

CAHIER FIRP N° F552-A

MODULE D'ENSEIGNEMENT EN PHENOMENES INTERFACIAUX

en français

METHODES d'analyse granulométrique

Jean Lachaise et Jean-Louis Salager

LABORATOIRE DE FORMULATION, INTERFACES
RHEOLOGIE ET PROCÉDES



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Mérida-Venezuela
Version # 1 (1991)

METHODES d'ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Table des matières

1. INTRODUCTION
2. REFLECTANCE
3. TURBIDITE
4. MICROSCOPIE et ANALYSE D'IMAGE
5. SEDIMENTATION
6. COMPTEURS avec ORIFICES
7. DIFFRACTION de LUMIERE COHERENTE

1. INTRODUCTION

L'importance de la définition d'un paramètre caractéristique d'une dispersion ou d'une émulsion, comme un diamètre "moyen", apparaît clairement dans la littérature qui traite des applications, par exemple : les propriétés de prise et de résistance du béton dépendent du diamètre moyen et de la dimension ; le pouvoir de recouvrement des peintures, le goût des émulsions alimentaires et l'efficacité des dispersions ou émulsions pharmaceutiques, dépendent également de ces caractéristiques.

On peut déterminer la granulométrie d'une émulsion par différentes méthodes expérimentales, qui se basent sur des phénomènes physiques. D'un côté on peut les classer en méthodes "globales" qui se basent sur une propriété moyenne du système, comme sa surface ou sa réflectance, et qui donc, donnent seulement un diamètre équivalent; et d'un autre côté, en méthodes "individuelles" qui considèrent les propriétés à l'échelle de la goutte, et qui, grâce à une analyse statistique, conduisent à la dimension moyenne.

On insistera sur la seconde catégorie, laquelle peut se sous-diviser en fonction des phénomènes mis en cause [AMS, 1963] : microscopie et analyse de l'image ; dispersion de radiation ; diffraction de radiation ; propriétés électriques et mouvements relatif goutte-phase externe. Il existe quelques textes sur ce thème général [Groves et Wyatt-Sargent, 1972 ; Allen, 1975 ; Groves, 1978, 1980].

2. REFLECTANCE

L'intensité de la coloration d'une émulsion O/W, dont la phase interne contient un colorant, décroît avec le diamètre des gouttes (pour un contenu de phase interne constant) pour des gouttes entre 1 et 30 μm . Lloyd [1959] a trouvé une relation linéaire entre le pourcentage de réflectance et le logarithme du diamètre V/S :

$$\log (\%R) = - C_1 \log \langle a \rangle_{V/S} = \log C_2$$

où C_1 et C_2 sont des constantes caractéristiques de l'émulsion (d'une valeur typiquement de 0.55 et 60 respectivement), et $\langle a \rangle_{V/S}$ le diamètre moyen défini comme rapport volume/surface, appelé de Sauter, lequel est inversement proportionnel à la surface spécifique. %R se rapporte au pourcentage de réflectance pour une longueur d'onde donnée visible (450 nm). De telles mesures peuvent se réaliser avec une haute proportion de phase interne, et on recommande d'ajuster la concentration de colorant dans la phase interne, pour que la relation de transmittance entre la phase externe et la phase interne soit de l'ordre de 5, pour la longueur d'onde utilisée.

$$\log [T_e / T_i] = \log 5 = 0.7$$

3. TURBIDITE

Quand la lumière traverse une émulsion contenant deux liquides d'indices de réfraction différents, une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est déviée (dispersée), ce qui réduit la quantité transmise.

Si un faisceau de lumière monochromatique passe à travers d'une émulsion monodispersée diluée, dont les gouttes ont un diamètre "a" et un indice de réfraction "n*", et si "n°" est l'indice de réfraction de la phase externe, la quantité de lumière dispersée est proportionnelle au carré du diamètre de la goutte et a une fonction "£" appelée coefficient de dispersion [Llothian et Chappel, 1951].

La densité optique "D" de l'émulsion dans une cellule d'épaisseur "x", s'obtient par l'application de la loi de Beer-Lambert :

$$D = \log \left(\frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmise}}} \right) = \left(\frac{\pi}{4} \right) a^2 \text{£} \times n_v \log e$$

où "I" est l'intensité lumineuse, "e" le coefficient d'extinction, et "n_v" le nombre de gouttes par unité de volume.

