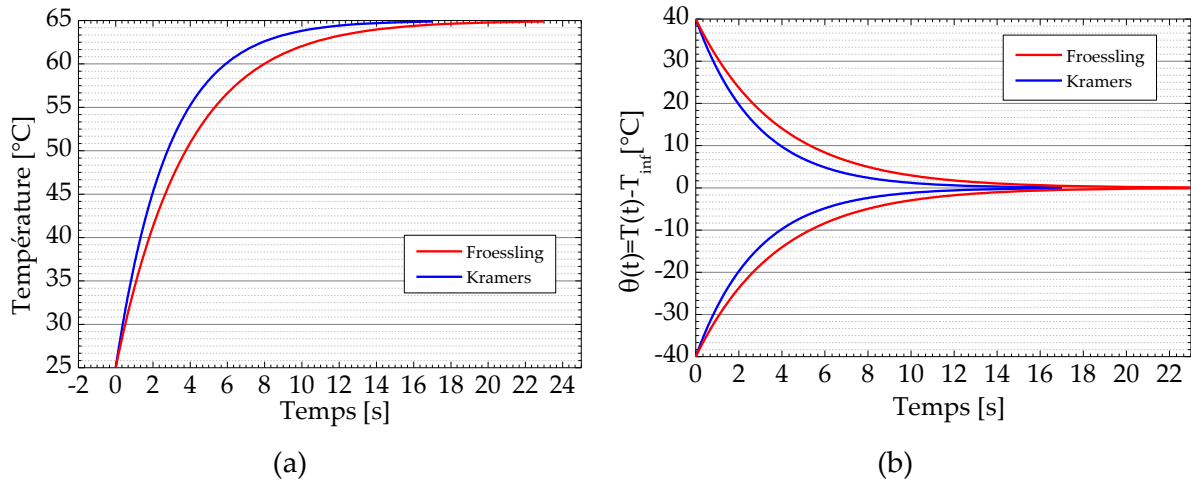


Figure 159 : (a) Temps de mise en température et (b) réponse en température de la goutte lorsque celle-ci est placée dans l'écoulement d'air chaud.

Annexe 2 : Taux d'évaporation de l'eau pure et méthode de correction des effets acoustiques

Sur la Figure 160, nous montrons à titre d'exemple la courbe d'évaporation expérimentale d'une goutte d'eau à $T=29^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=2.5\%$ et $v_g = 1.66 \text{ m.s}^{-1}$. La pente de la régression linéaire de cette courbe nous donne en principe le taux d'évaporation. Cependant, on constate que la courbe d'évaporation n'est pas linéaire sur toute la gamme. Dans le cas de l'eau pure, cet effet est attribué aux légères fluctuations des conditions environnementales dans la chambre au cours de l'évaporation (dans ce cas, le séchage dure 170 secondes). Dans l'exemple de la Figure 160, le taux d'évaporation varie à partir de $t=80\text{s}$ de 11.5%.

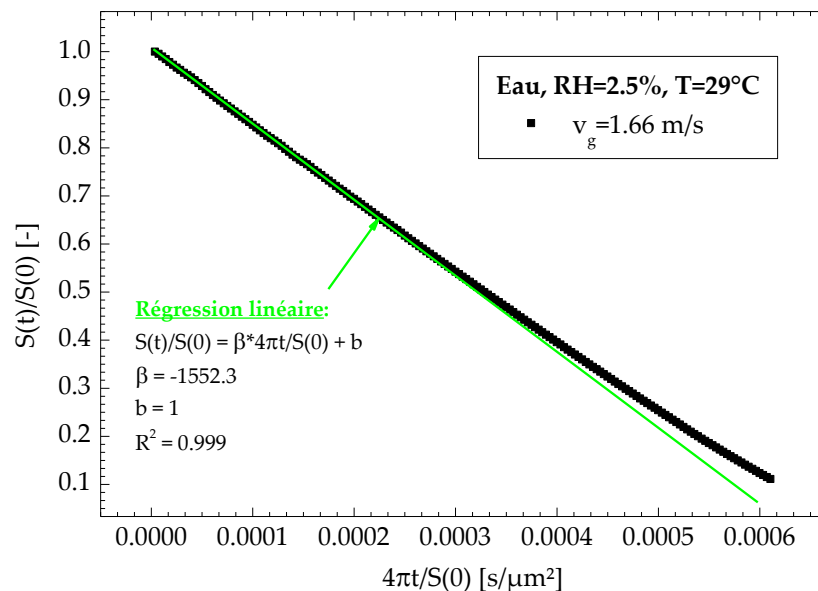


Figure 160 : Exemple d'extraction du taux d'évaporation par la régression linéaire dans le cas du séchage de l'eau pur à $T=29^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=2.5\%$ et $v_g=1.66 \text{ m/s}$.

La Figure 161 (a) et Figure 161 (b) comparent les taux d'évaporation expérimentaux et théoriques pour une goutte d'eau à (a) $T=29^{\circ}\text{C}$ RH variable et à (b) $\text{RH}=60\%$ et T variable. La Figure 161 (c) et la Figure 161 (d), et le Tableau 21, donnent les valeurs correspondantes des deux estimations et de la moyenne du facteur de correction γ .

