



HAL
open science

Agrégation fractale de suspensions colloïdales déstabilisées : analyse par diffusion multi-angulaire de la lumière

Fabrice R. A. Onofri, Cédric Montet, Séverine Estelle Barbosa, Alain Jalocha

► **To cite this version:**

Fabrice R. A. Onofri, Cédric Montet, Séverine Estelle Barbosa, Alain Jalocha. Agrégation fractale de suspensions colloïdales déstabilisées : analyse par diffusion multi-angulaire de la lumière. 16ème Congrès Francophone de Techniques Laser pour la mécanique des fluides, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris Saclay, IRSN, Sep 2018, Dourdan, France. hal-02097794

HAL Id: hal-02097794

<https://hal.science/hal-02097794>

Submitted on 12 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Agrégation fractale de suspensions colloïdales déstabilisées : analyse par diffusion multi-angulaire de la lumière

Fabrice R.A. ONOFRI¹, Cédric MONTET^{1,2}, Séverine E. Barbosa¹, Alain JALOCHA²

¹Aix-Marseille Université, CNRS, IUSTI, UMR 7343, Marseille, 13453, France

²CILAS, Orléans, 45100, France

Email auteur correspondant : fabrice.onofri@univ-amu.fr

Cette communication expose les principales caractéristiques d'un banc de diffusion multi angulaire dont les aspects novateurs et la pertinence sont testés par le suivi de la dynamique de déstabilisation d'une suspension de silice. Outre la correction de divers biais optiques, ce banc intègre des algorithmes d'inversion couplant modèles d'agrégation fractale, modèles de diffusion de la lumière et méthodes d'inversion des données expérimentales. Les résultats obtenus sont jugés très physiques et dans tous les cas bien plus résolus et riches que ceux restitués par des analyses classiques du type microscopie électronique et diffusion dynamique.

1 Introduction

Les nanoparticules tendent à s'agréger assez rapidement sous l'effet de l'agitation thermique, des réactions chimiques de surface, des forces capillaires ou coulombiennes... Elles perdent ainsi leur nature individuelle pour former des agrégats ou agglomérats aux propriétés différentes et généralement bien moins intéressantes (surface spécifique, flottabilité, conductivité électrique, résistance mécanique...).

Lors d'une précédente édition du CFTL [1], nous avons détaillé les caractéristiques d'un banc optique permettant d'analyser de manière simple et peu coûteuse la diffusion statique et multi-angulaire de la lumière (acronyme anglais : MASLS) de suspensions (ou aérosols) de particules nano-micrométriques placées dans une cuve cylindrique. Les originalités de ce dispositif (forme de la cuve et du faisceau d'éclairage, détection sous le plan équatorial...) ainsi que ses performances en termes de répétabilité, de reproductibilité et de résolution y étaient également détaillées.

Dans cette nouvelle communication, nous rapportons et discutons les résultats obtenus avec ce dispositif lors de l'étude de la déstabilisation de suspensions de silice colloïdale [2]. L'article est organisé comme suit. Après cette brève introduction, nous détaillons quelque peu les outils numériques mis en place pour résoudre le problème direct et notamment la modélisation d'agrégats synthétiques et la simulation de leurs propriétés de diffusion de la lumière. Quelques rappels sur les points clefs de notre banc MASLS et les principales étapes de la procédure de déstabilisation sont ensuite donnés, de même que sur les méthodes d'inversion. Viennent ensuite des résultats illustratifs.

2 Modèles d'agrégation et de diffusion de la lumière par des objets fractals

2.1 Modèles d'agrégation

Les agrégats formés lors du processus d'agrégation sont modélisés avec deux modèles [3, 4] qui s'apparentent pour l'un à un modèle d'agrégation par marche aléatoire limitée par la diffusion (DLA) [5] et pour le second, à un modèle de type agrégation par méthode du type Boltzmann sur réseau. En fait, ceux-ci permettent de construire des agrégats synthétiques de paramètres parfaitement connus et qui vérifient l'équation fractale à toutes les échelles. Rappelons que la dimension fractale des agrégats est communément définie par une « loi de puissance » ou la « loi d'échelle » : $n_p = k_f (R_g/r_p)^{D_f}$ avec n_p et r_p le nombre et le rayon des particules (appelées aussi monomères ou particules primaires) qui composent l'agrégat, D_f la dimension fractale et R_g le rayon de giration du nouvel agrégat, k_f un pré-facteur fractal que nous garderons constant dans cette étude ($k_f=1,593$). Le rayon de giration est simplement calculé à partir de la position des centres des monomères : $R_g^2 = n_p^{-1} \sum_{n=1}^{n_p} (r_0 - r_n)^2$ où r_0 et r_n sont les vecteurs pointant respectivement le centre de masse de l'agrégat et de la nième particule. A noter que les rayons

des monomères peuvent être différents (distribution normale) et même s'interpénétrer (modélisation simplifiée d'un effet de frittage/fusion des monomères).