Pour des émulsions polydispersées dans lesquelles "f_i" représente la fraction des gouttes de diamètre "a_i" :

$$D = (\pi/4) n_v \times \left[\sum \text{£}_i f_i a_i^2 \right] \log e$$

Si la proportion de la phase interne es "f" et si la dilution est "m" fois par rapport à l'émulsion originale, le volume de la phase interne par unité de volume de l'émulsion diluée est :

$$f/m = (\pi/6) n_v \left[\sum f_i a_i^3 \right]$$

En remplaçant "n_v" dans la relation antérieure on trouve :

$$D = 3 f \times \left[\sum \text{£}_i f_i a_i^2 \right] \log e / 2 m \langle a \rangle_v^3$$

La turbidité "T" se définit comme la densité optique d'une émulsion contenant 1 % de la phase interne (f = 0.01) à l'intérieur d'une cellule d'épaisseur x = 1 cm.

$$T = \frac{0.015 \log e \left(\sum \text{£}_i f_i a_i^2 \right)}{\langle a \rangle_v^3}$$

Le coefficient de dispersion "£_i" dépend des facteurs suivants [Goulden, 1958] : (a) la relation entre la granulométrie et la longueur d'onde employée ; (b) les indices de réfraction ; (c) l'absorption de la lumière, en général négligeable dans le spectre visible.

Van de Hulst [1957] a calculé que pour des émulsions qui ne présentent pas d'interférence entre les gouttes :

$$\xi = 2 - 4 \frac{(\sin \beta)}{\beta} + 4 \frac{(1 - \cos \beta)}{\beta^2}$$

où β (radian) = $2 \pi a (n^* - n^0) / \lambda$

Sherman [1968] reproduit les variations " ξ " en fonction des différents paramètres.

Si en première approximation on prend la même valeur de " ξ_1 " pour toutes les gouttes, la turbidité peut s'exprimer comme :

$$T = 0.015 \xi \log e / \langle a \rangle_{v/s} = 2.5 \cdot 10^{-3} \xi \log e A_{sp}$$

La turbidité est inversement proportionnelle au diamètre moyen V/S , ou proportionnelle à la surface spécifique.

On a trouvé récemment que la relation des turbidités moyennes à deux longueurs d'ondes différentes permet, à travers de la variation de " ξ ", de déterminer le diamètre des gouttes [Horie et al., 1978 ; Frenkel et al., 1982]. En prenant les turbidités à 400 et 800 nm, on définit le coefficient C_R :

$$C_R = T_{800}/T_{400} = \xi_{800}/\xi_{400}$$

Frenkel et al., [1982] indiquent l'expression théorique de " C_R " en fonction de la granulométrie ; deux mesures de turbidité permettent donc de trouver le coefficient, et en conséquence, le diamètre des gouttes. La méthode est particulièrement sensible dans la zone 0.2 - 4 μm . Cette technique a été utilisée pour suivre le "vieillissement" d'une émulsion, c'est-à-dire sa stabilité au sens de la variation du diamètre en fonction du temps.

Au chapitre 10, Becher [1957] fait une étude bibliographique des références les plus anciennes.

4. MICROSCOPIE ET ANALYSE D'IMAGE

L'observation directe ou la photographie microscopique optique est la méthode la plus simple et la seule qui peut se considérer comme absolue ; elle permet à l'opérateur de prononcer un jugement subjectif concernant le diamètre ou la forme des gouttes (voir figure 1). Cependant, elle devient extrêmement ennuyeuse et peut souvent produire des mesures biaisées quand on veut faire des mesures objectives, comme des déterminations granulométriques.

La limite inférieure de la microscopie optique est de l'ordre d'un μm dans de bonnes conditions d'éclairage et de contraste ; cependant à cette échelle, le mouvement brownien devient problématique et il est nécessaire d'utiliser des films très sensibles avec flash pour immobiliser l'image.

Les grandes gouttes ($a > 100 \mu\text{m}$), d'un autre côté peuvent s'aplatir entre les plaques porte-objet et couvre-objet et donc apparaître avec un plus grand diamètre ; on peut corriger ce problème en utilisant des plaques spéciales. Dans leurs monographies, Becher [1957] et Sherman [1968] discutent des problèmes relatifs à l'observation microscopique optique.

Pour la détermination du diamètre, on a créé des appareils qui permettent d'abaisser considérablement la durée de l'expérience, comme celui de la coïncidence des images [Larson et al., 1973].

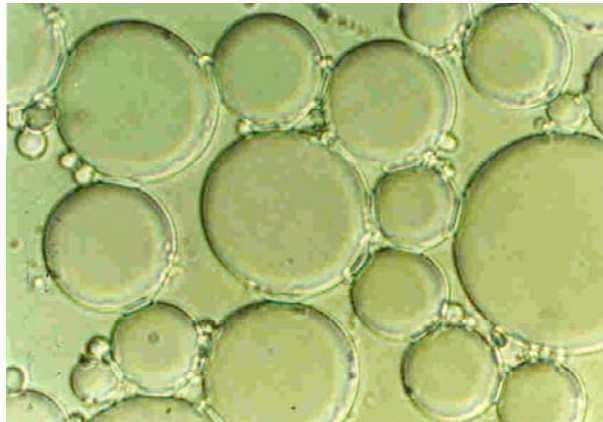


Figure 1 : Emulsions huile dans l'eau.