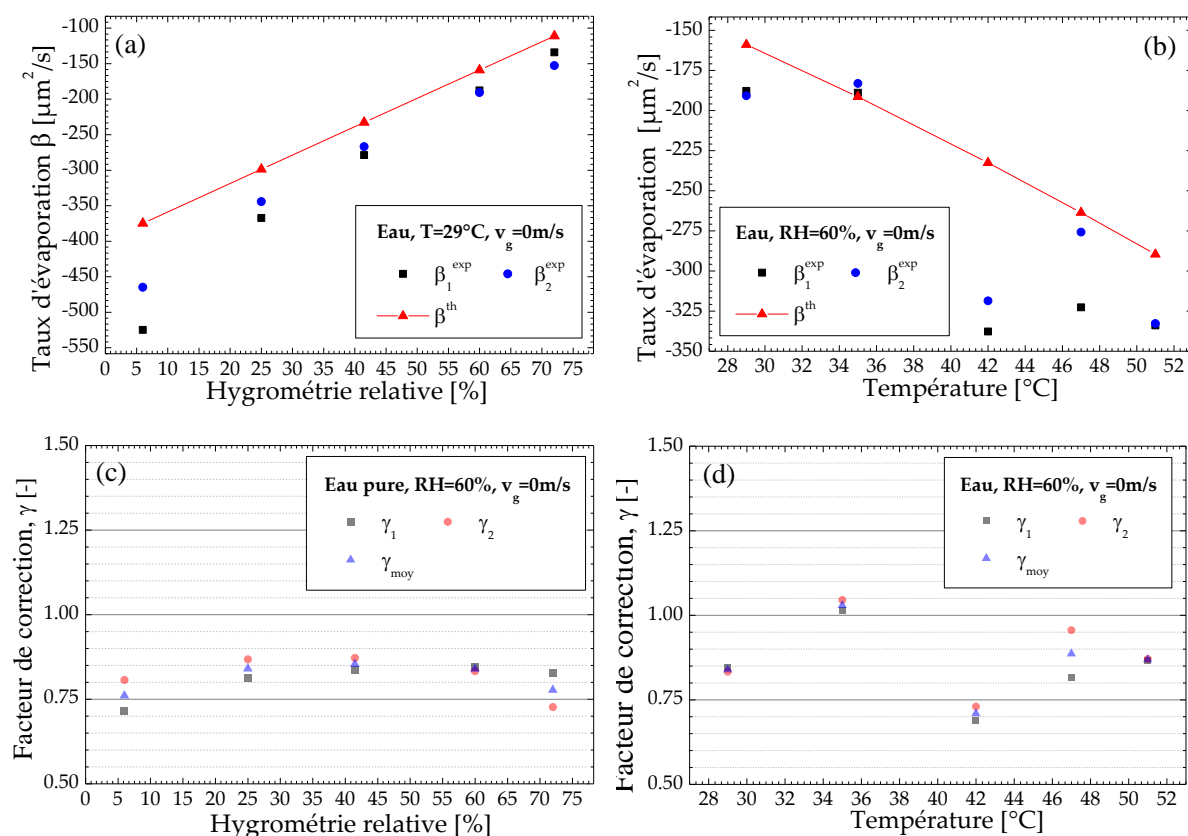


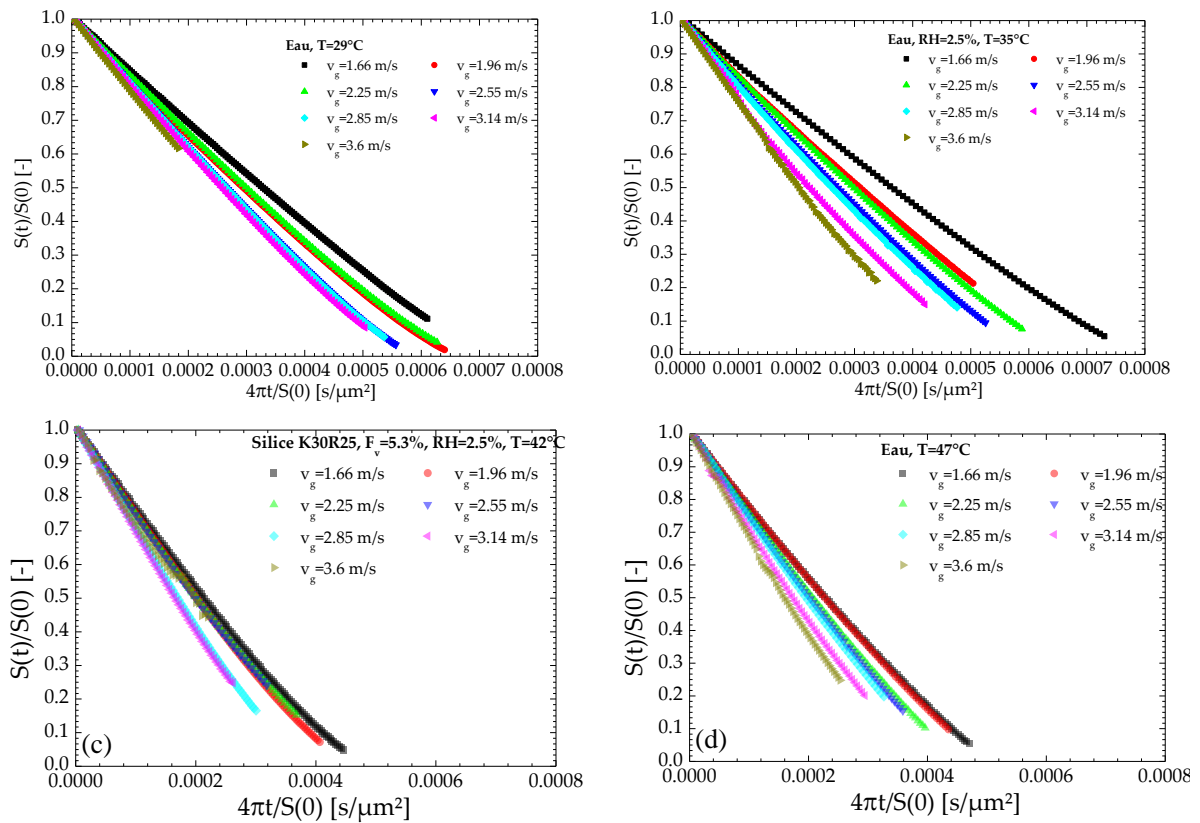
Figure 161 : Taux d'évaporation expérimentaux et théoriques pour une goutte d'eau à (a) $T=29^\circ\text{C}$ pour RH variable et à (b) $\text{RH}=60\%$ pour T variable. Valeurs des deux estimations et de la moyenne du facteur de correction γ pour de l'eau à (c) $T=29^\circ\text{C}$ et RH variables et à (d) $\text{RH}=60\%$ et T variables.

Conditions environnementales		β_1^{exp} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	β_2^{exp} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	Erreur β^{exp} [%]	β^{th} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	$\bar{\gamma}$ [-]
RH=60%	T=29°C	-187.8	-190.7	1.6	-158.9	0.84
	T=35°C	-188.8	-183.1	3.0	-191.4	1.03
	T=42°C	-337.7	-318.6	5.6	-232.6	0.71
	T=47°C	-322.7	-275.8	14.5	-263.6	0.88
	T=51°C	-333.9	-332.7	0.36	-289.6	0.87
T=29°C	RH=6%	-524.8	-464.7	11.5	-374.9	0.76
	RH=25%	-367.4	-344.3	6.3	-298.7	0.84
	RH=41.5%	-278.7	-266.8	4.3	-232.7	0.85
	RH=60%	-187.8	-190.7	1.6	-158.9	0.84
	RH=72%	-134.2	-152.9	13.9	-111.1	0.77

Tableau 21 : Taux d'évaporation pour une goutte d'eau en lévitation selon les différentes conditions environnementales. Pour chaque taux d'évaporation expérimental on estime le facteur de correction γ par comparaison avec le modèle en D^2 .

Toutes les courbes d'évaporation de l'eau pour les conditions de séchage précédemment décrites dans le chapitre 5, sont représentées sur la Figure 162 pour les différentes vitesses de

l'air et à (a) $T=29^\circ\text{C}$, (b) $T=35^\circ\text{C}$, (c) $T=42^\circ\text{C}$, (d) $T=47^\circ\text{C}$ et (e) $T=51^\circ\text{C}$. On constate que, dans la majorité des cas, les résultats sont intelligibles : pour chaque température, plus la vitesse de l'air augmente et plus $|\beta|$ augmente. Cependant, on peut noter aussi que dans certain cas, les taux d'évaporation sont très proches. On peut donner comme exemple le cas de la Figure 162 (e) à 51°C , où le taux d'évaporation pour la vitesse $v_g = 1.66 \text{ m.s}^{-1}$ vaut $\beta = -2498.45 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ tandis que pour la vitesse $v_g = 1.96 \text{ m.s}^{-1}$ il vaut $\beta = -2552.24 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, soit une différence de seulement de 2%. Il en est de même pour les vitesses $v_g = 3.14 \text{ m.s}^{-1}$ et $v_g = 3.60 \text{ m.s}^{-1}$. Ceci n'est pas aberrant car ces vitesses sont peu différentes. Ce même constat peut être fait pour la température, voir la Figure 163. Pour $v_g = 3.60 \text{ m.s}^{-1}$ les résultats obtenus pour $T=47^\circ\text{C}$ et $T=51^\circ\text{C}$ sont très proches avec respectivement $\beta = -3260.71 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et $\beta = -3323.45 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (soit une différence de 2% également). De fait, les variations des conditions environnementales sont parfois trop proches pour pouvoir estimer des variations (qui sont noyées dans les incertitudes de mesures).



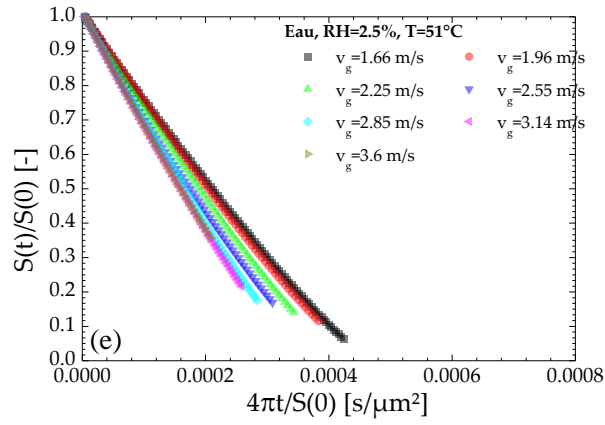
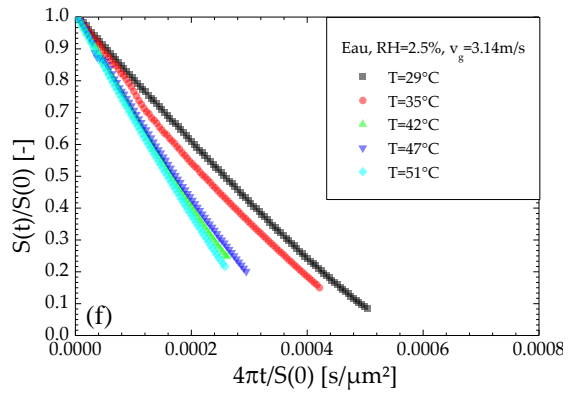
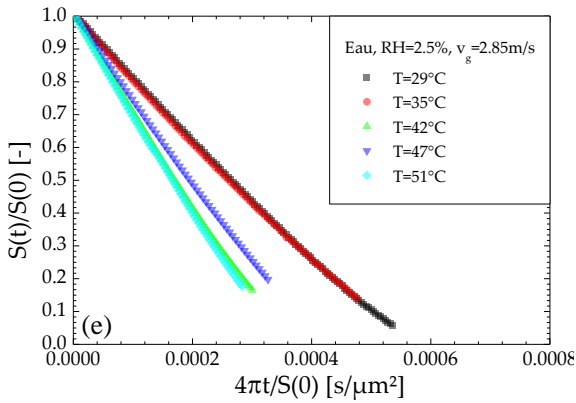
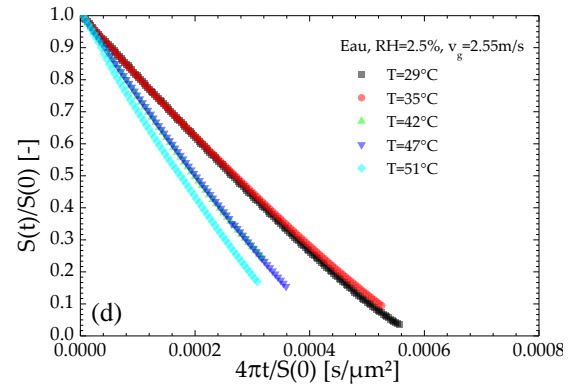
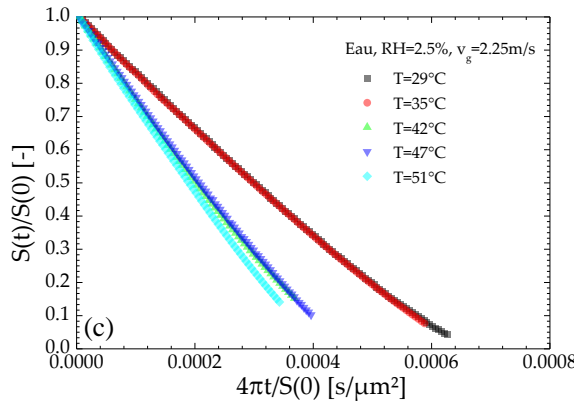
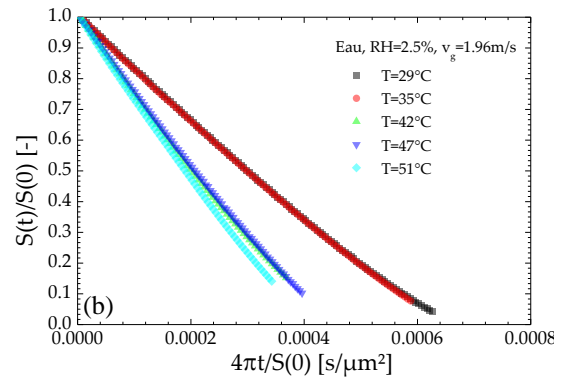
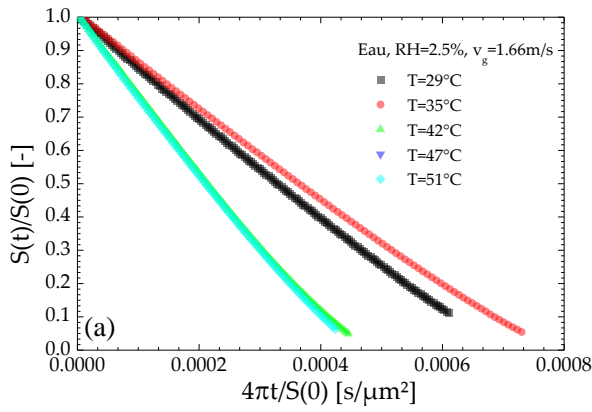