2.2 Modèles de diffusion

Pour prédire les propriétés de diffusion de ces agrégats, c.-à-d. simuler le problème direct, nous avons implémenté deux approches. La première, qualifiée d'asymptotique, est basée sur une approximation asymptotique : la théorie de Rayleigh-Gans-Debye [6]. La seconde, qualifiée de complète, repose sur des calculs électromagnétiques complets et *a priori* exacts (T-Matrice avec méthode de superposition pour les agrégats de particules sphériques et approximation par dipôles discrets pour les agrégats de particules aciculaires) [7, 8]. Ces deux approches, *a priori* classiques, sont en fait difficiles à utiliser pour des raisons totalement différentes. Pour l'approche asymptotique, il est nécessaire d'automatiser

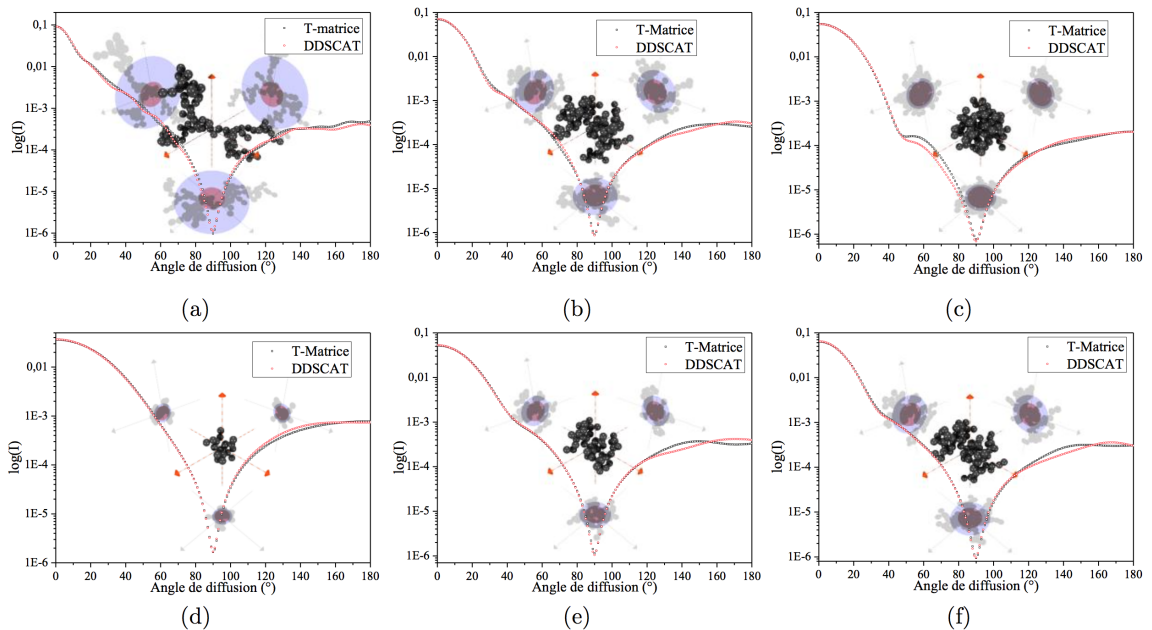


Figure 1: Agrégats fractals synthétiques* et comparaison des diagrammes de diffusion calculés avec la T-Matrice et DDSCAT. (a-c) Nombre de monomères constant, $n_p = 100$ avec (a) $D_f = 1.6, R_g = 13.3$, (b) $D_f = 2.0, R_g = 7.9$, (c) $D_f = 2.4, R_g = 5.6$. (d-f) Dimension fractale constante, $D_f = 2.0$ et (d) $n_p = 20, R_g = 35$; (e) $n_p = 50, R_g = 5.6$ et (f) $n_p = 80, R_g = 7.1$. Le rayon des monomères est de $r_p = 40$ nm, longueur d'onde effective $\lambda = 400$ nm et polarisation parallèle. (*Le rayon du disque rouge correspond à celui de la sphère équivalente en volume et celui du disque bleu au rayon de giration de l'agrégat). R_g est donné pour un monomère de rayon unité (le rayon de giration réel est donc ici de $R_g \times r_p$)