Avec l'introduction des micro-processeurs dans l'instrumentation scientifique, les opérations ennuyeuses de comptage des gouttes ont été éliminées. Dans les analyseurs d'image de type Quantimet, l'image est analysée par un détecteur photoélectrique de balayage, semblable à une caméra de télévision, qui transforme l'information optique en signal vidéo. Ce signal est ensuite manipulé par un système informatisé dont l'analyse est limitée seulement par la complexité des programmes et la capacité de calcul de l'appareil. De toute façon, il convient de rappeler que la précision de l'analyseur d'image est toujours limitée par la précision du microscope qui a été utilisé pour prendre la photo. Le coût d'acquisition de tels appareils est élevé, et se justifie seulement pour un usage intensif et systématique.

La microscopie électronique, aussi bien de transmission que de balayage, permet une analyse de structures plus petites, tels que les cristaux liquides ou les microémulsions. Cependant, son utilisation est limitée par les besoins de vide absolu et les difficultés de préparation comme la cryofracture ou réplique.

5. SEDIMENTATION

La vitesse de sédimentation d'une sphère dans un champ gravitationnel naturel ou artificiel, dépend de la dimension de la sphère. Dans le cas d'une sphère rigide tombant dans un écoulement en régime laminaire, Stokes en 1850, a trouvé sa fameuse loi :

$$F = 6 \pi \mu R v$$

où " μ " est la viscosité du fluide, " R " le rayon de la sphère, " v " la vitesse de chute, et " F " la force de résistance à la chute. Très rapidement on obtient une vitesse limite et la force est égale au poids apparent de la sphère. A partir de cette relation, on peut alors calculer le rayon de la sphère.

$$R = \left[\frac{9 \mu v}{2 \Delta \rho g} \right]^{1/2}$$

où " v " est la vitesse limite, " $\Delta\rho$ " la différence de densités entre la sphère et le fluide, et " g " l'accélération de la gravité.

Hadamard [1911] a étendu le calcul au cas d'une goutte d'un liquide visqueux, et a résolu l'équation du mouvement à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte. Il a trouvé un résultat similaire à la loi de Stokes, dans lequel la viscosité de la phase externe est remplacée par :

$$\mu_e \frac{[1 + 2\mu_e / 3\mu_i]}{[1 + \mu_e / \mu_i]}$$

Pour une goutte d'un liquide très visqueux ($\mu_i \gg \mu_e$) on obtient par un développement limité en série, une viscosité apparente :

$$\mu_e \left(1 - \frac{\mu_e}{3\mu_i} \right)$$

C'est-à-dire, une diminution de viscosité apparente proportionnelle à la relation des viscosités ; à la limite on obtient la loi de Stokes pour une sphère rigide.

Dans le cas contraire ($\mu_i \ll \mu_e$), la viscosité apparente est le 2/3 de la viscosité de la phase externe.

La validité des lois de Stokes et d'Hadamard est limitée (1) par le caractère "laminaire" de l'écoulement, ce qui impose une limite supérieure granulométrique ; (2) à la géométrie sphérique, ce qui exige que les gouttes ne soient pas déformables ; (3) au caractère des gouttes isolées, ce qui restreint leurs applications aux émulsions très diluées ; (4) par le caractère infini et immobile du fluide, ce qui implique qu'il n'y a ni mouvements de convection ou de contre-courant, ni mouvement brownien.

Malgré ces restrictions, l'analyse par sédimentation possède certains avantages sur les autres, dans le sens qu'elle détermine une propriété globale de l'émulsion, au lieu d'une analyse statistique par particule. Cette caractéristique peut être importante si on utilise l'émulsion telle quelle.

En général, les déviations par rapport à la loi de Stokes peuvent être compensées par l'introduction de coefficients de correction, lesquels se déterminent de manière empirique, et dépendent du type de l'appareil. Grossman [1972] a présenté un modèle de sédimentation en colonne qui tient compte des interactions entre les gouttes, et a réalisé une étude quantitative de ce phénomène.

Les méthodes de sédimentation diffèrent principalement par la méthode de détection des gouttes [AMS, 1963], que ce soit au moyen de mesures de poids (balance) ou par absorption de la lumière ou de rayons X.

La méthode de sédimentation gravimétrique est limitée à l'intervalle de dimension compris entre les grandes gouttes qui sédimentent trop rapidement, et les gouttes micrométriques maintenues en suspension par le mouvement brownien, ou entraînées par l'écoulement convectif de retour. Pour ces dernières, l'utilisation d'un système de centrifugation avec détection photoélectrique, permet de déplacer la limite au-dessous du μm (Groves, 1980).

L'analyse de la courbe de sédimentation en fonction du temps, permet de déduire la distribution granulométrique [Hiemenz, 1977].

La mesure de turbidité, en fonction de la distance, à des moments différents, permet également de calculer la courbe de distribution.

Si le tube de centrifugation contient un gradient de densité en fonction de la distance, on peut déterminer les différents classes granulométriques et leur distribution [Pinter et Zilversmit, 1962].

6. COMPTEURS D'ORIFICE

Quand une particule ou une goutte passe à travers d'un petit orifice submergé dans une solution électrolytique, les lignes de courant se modifient, et aussi la conductivité électrolytique entre deux électrodes situées de part et d'autre de l'orifice (Figure 2). Le signal électrique, obtenu quand passe une goutte à travers de l'orifice, est lié à son diamètre pour autant que ce diamètre soit du même ordre de grandeur que le diamètre de l'orifice.