Figure 162 : Courbes d'évaporation de l'eau à RH=2.5% pour différentes vitesses gaz à (a) $T=29^{\circ}\text{C}$, (b) $T=35^{\circ}\text{C}$, (c) $T=42^{\circ}\text{C}$, (d) $T=47^{\circ}\text{C}$ et (e) $T=51^{\circ}\text{C}$.



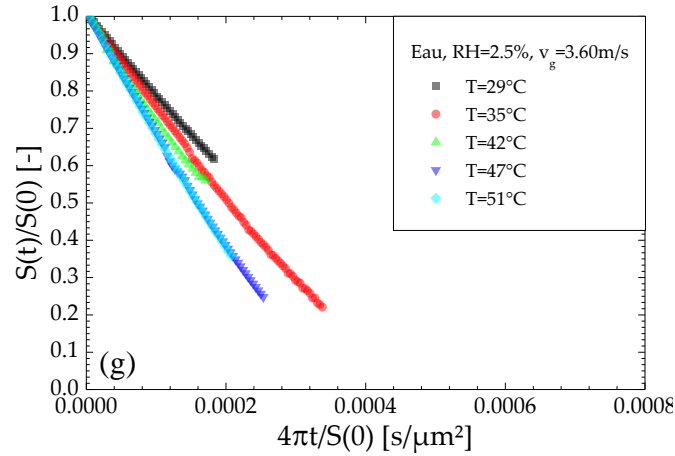


Figure 163 : Courbes d'évaporation de l'eau à RH=2.5% pour différentes températures à (a) $v_g=1.66$ m/s, (b) $v_g=1.96$ m/s, (c) $v_g=2.25$ m/s, (d) $v_g=2.55$ m/s, (e) $v_g=2.85$ m/s, (f) $v_g=3.14$ m/s et (g) $v_g=3.6$ m/s.

A partir des courbes d'évaporation de l'eau nous pouvons extraire les taux d'évaporation, voir la Figure 164. Notre remarque sur les faibles variations des conditions environnementales s'applique ici aussi. A noter que le point à $T=42^\circ\text{C}$ et $v_g = 3.60$ m.s⁻¹ est aberrant. Nous l'éliminerons de notre étude pour la suite.

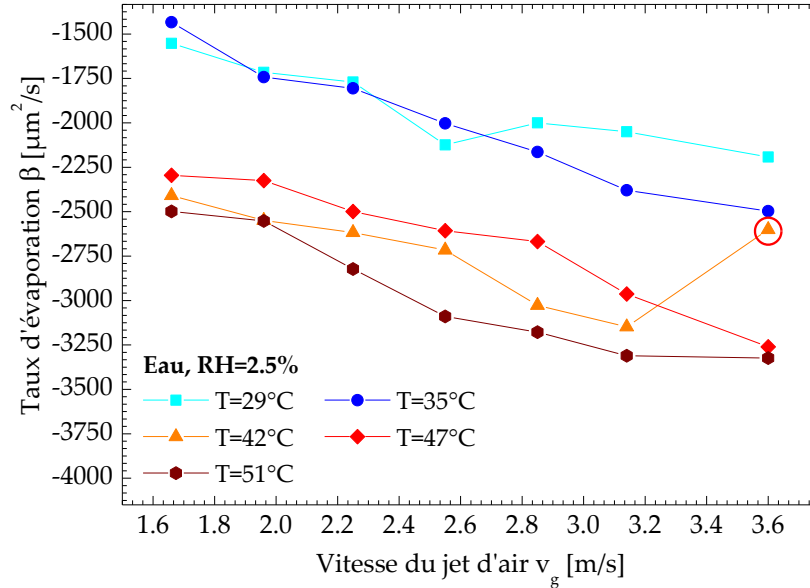


Figure 164 : Taux d'évaporation expérimental de l'eau pure pour différentes vitesses d'air, avec une hygrométrie relative RH=2.5% et une température variant de $T=29^\circ\text{C}$ à $T=51^\circ\text{C}$.

Bibliographie

1. Kudra, T. and A.S. Mujumdar, *Advanced drying technologies*. 2009: CRC Press.
2. Woo, M.W., A.S. Mujumdar, and W.R.W. Daud, *Spray Drying Technology*, ed. V. One. 2010, National University of Singapore, Singapore.
3. Mezhericher, M., A. Levy, and I. Borde, *Three-dimensional modelling of pneumatic drying process*. Powder Technology, 2010. **203**(2): p. 371-383.
4. Daubersies, L.S.V., *Séchage de fluides complexes en géométrie confinée*. 2012, Bordeaux 1.
5. Iskandar, F., L. Gradon, and K. Okuyama, *Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **265**(2): p. 296-303.
6. Lauga, E. and M.P. Brenner, *Evaporation-driven assembly of colloidal particles*. Physical Review Letters, 2004. **93**(23): p. 238-301.
7. Onofri, F., S. Barbosa, O. Touré, M. Woźniak, and C. Grisolia, *Sizing highly-ordered buckyball-shaped aggregates of colloidal nanoparticles by light extinction spectroscopy*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **126**: p. 160-168.
8. Jakubczyk, D., G. Derkachov, M. Kolwas, and K. Kolwas, *Combining weighting and scatterometry: Application to a levitated droplet of suspension*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **126**: p. 99-104.
9. Saha, A., R. Kumar, and S. Basu, *Infrared thermography and numerical study of vaporization characteristics of pure and blended bio-fuel droplets*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010. **53**(19): p. 3862-3873.
10. Saha, A., S. Basu, and R. Kumar, *Particle image velocimetry and infrared thermography in a levitated droplet with nanosilica suspensions*. Experiments in fluids, 2012. **52**(3): p. 795-807.
11. Ashkin, A., *Acceleration and trapping of particles by radiation pressure*. Physical Review Letters, 1970. **24**(4): p. 156.
12. Onofri, F., G. Grehan, and G. Gouesbet, *Electromagnetic Scattering From a Multilayered Sphere Located in an Arbitrary Beam*. Applied Optics, 1995. **34**(30): p. 7113-7124.
13. Yarin, A., M. Pfaffenlehner, and C. Tropea, *On the acoustic levitation of droplets*. Journal of Fluid Mechanics, 1998. **356**: p. 65-91.
14. Addab, Y., *Etude de l'évaporation et caractérisation optique d'une goutte en lévitation dans un champ acoustique*. 2012, IUSTI UMR 7343 CNRS/AMU, Marseille. p. 53.
15. Xu, R., *Particle Characterization: Light Scattering Methods*. 2002, New York: Kluwert Academic Publisher.
16. Onofri, F. and S. Barbosa, *Chapter II: Optical particle characterization*. Laser Metrology in Fluid Mechanics, ed. A.e. Boutier. 2012, London: Wiley-ISTE.
17. Beeck, J.P.A.J.v. and M.L. Riethmuller, *Nonintrusive measurements of temperature and size of single falling raindrops*. Applied Optics, 1995. **34**, no. 10: p. 1633-1639.
18. Onofri, F., M. Krzysiek, J. Mroczka, K.-F. Ren, S. Radev, and J.-P. Bonnet, *Optical characterization of bubbly flows with a near-critical-angle scattering technique*. Exp. in Fluids, 2009. **47**(4-5): p. 7731-732.
19. Onofri, F., M.A. Krzysiek, S. Barbosa, V. Messenger, K.-F. Ren, and J. Mroczka, *Near-critical-angle scattering for the characterization of clouds of bubbles: particular effects*. Appl. Opt., 2011. **50**(30): p. 5759-5769.