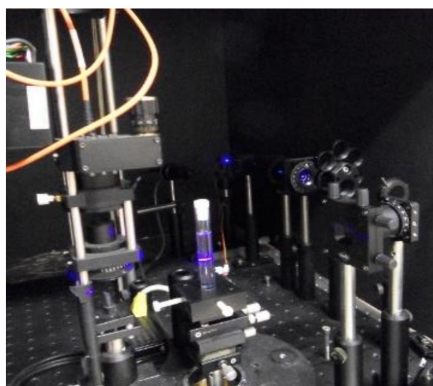
et calibrer la procédure d'extraction des grandeurs asymptotiques (dimension de la zone de Guinier & pente de la zone fractale) [5, 6, 9]. A noter que notre démarche de systématisation des analyses aux petits angles n'est pas la règle dans un domaine où beaucoup de méthodes inverses sont non explicitées, empiriques et pour ne pas dire « manuelles ». Pour la seconde approche, on est confronté à des temps de calcul très pénalisants. Les mérites et avantages de ces deux approches sont détaillées notamment dans la Ref. [2] avec quelques comparaisons avec des résultats obtenus avec la méthode de discrétisation en dipôles discrets (modèle DDSCAT [10, 11]). La figure 1 (échelle semi-logarithmique) montre que les différences peuvent être substantielles. Dans ce qui suit, nous utiliserons essentiellement la T-Matrice car sa formulation mathématique est plus à même de traiter correctement les résonances.

3 Expérience et procédures

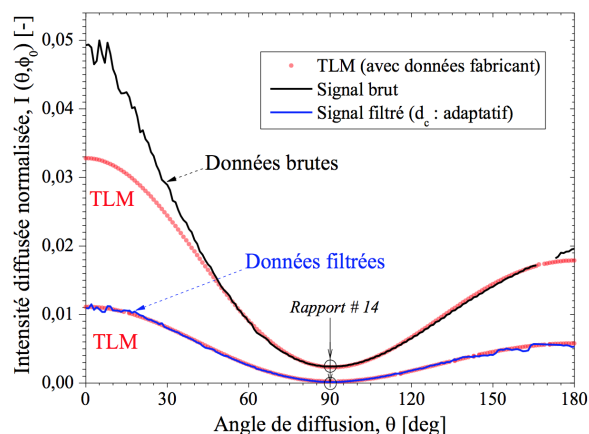
Le banc optique a été décrit lors de précédentes éditions du CFTL [1, 12], le lecteur est donc invité à consulter ces références pour plus de détails. En quelque mots néanmoins, disons qu'il s'agit d'un montage assez classique de mesure angulaire des diagrammes de diffusion d'échantillons placés dans

une cuve cylindrique (du type éprouvette ou tuyau de verre). La résolution des mesures angulaires est assurée par un goniomètre de précision et celle sur les flux par un photomultiplicateur placé derrière une optique de collection (composée d'une lentille, un polariseur et un filtre interférentiel). Les particularités et originalités de ce dispositif [2] peuvent se résumer ainsi :

- Le faisceau d'éclairage est une nappe laser (ce qui permet de limiter les variations du volume de mesure et les problèmes d'alignement).
- La détection est réalisée légèrement sous le plan de diffusion conventionnel (ce qui permet de limiter les variations du volume de mesure et la pollution du signal par la diffusion diffuse de la cuve).
- Les signaux sont post-traités avec un filtre quasi-statique (afin de limiter la pollution du signal par la diffusion diffuse de la cuve et la diffusion des contaminants).



(a)



(b)

Figure 2: (a) Photographie du dispositif d'analyse des diagrammes de diffusion d'échantillons placés dans une cuve ou un volume cylindrique. (b) Illustration de l'efficacité du filtre quasi-statique en termes de limitation de la pollution du signal par la diffusion diffuse de la cuve et des contaminants.

Les études d'agrégation ont été réalisées sur des suspensions de Klebosol® (suspension aqueuse de billes de silice) déstabilisées par ajout de potasse et d'acide sulfurique. Ces ajouts permettent de diminuer, voire d'annuler, le potentiel Zeta (de l'ordre de -45 mV) de ces suspensions ; ce qui tend à diminuer le potentiel coulombien (initialement très répulsif) des monomères de silice et donc à faciliter leur agrégation. La déstabilisation est réalisée sous agitation magnétique. Le banc MASLS nécessite une dilution préalable des suspensions. Cette dernière est supposée figer les agrégats formés. Par une succession de prélèvements, dilutions et analyses, on peut ainsi suivre l'évolution de grandeurs caractéristiques comme le rayon de giration et la dimension fractale des agrégats formés. Ces grandeurs peuvent être comparées aux données obtenues par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et microscopie électronique en transmission (MET). Les analyses MET sont très qualitatives mais elles confirment que la taille et la complexité des agrégats augmentent avec le temps d'agrégation, voir la figure 3.