Ce principe, appelé de Coulter, est la base des compteurs du même nom. L'appareil a été mis au point dans les années cinquante pour compter les globules rouges, mais son usage s'est étendu à des phases externes organiques, qui sont conductrices avec des substances comme le thiocyanate d'ammonium.

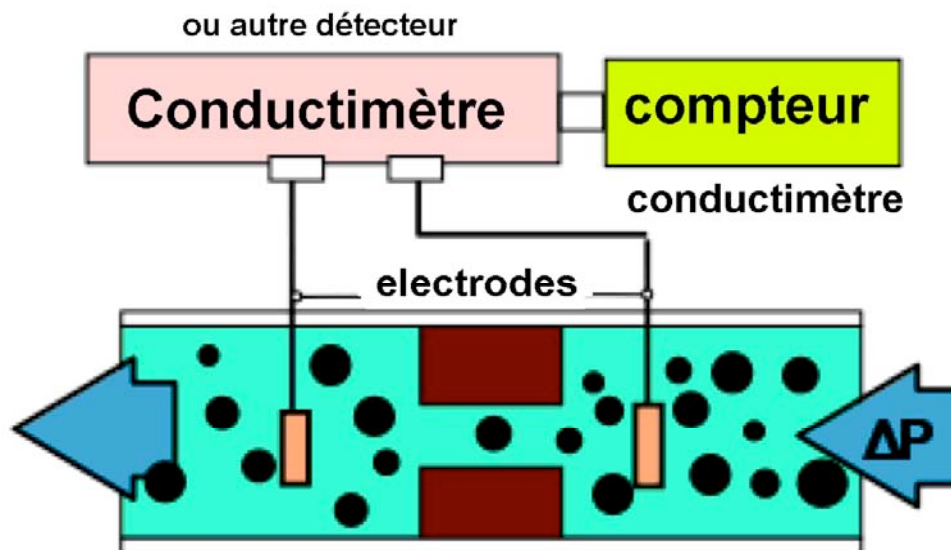


Figure 2 : Principe des appareils d'orifice de type compteur "Coulter".

Le principe du comptage séquentiel à travers un orifice s'est étendu à la modification d'une autre propriété : l'absorption de la lumière (appareil HIAC-ROYCO).

Tous ces appareils ont les mêmes problèmes que les compteurs Coulter, ce qui limitent leurs applications :

(1) L'émulsion doit être extrêmement diluée pour éviter que deux gouttes ou plus passent en même temps à travers de l'orifice.

(2) Du côté de l'émulsion on doit maintenir une certaine agitation pour homogénéiser le système, et éviter la sédimentation pendant l'expérience, car celle-ci demande un certain temps.

(3) Pour un signal de conductivité adéquat, et pour n'importe quel type de signal en général, le diamètre de la goutte doit être compris entre 10 et 80 % du diamètre de l'orifice, ce qui oblige à changer d'orifice pour analyser des émulsions de large polydispersité.

(4) Dans tous les appareils d'orifice, celui-ci peut se boucher, et a besoin d'une surveillance continue à l'aide d'un microscope. Cet inconvénient peut être particulièrement grave pour des émulsions de brut en eau.

7. DIFFRACTION DE LA LUMIERE COHERENTE

Quand un faisceau parallèle de lumière cohérente monocromatique (laser) passe à travers d'une petite zone contenant des particules ou des gouttes, il se forme un patron de diffraction qui se superpose à l'image et qui est beaucoup plus grand que celle-ci.

Si on place une lentille convergente après la zone des particules, et si on place un écran dans le plan focal de la lentille, la lumière non diffractée forme une image sur le foyer, et la lumière diffractée forme un ensemble d'anneaux concentriques, alternativement blancs et noirs, appelé figure de Fraunhofer.

Le dispositif de la figure 3 est le principe des analyseurs de diamètre par diffraction de la lumière. La théorie complète de ce phénomène est développée dans les textes d'optique [Preston] et son application, est détaillée dans plusieurs travaux de l'Université de Sheffield [Swithenbank et al., 1977; Felton, 1979] et de l'entreprise "Malvern" [Weiner, 1979]. A continuation on présente les concepts fondamentaux de cette méthode.