20. Onofri, F., S. Radev, M. Sentis, and S. Barbosa, *A physical-optics approximation of the near-critical-angle scattering by spheroidal bubbles*. Optics Letters, 2012. **37**(22): p. 4780-82.
21. Gaubert, Q., *Rapport Bibliographique: Caractérisation et modélisation des phénomènes gouvernant le séchage par atomisation de suspensions colloïdales*. 2015, Aix-Marseille Université/IFPEN: Marseille.
22. APV, *APV Dryer Handbook*. UMBC.
23. Salvatori, F., A. Dandeu, and J.-M. Schweitzer, *Revue d'état de l'art des critères de design des sécheurs par atomisation - Rapport interne IFPEN (confidentiel)*. 2016.
24. Cal, K. and K. Sollohub, *Spray drying technique. I: Hardware and process parameters*. Journal of pharmaceutical sciences, 2010. **99**(2): p. 575-586.
25. Spraying-System-Co, <http://www.spraying.fr/>.
26. Durdina, L., J. Jedelsky, and M. Jicha. *Spray structure of a pressure-swirl atomizer for combustion applications*. in *EPJ web of conferences*. 2012. EDP Sciences.
27. Beguin, B., E. Garbowski, and M. Primet, *Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition*. Journal of catalysis, 1991. **127**(2): p. 595-604.
28. Hellgardt, K. and D. Chadwick, *Effect of pH of precipitation on the preparation of high surface area aluminas from nitrate solutions*. Industrial & engineering chemistry research, 1998. **37**(2): p. 405-411.
29. Kotanigawa, T., M. Yamamoto, M. Utiyama, H. Hattori, and K. Tanabe, *The influence of preparation methods on the pore structure of alumina*. Applied Catalysis, 1981. **1**(3-4): p. 185-200.
30. Euzen, P., P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet, and C. Froidefond, *Alumina*. Handbook of porous solids, 2002: p. 1591-1677.
31. Poisson, R., J. Brunelle, P. Nortier, and A. Stiles, *Alumina, Catalysts Supports and Catalysts*. 1987, Stiles, AB ed.
32. Kirchner, S., *Approche multi-échelle de l'agrégation dans le procédé de précipitation de boehmite*. 2015.
33. Lippens, B. and J. De Boer, *Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction*. Acta Crystallographica, 1964. **17**(10): p. 1312-1321.
34. Tipakontitikul, R., A. Niyompan, K. Srisurat, N. Kanchanarat, and T. Tunkasiri, *Effect of pH in phase formation and morphology of the nanocrystalline boehmite powder prepared by a precipitation method*. Journal of the Microscopy Society of Thailand, 2008. **22**: p. 20.
35. Chiche, D., *Synthèse de la boehmite AIOOH en milieu aqueux en présence de complexants organiques polyfonctionnels: contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules*. 2007, Paris 6.
36. Merck, <http://www.merck-performance-materials.com/en/klebosol/klebosol.html>.
37. Schwarz, S., K. Lunkwitz, B. Kessler, U. Spiegler, E. Killmann, and W. Jaeger, *Adsorption and stability of colloidal silica*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **163**(1): p. 17-27.
38. Liu, Y., M. Tourbin, S. Lachaize, and P. Guiraud, *Silica nanoparticle separation from water by aggregation with AlCl₃*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **51**(4): p. 1853-1863.
39. Tourbin, M., *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement: Application aux processus d'agrégation et de rupture*. 2006, Institut National Polytechnique de Toulouse.

40. Hamaker, H., *The London — Van der Waals attraction between spherical particles*. physica, 1937. **4**(10): p. 1058-1072.
41. Lifshitz, E., *The theory of molecular attractive forces between solids*. 1956.
42. Marmur, A., *On approximate solutions to the pb equation for an asymmetric electrolyte*. Journal of colloid and interface science, 1979. **71**(3): p. 610-612.
43. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. 1967.
44. Derjaguin, B., *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Acta Physicochim. USSR, 1941. **14**: p. 633-662.
45. Verwey, E., W., and F. Th. G. Overbeek. 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam.
46. Islam, A., B. Chowdhry, and M. Snowden, *Heteroaggregation in colloidal dispersions*. Advances in colloid and interface science, 1995. **62**(2): p. 109-136.
47. Horibas, <http://www.horiba.com/fr/scientific/products>.
48. Haines, W.B., *Studies in the physical properties of soils: II. A note on the cohesion developed by capillary forces in an ideal soil*. The Journal of Agricultural Science, 1925. **15**(04): p. 529-535.
49. Fisher, R., *On the capillary forces in an ideal soil; correction of formulae given by WB Haines*. The Journal of Agricultural Science, 1926. **16**(03): p. 492-505.
50. Pauchard, L., *Des fractures et des plis*. 2008, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
51. Deegan, R.D., O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, and T.A. Witten, *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. Nature, 1997. **389**(6653): p. 827-829.
52. Hu, H. and R.G. Larson, *Marangoni effect reverses coffee-ring depositions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7090-7094.
53. Pauchard, L. and Y. Couder, *Invagination during the collapse of an inhomogeneous spheroidal shell*. EPL (Europhysics Letters), 2004. **66**(5): p. 667.
54. Cheow, W.S., S. Li, and K. Hadinoto, *Spray drying formulation of hollow spherical aggregates of silica nanoparticles by experimental design*. Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(5): p. 673-685.
55. Dugyala, V.R. and M.G. Basavaraj, *Evaporation of Sessile Drops Containing Colloidal Rods: Coffee-ring and Order-Disorder Transition*. The Journal of Physical Chemistry B, 2014.
56. Lintingre, É., G. Ducouret, F. Lequeux, L. Olanier, T. Périé, and L. Talini, *Controlling the buckling instability of drying droplets of suspensions through colloidal interactions*. Soft matter, 2015. **11**(18): p. 3660-3665.
57. Chauvet, F., P. Duru, S. Geoffroy, and M. Prat, *Three periods of drying of a single square capillary tube*. Physical review letters, 2009. **103**(12): p. 124502.
58. Leng, J., *Drying of a colloidal suspension in confined geometry*. Physical Review E, 2010. **82**(2): p. 021405.
59. Merlin, A., J.-B. Salmon, and J. Leng, *Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals*. Soft Matter, 2012. **8**(13): p. 3526-3537.
60. Bahadur, J., D. Sen, S. Mazumder, B. Paul, A. Khan, and G. Ghosh, *Evaporation-induced self assembly of nanoparticles in non-buckling regime: Volume fraction dependent packing*. Journal of colloid and interface science, 2010. **351**(2): p. 357-364.
61. Onofri, F.R.A., S. Barbosa, O. Touré, M. Woźniak, and C. Grisolia, *Sizing highly-ordered buckyball-shaped aggregates of colloidal nanoparticles by light extinction spectroscopy*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **126**(0): p. 160-168.

62. Sen, D., J. Melo, J. Bahadur, S. Mazumder, S. Bhattacharya, G. Ghosh, D. Dutta, and S. D'Souza, *Buckling-driven morphological transformation of droplets of a mixed colloidal suspension during evaporation-induced self-assembly by spray drying*. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, 2010. **31**(4): p. 393-402.
63. Sen, D., J. Bahadur, S. Mazumder, G. Verma, P. Hassan, S. Bhattacharya, K. Vijai, and P. Doshi, *Nanocomposite silica surfactant microcapsules by evaporation induced self assembly: tuning the morphological buckling by modifying viscosity and surface charge*. Soft Matter, 2012. **8**(6): p. 1955-1963.
64. Lyonnard, S., J. Bartlett, E. Sizgek, K. Finnie, T. Zemb, and J. Woolfrey, *Role of interparticle potential in controlling the morphology of spray-dried powders from aqueous nanoparticle sols*. Langmuir, 2002. **18**(26): p. 10386-10397.
65. Tsapis, N., E. Dufresne, S. Sinha, C. Riera, J. Hutchinson, L. Mahadevan, and D. Weitz, *Onset of buckling in drying droplets of colloidal suspensions*. Physical review letters, 2005. **94**(1): p. 018302.
66. Bertrand, G., C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, and C. Coddet, *Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(2): p. 263-271.
67. Filiatre, C., G. Bertrand, C. Coddet, and A. Foissy, *Alumina slurry formulation intended for spray-dried powder production*. Polymer international, 2003. **52**(4): p. 586-589.
68. Takahashi, H., N. Shinohara, M. Okumiya, K. Uematsu, T. Junichiro, Y. Iwamoto, and H. Kamiya, *Influence of Slurry Flocculation on the Character and Compaction of Spray-Dried Silicon Nitride Granules*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(4): p. 903-908.
69. Marago, O., P. Jones, F. Bonaccorso, V. Scardaci, P. Gucciardi, A. Rozhin, and A. Ferrari, *Femtonewton force sensing with optically trapped nanotubes*. Nano letters, 2008. **8**(10): p. 3211-3216.
70. Watson, D., N. Hagen, J. Diver, P. Marchand, and M. Chachisvilis, *Elastic light scattering from single cells: orientational dynamics in optical trap*. Biophysical journal, 2004. **87**(2): p. 1298-1306.
71. El Hajjaji, A. and M. Ouladsine, *Modeling and nonlinear control of magnetic levitation systems*. IEEE Transactions on industrial Electronics, 2001. **48**(4): p. 831-838.
72. Rhim, W.-K., K. Ohsaka, P.-F. Paradis, and R.E. Spjut, *Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation*. Review of scientific instruments, 1999. **70**(6): p. 2796-2801.
73. Tian, Y., R.G. Holt, and R.E. Apfel, *A new method for measuring liquid surface tension with acoustic levitation*. Review of scientific instruments, 1995. **66**(5): p. 3349-3354.
74. Trinh, E., P. Marston, and J. Robey, *Acoustic measurement of the surface tension of levitated drops*. Journal of colloid and interface science, 1988. **124**(1): p. 95-103.
75. Baxter, K., R.E. Apfel, and P.L. Marston, *Versatile resonance-tracking circuit for acoustic levitation experiments*. Review of Scientific Instruments, 1978. **49**(2): p. 224-226.
76. Yarin, A., G. Brenn, O. Kastner, and C. Tropea, *Drying of acoustically levitated droplets of liquid-solid suspensions: evaporation and crust formation*. Physics of Fluids, 2002. **14**(7): p. 2289-2298.
77. Miglani, A. and S. Basu, *Sphere to ring morphological transformation in drying nanofluid droplets in a contact-free environment*. Soft Matter, 2015. **11**(11): p. 2268-2278.
78. Faeth, G., *Current status of droplet and liquid combustion*. Progress in Energy and Combustion Science, 1977. **3**(4): p. 191-224.

79. Law, C., *Recent advances in droplet vaporization and combustion*. Progress in energy and combustion science, 1982. **8**(3): p. 171-201.
80. Bird, R.B., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*. 1960. Madison, USA, 1960.
81. Faeth, G. and R. Lazar, *Fuel droplet burning rates in a combustion gas environment*. AIAA Journal, 1971. **9**(11): p. 2165-2171.
82. Law, C. and H. Law, *Quasi-steady diffusion flame theory with variable specific heats and transport coefficients*. Combustion Science and Technology, 1976. **12**(4-6): p. 207-216.
83. Ranz, W. and W. Marshall, *Evaporation from drops*. Chemical Engineering Progress, 1952. **48**(3): p. 141-146.
84. Belkhef, Y., *Etude du comportement dynamique et du transfert de matière et de chaleur entre des particules sphériques et un écoulement laminaire ou turbulent*. 2008, INSA de Rouen.
85. Fujita, M., O. Koike, and Y. Yamaguchi, *Direct simulation of drying colloidal suspension on substrate using immersed free surface model*. Journal of Computational Physics, 2015. **281**: p. 421-448.
86. Handscomb, C., M. Kraft, and A. Bayly, *A new model for the drying of droplets containing suspended solids*. Chemical engineering science, 2009. **64**(4): p. 628-637.
87. Style, R.W. and S.S. Peppin, *Crust formation in drying colloidal suspensions*. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2010. The Royal Society.
88. Handscomb, C.S., *Simulating droplet drying and particle formation in spray towers*. 2009, University of Cambridge.
89. Fu, N., M.W. Woo, S.X.Q. Lin, Z. Zhou, and X.D. Chen, *Reaction Engineering Approach (REA) to model the drying kinetics of droplets with different initial sizes—experiments and analyses*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(8): p. 1738-1747.
90. Wrolstad, R.E., T.E. Acree, E.A. Decker, M.H. Penner, D.S. Reid, S.J. Schwartz, C.F. Shoemaker, D.M. Smith, and P. Sporns, *Handbook of Food Analytical Chemistry, Volume 1: Water, Proteins, Enzymes, Lipids, and Carbohydrates*. 2005: John Wiley & Sons.
91. Chandler, R.C., *Nature of bound water in colloidal systems*. Plant physiology, 1941. **16**(2): p. 273.
92. Couderc, J.-P., *Phénomènes de transfert en génie des procédés*. 2017.
93. Walton, D.E., *The morphology of spray-dried particles*. 1994, Aston University.
94. Bahadur, J., D. Sen, S. Mazumder, B. Paul, H. Bhatt, and S. Singh, *Control of buckling in colloidal droplets during evaporation-induced assembly of nanoparticles*. Langmuir, 2012. **28**(3): p. 1914-1923.
95. Bahadur, J., D. Sen, S. Mazumder, S. Bhattacharya, H. Frielinghaus, and G. Goerigk, *Origin of buckling phenomenon during drying of micrometer-sized colloidal droplets*. Langmuir, 2011. **27**(13): p. 8404-8414.
96. Bhardwaj, R., X. Fang, P. Somasundaran, and D. Attinger, *Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets: role of DLVO interactions and proposition of a phase diagram*. Langmuir, 2010. **26**(11): p. 7833-7842.
97. German, R.M., *Particle packing characteristics*. 1989.
98. King, L.V. *On the acoustic radiation pressure on spheres*. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1934. The Royal Society.
99. Al Zaitone, B., *Drying of Multiphase Single Droplets in Ultrasonic Levitator*. 2009, TU Darmstadt.

100. Strutt, J.W. and B. Rayleigh, *The Theory of Sound*. 1945, Dover Publication, New York.
101. Benenson, W. and H. Stöcker, *Handbook of physics*. 2002: Springer Science & Business Media.
102. Landau, L. and E. Lifshitz, *Fluid mechanics*. 1987. Course of Theoretical Physics, 1987.
103. Kastner, O., G. Brenn, D. Rensink, and C. Tropea, *The acoustic tube levitator—a novel device for determining the drying kinetics of single droplets*. Chemical engineering & technology, 2001. **24**(4): p. 335-339.
104. Rensink, D., *Verdunstung akustisch levitierter schwingender Tropfen aus homogenen und heterogenen Medien*. 2004.
105. Yarin, A., G. Brenn, O. Kastner, D. Rensink, and C. Tropea, *Evaporation of acoustically levitated droplets*. Journal of Fluid Mechanics, 1999. **399**: p. 151-204.
106. Schlichting, H., K. Gersten, and K. Gersten, *Boundary-layer theory*. 2000: Springer Science & Business Media.
107. Yarin, A., *Stationary dc streaming due to shape oscillations of a droplet and its effect on mass transfer in liquid–liquid systems*. Journal of Fluid Mechanics, 2001. **444**: p. 321-342.
108. Lamb, H., *Hydrodynamics*. 1932: Cambridge university press.
109. Trinh, E., A. Zwern, and T. Wang, *An experimental study of small-amplitude drop oscillations in immiscible liquid systems*. Journal of Fluid Mechanics, 1982. **115**: p. 453-474.
110. Wagner, W. and A. Kruse, *The industrial standard IAPWS-IF97 for the thermodynamic properties and supplementary equations for other properties*. Properties of Water and Steam, Springer, 1998: p. 1-354.
111. Hsu, C.-J. and R.E. Apfel, *A technique for measuring interfacial tension by quadrupole oscillation of drops*. Journal of Colloid and Interface Science, 1985. **107**(2): p. 467-476.
112. Boujemaa, S., M. Amielh, and M.P. Chauve, *Analyse spatio-temporelle de jets axisymétriques d'air et d'hélium*. Comptes Rendus Mécanique, 2004. **332**(11): p. 933-939.
113. Scheiman, J. and J. Brooks, *Comparison of experimental and theoretical turbulence reduction from screens, honeycomb, and honeycomb-screen combinations*. Journal of Aircraft, 1981. **18**(8): p. 638-643.
114. Mehta, R.D. and P. Bradshaw, *Design rules for small low-speed wind tunnels*. 1979, ROYAL AERONAUTICAL SOC 4 HAMILTON PL, LONDON, ENGLAND W1V OBQ. p. 443-449.
115. Bradshaw, P. and R. Pankhurst, *The design of low-speed wind tunnels*. Progress in Aerospace Sciences, 1964. **5**: p. 1-69.
116. Boutier, A., *Vélocimétrie laser pour la mécanique des fluides*. Traité MIM, série Géomécanique. 2012, Paris: Lavoisier.
117. Calluaud, D., *Développement d'une méthode de mesures tridimensionnelles par PIV Stéréoscopique: application à l'étude de l'écoulement naissant et établi autour d'un parallélépipède*. 2003, Poitiers.
118. Onofri, F.R.A. and S. Barbosa, *Granulométrie Optique in Métrologie laser pour la mécanique des fluides: granulométrie et techniques spectroscopiques*, A. Boutier, Editor. 2012. p. 98.
119. Arnott, W.P. and P.L. Marston, *Unfolded optical glory of spheroids: Backscattering of laser light from freely rising spheroidal air bubbles in water*. Appl. Opt., 1991. **30**(24): p. 3429-3942.
120. Schaub S.A., Alexander D.R., and Barton J.P., *Theoretical model for the image formed by a spherical particle in a coherent imaging system: comparison to experiment*. . Opt. Eng., 1989. **28**(5): p. 565-.