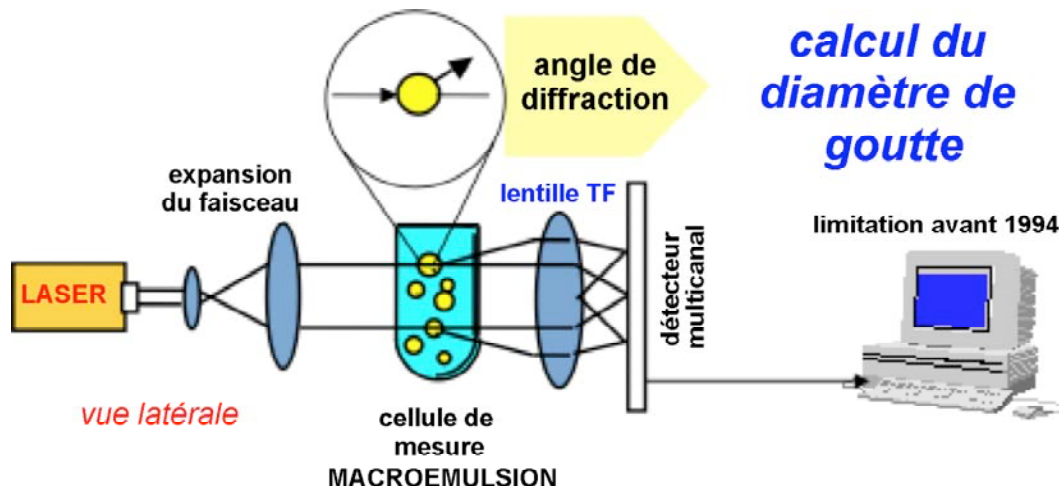


Figure 3 : Principe des appareils de diffraction de la lumière cohérente du type "Malvern".

La distribution d'intensité diffractée "I" dans le plan focal est égale au carré de l'amplitude lumineuse "A":

$$A = C \int \int_{\text{Aire}} \exp[-ik(px-ky)] dx dy$$

où (p,q) sont les coordonnées relatives (divisées par la distance focale "f" de la lentille) dans le plan focal, et (x, y) les coordonnées sur la section de la goutte qui reçoit la lumière ; "k" est égal à "2π/λ" et "C" est une constante qui s'évalue par la conservation de l'énergie :

$$E = C^2 \lambda^2 \pi R^2$$

où "E" est l'énergie incidente sur la surface de la goutte (section πR²), "λ" la longueur d'onde de la lumière et "R" le rayon de la goutte.

Dans les coordonnées cylindriques, l'amplitude lumineuse s'exprime également par :

$$A = C \int_0^R \int_0^{2\pi} \exp[-ikw \cos(\theta-\varphi)] r dr d\theta$$

où x = r cos θ, y = r sin θ, p = w cos φ, et q = w sin φ, et donc w² = p² + q².

Notons que l'amplitude est une transformée de Fourier ; pour cette raison, on l'appelle fréquemment la lentille "de transformée de Fourier".

La fonction de Bessel de premier ordre J₀ est définie par l'expression :

$$J_0 = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \int_0^{2\pi} \exp[iz \cos(t)] dt$$

avec un changement de variable t = θ - φ, on obtient :

$$A = 2\pi C \int_0^R J_0(krw) r dt$$

en utilisant la relation de récurrence : d/dz[z J₁(z)] = z J₀(z)

$$A = 2 C (\pi R^2) J_1(kwR) / kwR$$

L'intensité diffractée est le carré de l'amplitude :

$$I = [A]^2 = I_0 [2 J_1(kw\pi) / kw\pi]^2$$

où $I_0 = E\pi R^2 / \lambda^2$, est l'intensité maximum au centre de la figure de diffraction ($w = 0$).

La figure 4, montre la variation de "I" en fonction de son argument "kwR" ($z = 2\pi sR / \lambda f$), on peut observer une série de maxima et de minima successifs quand la dérivée de $J_1(z)/z$ s'annule.

Du fait que $d[J_1(z)/z] / dz = -J_2(z)/z$, ces extrêma correspondent aux racines de $J_2(z)$. Les minima correspondent aux anneaux noirs, où $J_1(z)$ s'annule, à savoir en $z = 3.83, 7.02, 10.17, 13.3$ etc....

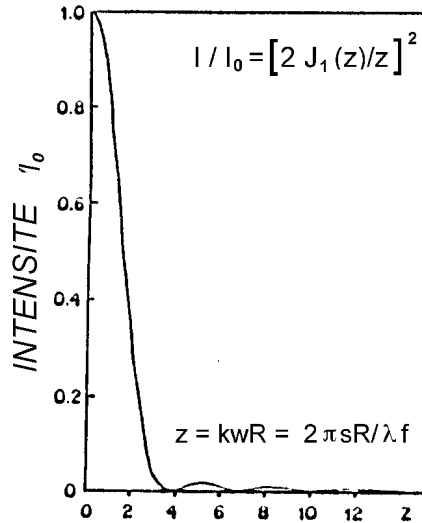


Figure 4 : Intensité diffractée en fonction de la distance au centre ou au maximum d'illumination.

Le premier minimum s'obtient pour la racine $z_1 = 3.83$, c'est-à-dire à une distance "s" du centre tel que :

$$3.83 = kwR = 2\pi R s / \lambda f \text{ soit : } s = 0.609 \lambda f / R$$

Pour une lumière de laser He/Ne (632.8 nm), une lentille de distance focale $f = 300$ mm, et une goutte de rayon $R = 30 \mu\text{m}$, on obtient le premier anneau noir à $s = 3.85$ mm du centre, ce qui est parfaitement déterminable expérimentalement.