121. Ren K-F., *Diffusion des faisceaux finis par des particules et applications aux diagnostics optiques*. 2002, Habilitation, University of Rouen, France.
122. Hespel, C., K.F. Ren, G. Gréhan, and F. Onofri, *Numerical study of glare spot phase Doppler anemometry*. Optics Communications, 2008. **281**(6): p. 1375-1383.
123. Fdida N. and Blaisot J-B., *Drop size distribution measured by imaging: determination of the measurement volume by the calibration of the point spread function*. Meas. Sci. Technol. , 2010. **21**(2).
124. Goodman, J.W., *Introduction to Fourier Optic*. Mac. Graw-Hill, New York, 1960.
125. Pentland A.P., *A new sense for depth of field*. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1987. **9**(4).
126. Onofri, F. and S. Barbosa, *Chapter II: Optical particle characterization*, in *Laser Metrology in Fluid Mechanics*, A. Boutier, Editor. 2012, Wiley-ISTE: London.
127. Malot, H. and J.B. Blaisot, *Droplet size distribution and sphericity measurements of low-density sprays through image analysis*. Part. Part. Syst. Charact., 2000. **17**(4): p. 146-158.
128. Fdida, N., *Développement d'un système de granulométrie par imagerie. Application aux sprays larges et hétérogènes*. 2008, Thèse de doctorat, Université de Rouen.
129. Sentis, M.P.L., F.R.A. Onofri, and F. Lamadie, *Photonic jet reconstruction for particle refractive index measurement by digital in-line holography*. Optics Express, 2017. **25**(2): p. 867-873.
130. Sentis, M.P.L., L. Bruel, S. Charton, F.R.A. Onofri, and F. Lamadie, *Digital in-line holography for the characterization of flowing particles in astigmatic optical systems*. Optics and Lasers in Engineering, 2017. **88**: p. 184-196.
131. Fresnel, A., *Oeuvres*. Ann. Chim et Phys, 1816. **1**: p. 89-129.
132. Wozniak, M., F.R.A. Onofri, S. Barbosa, J. Yon, and J. Mroczka, *Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from TEM images*. Journal of Aerosol Science, 2012. **47**: p. 12-26.
133. van de Hulst, H.C., *Light Scattering by Small Particles*. 1957, New-York: Dover Publications.
134. Sentis, M.P.L., F.R.A. Onofri, L. Méès, and S. Radev, *Scattering of light by large bubbles: Coupling of geometrical and physical optics approximations*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2016. **170**: p. 8-18.
135. Adam, J.A., *The mathematical physics of rainbows and glories*. Phys. Rep., 2002. **356**(4-5): p. 229-365.
136. Nussenzveig, H.M., *Diffraction effects in semiclassical scattering*. 1992, Cambridge: Cambridge University Press.
137. Onofri, F., *Diagnostics Optiques des Milieux Multiphasiques*. 2005, Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), Université de Provence, Marseille (France).
138. Theusner, M., *Photographic observation of a natural fourth-order rainbow*. Applied Optics, 2011. **50**(28): p. F129-F133.
139. Onofri, F., A. Lenoble, H. Bultynck, and P.-H. Guéring, *High-resolution laser diffractometry for the on-line sizing of small transparent fibres*. Optics Communications, 2004. **234**(1-6): p. 183-191.
140. Onofri, F.R.A. and M. Sentis, *Coupling of geometrical and physical optics approximations: scattering of light by large bubbles*, in *11th international conference series on Laser-light and Interactions with Particles (LIP2016)*. 2016, Xidian University: X'ian, China.

141. Sentis, M., *Modelling and inversion of particle light scattering diagrams recorded with conformable organic photosensors*, in IUSTI UMR 7343. 2014, Aix-Marseille Université.
142. Hovenac, E.A. and J.A. Lock, *Assessing the contribution of surface waves and complex rays to far-field scattering by use of the Debye series*. J. Opt. Soc. Am. A, 1992. 9(5): p. 781-795.
143. Huygens, C., *Traité de la lumière*. 1690.
144. Born, M. and E. Wolf, *Principles of optics : Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 1999, Cambridge, UK: Cambridge university press.
145. Poicelot, P., *Sur le théorème de Babinet au sens de la théorie électromagnétique*. Annales des Télécommunications, 1957. 12(12): p. 410-414.
146. Airy, G.B., *On the intensity of light in the neighbourhood of a caustic*. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 1838. 6(3): p. 397-403
147. Thom, R., G. Giorcello, and S. Morini, *Paraboles et catastrophes Entretiens sur les mathématiques, la science et la philosophie*. 1983.
148. Nye, J.F., *Natural Focusing and Fine Structure of Light: Caustics and Wave Dislocations*. 1999, London: IOP Publishing Ltd.
149. Borghi, R., *On the numerical evaluation of cuspid diffraction catastrophes*. Journal of the Optical Society of America A, 2008. 25(7): p. 1682-1690.
150. Watson D.M., *Diffraction from raindrops*. 2004: Physics lecture notes, Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, USA.
151. Watson D.M. *Physics lecture notes, outline, and readings, Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, USA*. <http://www.pas.rochester.edu/~dmw/phy218/Lectures.htm>, 2004.
152. Onofri, F.R.A., S. Radev, M. Sentis, and S. Barbosa, *Physical-optics approximation of near-critical-angle scattering by spheroidal bubbles*. Opt. Lett., 2012. 37(22): p. 4780-4782.
153. Abramowitz, M. and I.A. Stegun, *Handbook of mathematical Functions*. 1965, New-York: Dover inc.
154. Onofri, F. and S. Barbosa, *Chapter I: Basics on light scattering properties of small particles*, in *Laser Metrology in Fluid Mechanics*, A. Boutier, Editor. 2012, Wiley-ISTE: London.
155. Vetrano, M.R., J.P.A.J. van Beeck, and M.L. Riethmuller, *Global rainbow thermometry: improvements in the data inversion algorithm and validation technique in liquid-liquid suspension*. Applied optics, 2004. 43(18): p. 3600-3607.
156. Mie, G., *Beiträge zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, 1908. 330(3): p. 377-445.
157. Lorenz, L., *Lysbevaegelsen i og uden for en hal plane lysbølge belyst kulge*. Vidensk. Selk. Skr., 1898. 6: p. 1-62.
158. C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. 1983, New-York: Wiley.
159. Xu, R., *Particle characterization : light scattering methods*. 2002, Dordrecht: Kluwer Academic Publisher.
160. Onofri, F. and S. Barbosa, *Diffusion de la Lumière (Chapitre 1)*. Métrologie laser pour la mécanique des fluides: granulométrie et techniques spectroscopiques. 2012, Paris: Boutier.
161. Barber, S.C. and P.W. Hill, *Light Scattering by particles : computational methods*. 1990, London: World Scientific.
162. Bohren, C.F. and D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. 1998, New york: Wiley & Sons.