Il est important de noter que la distance "s" est inversement proportionnelle au rayon de la goutte (pour autant que celui-ci soit supérieur à la longueur d'onde). Il faut également noter que la distribution d'intensité est indépendante de la position et de la vitesse de la goutte.

L'analyse des figures de diffraction peut donc permettre de déterminer le diamètre de la goutte. Cependant, cette analyse est difficile [Dobbins et al., 1963], ce qui a limité, il y a peu de temps, la mise en œuvre de cette méthode. Swithenbank et al. [1977] ont résolu le problème en considérant l'énergie lumineuse "L" au lieu de l'intensité.

La fraction d'énergie lumineuse contenue dans un cercle de rayon $w_0 = s_0 / f$ dans le plan focal est donnée par :

$$\frac{L(w_0)}{E} = \left(\frac{1}{E}\right) \int_0^{w_0} \int_0^{2\pi} I(w) w dw d\theta = 2 \int_0^{z_0} [J_1^2(z)/z] dz$$

mais $J_1^2 / z = J_0 J_1 - J_1 d(J_1) / dz$ et $J_1 = - d(J_0) / dz$

avec l'argument $z = kwR = 2\pi R s / \lambda f$, on calcule :

$$L(w_0) / E = 1 - J_0^2 [2\pi R s / \lambda f] - J_1^2 [2\pi R s / \lambda f]$$

qui est représenté graphiquement par la figure 5.

L'énergie lumineuse contenue dans un anneau circulaire du plan focal, entre les diamètres s_1 et s_2 , est donnée par la différence entre $L(w_1)$ et $L(w_2)$:

$$L(s_1, s_2) = E [(J_0^2 + J_1^2)_{s_1} - (J_0^2 + J_1^2)_{s_2}]$$

mais l'énergie "E" qui reçoit une goutte, est proportionnelle à sa surface ($E = C^2 \lambda^2 \pi R^2 = C' \pi R^2$). Pour "N" gouttes, l'énergie reçue est $N L(s_1, s_2)$. Le nombre de gouttes "N" est lié au poids total "P" des gouttes par $N = 3 P / 4 \rho \pi R^3$

L'énergie lumineuse reçue dans l'anneau (s_1, s_2) est la somme des contributions des énergies diffractées par toutes les gouttes $L(s_1, s_2) = C'' (P_i / R_i) [(J_0^2 + J_1^2)_{s_1} - (J_0^2 + J_1^2)_{s_2}]$

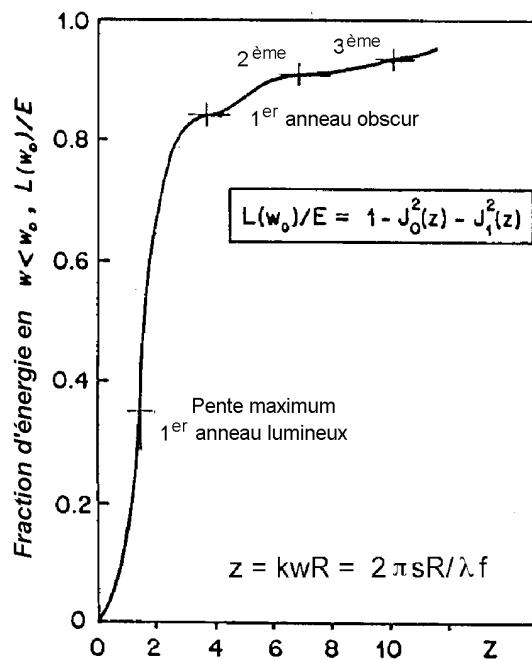


Figure 5 : Énergie lumineuse diffractée contenue dans un cercle de rayon w_0 .

où "C" regroupe les constantes du terme "N E", et " P_i " est la fraction en poids des gouttes de diamètre " R_i ".

Revenons maintenant à une émulsion monodispersée. Bien que les gouttes diffractent de l'énergie pour toutes les valeurs de w_0 [$L(w_0)$ tend vers 1 seulement quand w_0 tend vers l'infini (voir figure 5)], la distribution d'énergie qui s'obtient en dérivant $L(w_0)$, passe par un maximum pour une valeur de l'argument correspondant à la pente maximum de $L(w_0)$ au point d'inflexion :

$$d [L(w_0)] / dz = - d [J_0^2 + J_1^2] / dz = - 2 J_1^2 / z$$

La distribution d'énergie varie comme J_1^2 / z , et on peut l'obtenir directement en multipliant l'intensité par la surface infinitésimale $2\pi z dz$.

La figure 6 représente graphiquement la fonction $J_1^2(z)/z$ laquelle est maximum pour :

$$d [J_1^2(z) / z] / dz = 0$$

$$\text{avec } J_2 = d [J_1] / dz = (J_0 - J_2) / 2$$

$$3 J_2 = J_0$$

dont la solution est : $z_m = 2\pi R s_m / f = 1.375$

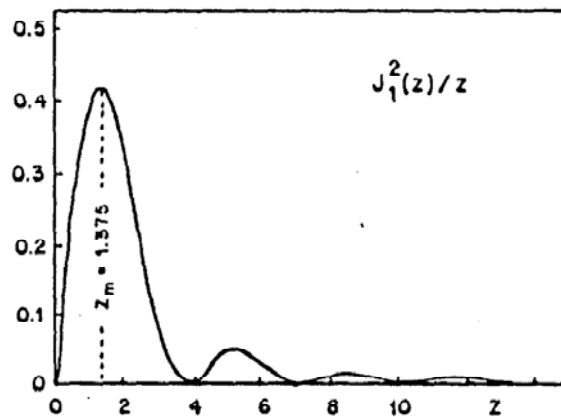


Figure 6 : Distribution d'énergie lumineuse pour une goutte unique.

Si on place une série de détecteurs photosensibles concentriques dans le plan focal, le détecteur qui reçoit la plus grande quantité d'énergie est celui du rayon " s_m ", ce qui permet de calculer le rayon " R " des gouttes au moyen de la relation antérieure.

Revenons maintenant à une distribution de diamètre, où " P_i " est la fraction en poids des gouttes de rayon " R_i ". Si on veut les classer, on doit réaliser des mesures pour différentes positions " s_i " où on obtient un maximum d'énergie de lumière diffractée par les gouttes de rayon " R_i ", où " R_i " est le rayon moyen de l'intervalle " i ".

Ici, on suppose que toutes les gouttes du groupe " i " ont un même rayon " R_i " c'est-à-dire qu'on discrétise la distribution de diamètres.

Pour une distribution étroite comme celle de la classe "i", on obtient une courbe de distribution d'énergie comme celle mentionnée par la figure 7 avec des positions légèrement déplacées. Elle ne présente pas de minimum nul, mais l'atténuation du pic est considérable [Felton, 1979].

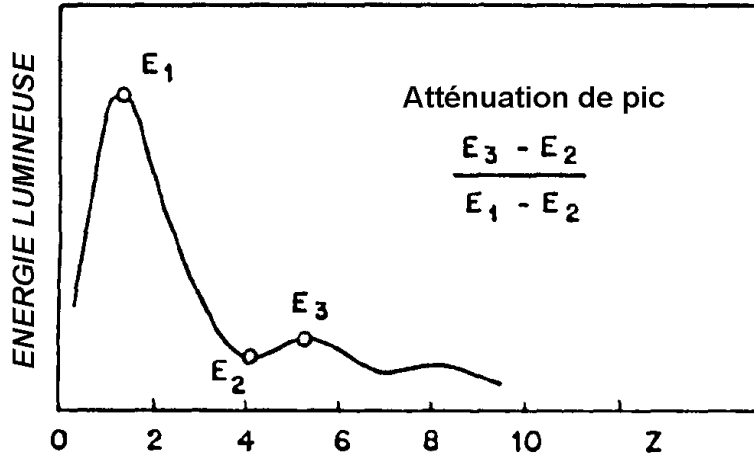


Figure 7 : Distribution d'énergie lumineuse pour un ensemble de gouttes de diamètres voisins.

La distribution totale d'énergie est la somme des courbes antérieures pour les différents "i" de la distribution de diamètre. En prenant "s_j" comme le centre d'intervalle (s₁, s₂), présenté ici comme (s_{j-}, s_{j+}) :

$$L_{s_j} = C \sum P_i / R_i \left[(J_0^2 + J_1^2)_{s_{j-}} - (J_0^2 + J_1^2)_{s_{j+}} \right]$$

$$L_{total} = \sum L_{s_j} \dots \dots \dots (j = 1, 2, 3 \dots \text{détecteurs})$$

Cette expression est donc une double somme sur tous les rayons des gouttes (indice "i") et tous les détecteurs (indice "j") et on peut l'écrire sous forme matricielle :

$$\underline{L} (j) = \underline{P} (i) \underline{M} (i, j)$$

où $\underline{L} (j)$ est le vecteur de distribution d'énergie, $\underline{P} (i)$ la granulométrie en poids, et $\underline{M} (i, j)$ une matrice de coefficients. La solution de cette équation matricielle consiste, en principe, à inverser la matrice \underline{M} pour obtenir la distribution en poids :

$$\underline{P} (i) = \underline{L} (j) \underline{M}^{-1}(i, j)$$

Dans la pratique, une telle méthode n'est pas simple et les algorithmes numériques peuvent conduire à des problèmes de convergence. La méthode la plus utilisée consiste à supposer une certaine forme analytique de distribution de diamètre (normal, log-normal ou une autre) et chercher les valeurs des paramètres de la distribution qui minimisent les erreurs au sens des moindres carrés.

$$\sum_j \left[L(j) - \sum_i P(i) M(i,j) \right]^2 \text{ minimum}$$

Pour des appareils de large spectre (Malvern), on a généralement 16 ou 32 détecteurs concentriques placés de façon que les intervalles de diamètre correspondants soient en progression géométrique et couvrent une variation de 1 à 100 des rayons. Comme les anneaux n'ont pas tous la même épaisseur, il faut appliquer des coefficients de pondération aux $L(j)$; d'autre part, le maniement de matrices 30×30 avec des coefficients contenant des fonctions de Bessel, exige l'utilisation d'un micro-ordinateur.