163. Barton, J.P., D.R. Alexander, and S.A. Schaub, *Internal and Near-Surface Electromagnetic Fields for a Spherical Particle Irradiated by a Focused Laser Beam*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(4): p. 1632-1639.
164. Gouesbet, G., B. Maheu, and G. Grehan, *Light Scattering From a Sphere Arbitrarily Located in a Gaussian Beam, Using a Bromwich Formulation*. Journal of the Optical Society of America A, 1988. **5**(9): p. 1427-1443.
165. Kerker, M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. 1969, New York: Academic Press.
166. Aden, A.L. and M. Kerker, *Scattering of electromagnetic waves from two Concentric spheres*. J. of Appl. Phys., 1951. **22**: p. 1242-1246.
167. Asano, S. and G. Yamamoto, *Light Scattering by a Spheroidal Particle*. Applied optics, 1975. **14**(1): p. 29-49.
168. Ren K-F., Grehan G., and Gouesbet G. , *Scattering of a Gaussian beam by an infinite cylinder in the framework of generalized Lorenz-Mie theory: formulation and numerical results* J. Opt. Soc. Am. A, 1997. **14**(11): p. 3014-.
169. Onofri, F., G. Gréhan, and G. Gouesbet, *Electromagnetic scattering from a multilayered sphere located in an arbitrary beam*. Applied optics, 1995. **34**(30): p. 7113-7124.
170. Wu, Z.S. and Y.P. Wang, *Electromagnetic scattering for multilayered sphere: Recursive algorithms*. Radio Science, 1991. **26**(6): p. 1393-1401.
171. Bhandari, R., *Scattering coefficients for a multilayered sphere: analytic expressions and algorithms*. Applied Optics, 1985. **24**(13): p. 1960-1967.
172. Onofri, F., D. Blondel, G. Gréhan, and G. Gouesbet, *On the Optical Diagnosis and Sizing of Spherical Coated and Multilayered Particles with phase-Doppler anemometry*. Particle & Particle Systems Characterization, 1996. **13**(2): p. 104-111.
173. Debye, P., *Der lichtdruck auf kugeln von beliebigem material*, in *Ann. Phys.* 1909. p. 57-136.
174. Hovenac, E.A., *Calculation of far-field scattering from nonspherical particles using a geometrical optics approach*. Applied Optics, 1991. **30**(33): p. 4739-4746.
175. Onofri, F. and J.-P. Bonnet *Interprétation par le calcul des séries de Debye de certains mécanismes de diffusion de la lumière* in 9ème Congrès Francophone de Vélocimétrie Laser, M.L. Riethmuller, Editor. 2004, ULB-VKI: Bruxelles, Belgium. p. 8.
176. Xu, R., *Particle characterization: Light scattering methods*. 2001, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
177. Onofri, F.A., M. Krzysiek, J. Mroczka, K.-F. Ren, S. Radev, and J.-P. Bonnet, *Optical characterization of bubbly flows with a near-critical-angle scattering technique*. Exp. in Fluids, 2009. **47**(4-5): p. 721-732.
178. Frohn, A. and N. Roth, *Dynamics of Droplets*. Heidelberg Springer Verlag.
179. van Beeck, J.P.A.J., D. Giannoulis, L. Zimmer, and M.L. Riethmuller, *Global rainbow thermometry for droplet-temperature measurement*. Optics Letters, 1999. **24**(23): p. 1696-1698.
180. Roth N., Anders K., and Frohn A., *Simultaneous measurement of temperature and size of droplets in micrometer range*. J. of Laser. Appl., 1990. **2**(1): p. 37-42.
181. van Beeck, J.P.A. and M.L. Riethmuller, *Non intrusive measurements of temperature and size of raindrops*. Appl. Opt., 1994. **34**: p. 1633-1639.
182. Sankar S.V., Ibrahim K.M., Buermann D.H., Fidrich M.J., and Bachalo W.D. *An integrated Phase Doppler/Rainbow refractometer system for simultaneous measurement of*

- droplet size, velocity, and refractive index. in *3rd Int. Cong. on Optical Partical Sizing*, pages 275-284,. 1993. August 23-26, Yokohama (JAPAN).
183. Onofri, F.R.A., M.A. Krzysiek, S. Barbosa, V. Messenger, K.-F. Ren, and J. Mroczka, *Near-critical-angle scattering for the characterization of clouds of bubbles: particular effects*. Appl. Opt, 2011. **50**(30): p. 5759-5769.
 184. van Beeck, J.P.A.J. and M.L. Riethmuller, *Rainbow phenomena applied to the measurement of droplet size and velocity and to the detection of nonsphericity*. Applied optics, 1996. **35**(13): p. 2259-2266.
 185. Saengkaew, S., T. Charinpanikul, C. Laurent, Y. Biscos, G. Lavergne, G. Gouesbet, and G. Gréhan, *Processing of individual rainbow signals*. Exp. Fluids, 2010. **48**: p. 111-119.
 186. Moebius, W., *Zur theorie des regenbogen und experimentelle prüfung*. Ann. Phys.-Berlin, 1911. **IV**: p. 1498-1558.
 187. Yu, H., F. Xu, and C. Tropea, *Spheroidal droplet measurements based on generalized rainbow patterns*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **126**: p. 105-112.
 188. Yu, H., F. Xu, and C. Tropea, *Optical caustics associated with the primary rainbow of oblate droplets: simulation and application in non-sphericity measurement*. Optics express, 2013. **21**(22): p. 25761-25771.
 189. Onofri, F.R.A., K.F. Ren, M. Sentis, Q. Gaubert, and C. Pelcé, *Experimental validation of the vectorial complex ray model on the inter-caustics scattering of oblate droplets*. Optics Express, 2015. **23**(12): p. 15768-15773.
 190. Ren, K.F., F. Onofri, C. Rozé, and T. Girasole, *Vectorial complex ray model and application to two-dimensional scattering of plane wave by a spheroidal particle*. Opt. Lett., 2011. **36**(3): p. 370-372.
 191. Wilms, J. and B. Weigand, *Composition measurements of binary mixture droplets by rainbow refractometry*. Applied optics, 2007. **46**(11): p. 2109-2118.
 192. Li, H., C.D. Rosebrock, T. Wriedt, and L. Mädler, *The effect of initial diameter on rainbow positions and temperature distributions of burning single-component n-Alkane droplets*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.
 193. Saengkaew, S., V. Bodoc, G. Lavergne, and G. Grehan, *Application of global rainbow technique in sprays with a dependence of the refractive index on droplet size*. Optics Communications, 2013. **286**(0): p. 295-303.
 194. Onofri, F., *Prise en compte des dimensions finies des faisceaux d'éclairage en granulométrie optique: anémométrie phase Doppler, applications aux diagnostics des milieux diphasiques*. 1995, Ph.D. thesis, Université de Rouen, Rouen (France).
 195. M., S., E.D. Hirleman, H. Saleheen, D.Q. Chowdhury, and S.C. Hill. *Rainbows and radially-inhomogeneous doplets*. in *3rd Int. Cong. on Optical Partical Sizing 1993*. Yokohama (JAPAN).
 196. van Beeck J.P.A.J., Giannoulis D., L. Zimmer, and M.L. Riethmuller, *Global rainbow thermometry for droplet-temperature measurement*. Opt. Lett., 1999. **24**: p. 1696-.
 197. Bodoc V., Rouzaud O., and Lavergne G. *Mesure de la température des gouttes bi-composant en évaporation avec la technique Arc-en-Ciel Global*. in *Congrès Francophone de Techniques Laser (CFTL), Vandoeuvre-lès-Nancy (France), 14 - 17 Sept., paper 1.3*. 2010.
 198. Onofri F., *Logiciel de simulation de l'arc-en-ciel global (GRAS 1.0)*. 2005, IUSTI UMR n°6595 CNRS-Université de Provence, Marseille (France).
 199. Krzysiek, M., *Particle systems characterization by inversion of critical light scattering patterns* 2009, PhD thesis, Aix-Marseille University: Marseille, France.

200. Mishchenko, M.I., J.M. Dlugach, and L. Liu, *Applicability of the effective-medium approximation to heterogeneous aerosol particles*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2016. **178**: p. 284-294.
201. Markel, V.A., *Maxwell Garnett approximation (advanced topics): tutorial*. Journal of the Optical Society of America A, 2016. **33**(11): p. 2237-2255.
202. Markel, V.A., *Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial*. Journal of the Optical Society of America A, 2016. **33**(7): p. 1244-1256.
203. Bottcher, C.J.F., *Theory of Electric Polarization*. 1952, Amsterdam: Elsevier.
204. Mejdoubi, A., *Étude par simulation numérique des propriétés diélectriques d'hétérostructures multiphasiques contenant des inclusions de forme arbitraire*. 2007, Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, Brest.
205. Abbasali, N., *Computation and analysis of effective permittivity of thin film nanostructures : an effective medium perspective*. . 2010, PhD Thesis, The University of Toledo, Spain.
206. Barbosa, S., F.R.A. Onofri, L. Couédel, and C. Arnas, *Investigation with light extinction spectroscopy of the dynamic of a growing dust particle cloud in plasma discharge*, in *11th international conference series on Laser-light and Interactions with Particles (LIP2016)*. 2016, Xidian University: X'ian, China.
207. Marquardt, D., *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 1963. **11**(2): p. 431-441.
208. Levenberg, K., *A method for the solution of certain non-linear problems in least squares*. Quarterly Journal of Applied Mathematics, 1944. **II**(2): p. 164-168.
209. Dlugach, J.M. and M.I. Mishchenko, *Scattering properties of heterogeneous mineral particles with absorbing inclusions*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015.
210. Hulst, H.C., *Light Scattering by Small Particles*. 1957, New York: Courier Dover Publications.
211. Onofri, F., L. Bergougnoux, J.-L. Firpo, and J. Misguich-Ripault, *Size, velocity, and concentration in suspension measurements of spherical droplets and cylindrical jets*. Applied optics, 1999. **38**(21): p. 4681-4690.
212. Sentis, M., F.R.A. Onofri, O. Dhez, J.-Y. Laurent, and F. Chauchard, *Organic photo sensors for multi-angle light scattering characterization of particle systems*. Optics Express, 2015. **23**(21): p. 27536-27541.
213. Nye, J.F., *Rainbow scattering from spheroidal drops —an explanation of the hyperbolic umbilic foci*. Nature 1984. **312**(5994): p. 531-532.
214. Berry, M.V., J.F. Nye, and F.J. Wright, *The Elliptic Umbilic Diffraction Catastrophe*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1979. **291**(1382): p. 453-484.
215. Marston, P.L., *Surprises and anomalies in acoustical and optical scattering and radiation forces*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015. **162**: p. 8-17.
216. Marston, P.L. and E.H. Trinh, *Hyperbolic umbilic diffraction catastrophe and rainbow scattering from spheroidal drops*. Nature, 1984. **312**: p. 529-531.
217. He, H., W. Li, X. Zhang, M. Xia, and K. Yang, *Light scattering by a spheroidal bubble with geometrical optics approximation*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2012. **113**(12): p. 1467-1475.

218. Xu, F., K.F. Ren, and X. Cai, *Extension of geometrical-optics approximation to on-axis Gaussian beam scattering. I. By a spherical particle*. Applied optics, 2006. **45**(20): p. 4990-4999.
219. Xu, F., K.F. Ren, X. Cai, and J. Shen, *Extension of geometrical-optics approximation to on-axis Gaussian beam scattering. II. By a spheroidal particle with end-on incidence*. Applied Optics, 2006. **45**(20): p. 4990-4999.
220. Lock, J.A., *Ray scattering by an arbitrarily oriented spheroid. I. Diffraction and specular reflection*. Applied Optics, 1996. **35**(3): p. 500-514.
221. Lock, J.A., *Ray scattering by an arbitrarily oriented spheroid. II. Transmission and cross-polarization effects*. Applied Optics, 1996. **35**(3): p. 515-531.
222. Ren, K.F., F. Onofri, C. Rozé, and T. Girasole, *Vectorial complex ray model and application to two-dimensional scattering of plane wave by a spheroidal particle*. Optics letters, 2011. **36**(3): p. 370-372.
223. Jiang, K., X.e. Han, and K.F. Ren, *Scattering of a Gaussian beam by an elliptical cylinder using the vectorial complex ray model*. JOSA A, 2013. **30**(8): p. 1548-1556.
224. Yang, M., Y. Wu, X. Sheng, and K.F. Ren, *Comparison of scattering diagrams of large non-spherical particles calculated by VCRM and MLFMA*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015. **162**: p. 143-153.
225. Deschamps, G.A., *Ray techniques in electromagnetics*. Proceedings of the IEEE, 1972. **60**(9): p. 1022-1035.
226. Sheng, X.Q., J.M. Jin, J.M. Song, W.C. Chew, and C.C. Lu, *Solution of combined-field integral equation using multilevel fast multipole algorithm for scattering by homogeneous bodies*. . IEEE Transactions on Antennas and Propagation 1998. **46**(11): p. 1718-1726.
227. Onofri, F.R.A., Q. Gaubert, C. Pelcé, and K.-F. Ren, *On the characterization of the size and temperature of non-spherical droplets from the analysis on the rainbow scattering region in 11th international conference series on Laser-light and Interactions with Particles (LIP2016)*. 2016, Xidian University: X'ian, China.
228. Ren, K.F., F.R.A. Onofri, M. Sentis, Q. Gaubert, M. Yang, and X. Sheng, *The fine structure in the scattering diagrams of large ellipsoidal droplets predicted by the Vectorial Complex Ray Model*, in *9th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flows (ISMTMF)*. 2015: Sapporo, Japan.
229. Onofri, F.R.A., K.F. Ren, Q. Gaubert, and M. Sentis, *Fine structures of the near-backward scattering of single spheroid droplets: characterization of size and temperature in XVth Electromagnetic & Light Scattering Int. Conference (ELS XV), L.I.f.T.R. (TROPOS)*", Editor. 2015: Leipzig, Germany. p. 64.
230. Gaubert, Q., F. Onofri, S. Barbosa, S. Salvatori, E. Lecolier, M. Woźniak, and K. Ren. *Caractérisation par techniques PIV et diffractométrie Arc-en-ciel de l'évaporation de gouttes de fluides purs et complexes piégées dans un champ acoustique*. in *Congrès Francophone de Techniques Laser (CFTL 2016)*. 2016. Toulouse, France.
231. Nye, J., *Rainbow scattering from spheroidal drops—an explanation of the hyperbolic umbilic foci*. 1984.
232. Gaubert, G., F.R.A. Onofri, S. Barbosa, S. Salvatori, E. Lecolier, M. Woźniak, and K. Ren. *Evaporation of droplets of pure and complex fluids trapped in an acoustic field with PIV and rainbow diffractometry techniques*. in *18th International Symposium on the Application of Laser and Imaging Techniques to Fluid Mechanics • LISBON | PORTUGAL • JULY 4 – 7, 2016*. 2016. Lisbon, Portugal.

233. Montet, C., *Caractérisation de nanoparticules et systèmes nanoparticulaires complexes par analyse de la diffusion multi-angulaire de la lumière*. 2017, Aix-Marseille Université.
234. Witten, T.A. and L.M. Sander, *Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon*. Physical Review Letters, 1981. **47**(19): p. 1400-1403.
235. Meakin, P., *Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation*. Physical Review Letters, 1983. **51**(13): p. 1119-1122.
236. Salmon, J.-B., *Séchage microfluidique d'une dispersion de nanoparticules*. 2013.
237. Froessling, N., *On the evaporation of falling drops*. 1968, DTIC Document.
238. Kramers, H., *Heat transfer from spheres to flowing media*. Physica, 1946. **12**(2-3): p. 61-80.

Résumé et mots clefs

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre des recherches sur l'optimisation du séchage par atomisation de suspensions colloïdales employées pour la production de supports de catalyseurs. Pour mieux appréhender les phénomènes fondamentaux qui régissent ce procédé, le problème a été ramené à celui de l'étude expérimentale et la modélisation du séchage d'une goutte unique en lévitation dans un champ acoustique sous flux gazeux. L'expérience permet de contrôler des paramètres comme la composition de la suspension, la température ou le taux d'hygrométrie de la chambre d'évaporation. Le suivi du séchage a été réalisé à l'aide de techniques optiques (vélocimétrie laser, imagerie en transmission et diffractométrie à l'angle d'arc-en-ciel) et des analyses post-mortem complémentaires. L'emploi de la diffractométrie arc-en-ciel a nécessité le développement d'un modèle d'optique géométrique avancé capable de décrire la diffusion de gouttes ellipsoïdales et les effets des suspensions nano particulières sur le phénomène d'arc-en-ciel. Le modèle de séchage est un modèle à symétrie radiale. Il permet de prédire les taux d'évaporation, les profils internes de concentration et la déformation finale du grain. Les comparaisons expérimentales ont montré qu'il prédit très correctement le taux de séchage des gouttes colloïdales pour des nombres de Reynolds compris entre 100 et 230, des températures comprises entre 25°C et 55°C et des taux d'hygrométrie compris entre 2.5% et 70%. Il ressort également que le seuil de croûtage, identifié ici à partir du changement de régime du taux d'évaporation, semble intervenir pour des concentrations volumiques locales en nanoparticules de l'ordre de 12.3% bien inférieures aux concentrations de blocage des pâtes.

Mots clefs : évaporation, suspension, colloïde, nanoparticule, lévitation acoustique, arc-en-ciel, caustique, diffractométrie, diffusion de la lumière, inversion.

Abstract and keywords

This PhD work takes place in the framework of researches on the optimization of the spray drying of colloidal suspensions used for catalyst support production. To better understand fundamental phenomena governing this process, the problem is reduced to the experimental study and modelling of the drying of a single droplet levitated in an acoustic field with an external gas flow. The experiment allows also controlling parameters such as composition of the suspension, temperature or humidity inside evaporation chamber. The drying is monitored using *in situ* optical diagnostics (particle image velocimetry, shadowgraphy and rainbow diffractometry) as well as post-mortem analyzes. The use of rainbow diffractometry has required the development of advanced light scattering models accounting for the droplet non-sphericity and heterogeneity. The drying model is a model with radial symmetry. It predicts various quantities such as the droplet evaporation rate, internal concentration profile or the deformation of the final grain. Experimental comparisons show that this model can accurately predicts the drying rate of colloidal droplet for Reynolds numbers ranging from 100 to 230, temperatures between 25°C and 55°C and relative humidity between 2.5% and 70%. It is also shown that the crust compactness factor, about 12% when identified from the change in the rate of evaporation, is much lower than that reported classically for the jamming of dense suspensions.

Keywords: drying, suspension, colloid, nanoparticle, acoustic levitation, rainbow, caustic, diffractometry, light scattering, inversion.