En changeant la distance focale de la lentille, on peut couvrir plusieurs intervalles entre 1 et $2000 \mu\text{m}$ (chacun avec un facteur 100).

Les avantages de ce type d'appareil sont multiples :

(1) Ce n'est pas une méthode destructive, c'est-à-dire qu'on ne modifie pas l'émulsion, ce qui permet de suivre les effets transitoires. Il faut toutefois, avoir une émulsion diluée.

(2) Le système à analyser est contenu dans un récipient en verre et l'émulsion n'est en contact avec aucune partie de l'appareil. Il n'y a pas de problème de nettoyage ni d'obstruction d'orifice.

(3) On change l'intervalle d'analyse par un simple changement de lentille ; on ne change ni la cellule ni l'orifice, ce qui est un avantage considérable par rapport aux appareils du type compteur Coulter.

(4) Il n'y a pas d'inertie mécanique pendant le fonctionnement de l'appareil, comme dans le cas du passage d'une goutte à travers d'un orifice ; d'autre part, le principe n'est pas le comptage séquentiel, sinon la détection parallèle pour les 30 canaux pendant une fraction de seconde. L'unique opération séquentielle est le balayage de ramassage des données dans les canaux, ce qui se réalise également en une fraction de seconde grâce au micro-ordinateur. L'analyse des données demande quelques minutes.

Pour des études de phénomènes extrêmement rapides, comme l'automatisation ou la combustion, on peut produire un hologramme pendant la durée d'une impulsion laser (10 ns) et étudier les hologrammes avec l'appareil.

Comme la plupart des méthodes, l'analyseur par diffraction de la lumière, exige que l'émulsion soit diluée pour éviter des diffractions multiples.

REFERENCES

- GROVES M.J., & WYATT-SARGENT J.L., Eds. [1972], "Particle Size Analysis", Soc. Analyt. Chemistry, London.
- ALLEN T. [1975], "Particle Size Measurement", Chapman & Hall, Londres.
- GROVES M.J. [1978], "Particle Size Analysis", Heyden, Londres.
- GROVES M.J. [1980], J. Disp. Sci. & Techn., **1**, 97.
- LLOYD N.E. [1959], J. Colloid Sci., **14**, 441.
- LLOTHIAN C.F., & CHAPPEL F.P. [1951], J. Appl. Chem. London, **1**, 475.
- GOULDEN J. D. S. [1958], Trans. Faraday Soc., **54**, 241.
- VAN DE HULST H. C. [1957], "Light Scattering by Small Particles", Wiley.
- SHERMAN P. [1968], "Emulsion Science", Academic Press.
- HORIE K., TANAKA S., & AKABORI J. [1978], Cosmet. Toiletries, **93**, 53.
- FRENKEL M., SHWARTZ R., & GARTI N. [1982] J. Disp. Sci. & Techn., **3**, 195.
- BECHER P. [1957], "Emulsions: Theory and Practice", Reprint 2^e Ed., R. Krieger Pub. 1977.
- LARSON R.I. et al. [1973], AIChE J., **19**, 602.
- HADAMARD H. [1911], Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, **152**, 1975.
- GROSSMAN G. [1972], Ind. & Eng. Chem. Proc. Dev., **11**, 537.
- HIEMENZ P.C. [1977], "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker.
- PINTER G. G., & ZILVERSMIT D.B. [1962], Biochem. Biophys. Acta, **59**, 116.
- SWITHEBANK J. et al. [1977], Prog. Astronautics & Aeronautics, **53**, 421.
- FELTON P. G. [1979], Sixth Annual Int. Chem. Eng. Meeting, U.C. London, Abril 4-6.
- WEINER B. B. [1979], Soc. Photo Opt. Instrum. Eng., **170**, 53.
- DOBBINS R. A., CROCCO L., & GLASSMAN I. [1963], AIAA J., **1**, 1882.

Texte: METHODES D'ANALYSE GRANULOMETRIQUE
Auteur: Jean LACHAISE et Jean-Louis SALAGER
Reference: Cahier FIRP N° F552A
Version # 1 (1991)
Edité et publié par le Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Droits réservés

Conditions de reproduction

Les cahiers FIRP sont destinés aux enseignants et aux étudiants. Ils peuvent être téléchargés et reproduits seulement pour un usage individuel.

La vente ou la reproduction comme support de cours payants est interdite sans l'autorisation écrite de l'éditeur (firp@ula.ve).

Laboratorio FIRP, telef: ++58(0)274-2402954 Fax: ++58(0)274 2402957

e-mail: firp@ula.ve

Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

<http://www.firp.ula.ve>