Les méthodes « inverses » mises en place sont de deux types. Pour l'approche asymptotiques (zone de Guinier et zone fractale), il s'agit en fait d'une méthode pseudo-inverse – automatisée - que nous avons déjà décrite dans la référence [5]. Pour l'approche complète et donc comparer les diagrammes complets (essentiellement T-matrice et expérience), il s'agit en fait d'une méthode de minimisation paramétrique avec, pour la régularisation, des hypothèses classiques sur la forme de la distribution (du type : distributions analytiques mono ou bimodales) [13, 14, 15].

4 Résultats et conclusion

En guise d'illustration des résultats expérimentaux obtenus avec l'approche asymptotique, la figure 4 montre l'évolution temporelle de la dimension fractale et du rayon de giration estimés expérimentalement. On constate que la compacité et la taille des agrégats tendent à augmenter avec le temps, ce qui

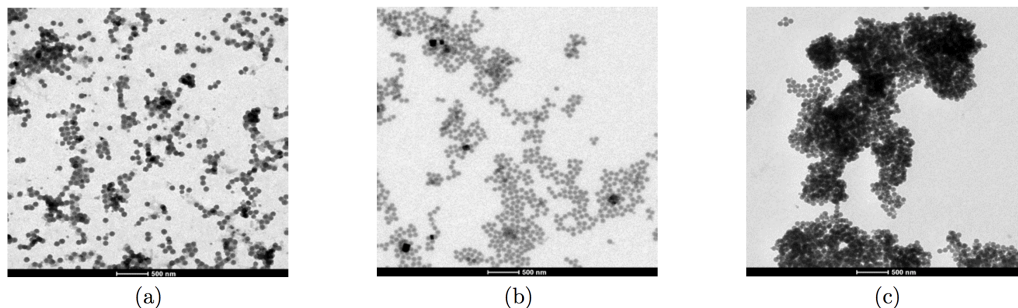


Figure 3: Images de microscopie électronique en transmission (MET) d'agrégats obtenus pour des temps d'agrégation croissants : (a) 2h, (b) 7h et (c) 24h.

est conforme aux théories sur l'évolution d'une agrégation essentiellement limitée aux temps courts par la diffusion des monomères, puis aux temps plus longs par l'agrégation des agrégats eux-mêmes et/ou la chimie (voir aussi la figure 3). A partir de 4-5 heures, la dimension fractale tend à se stabiliser vers 2 alors que le nombre de monomères par agrégat continu à augmenter. La mesure obtenue après 24h est difficile à interpréter et pourrait être biaisée. La figure 5 présente les résultats de l'analyse complète des diagrammes : (a) rayons de giration et (b) distributions granulométriques. Aux temps courts, la granulométrie est centrée sur celle des monomères (mode n°1 : 80 nm de diamètre). Après 3h, on voit clairement apparaître un second mode (mode n°2) qui correspond à la formation de petits agrégats dont la taille et le nombre ne font que croître au cours du temps. Après 24h d'agrégation sous agitation magnétique, le mode n°1 a disparu, les monomères se sont tous agrégés. La figure 6, qui compare et synthétise les données obtenues avec les deux approches et techniques (MASLS et DLS), montre que les analyses avec la MASLS et l'inversion sur diagramme complet sont bien plus physiques et détaillées. Cela démontre la pertinence des outils théoriques, numériques et expérimentaux développés durant cette étude.

5 Remerciements

Ce travail a été partiellement financé par la CILAS et l'Agence National de la Recherche (ANR) sous les projets AMO-COPS (ANR-13-BS09-0008-02), Labex MEC (ANR-11-LABX-0092) et A*MIDEX (ANR-11-IDEX-0001-0).

References

- [1] C. Montet, S. E. Barbosa, C. Pelcé, and F. R. A. Onofri, "Méthodes de correction des effets de cuve lors de la caractérisation de suspensions nanoparticulaires par diffusion statique multi-angulaire de la lumière," in 15ème édition du Congrès Francophone de Techniques Laser (CFTL) (ONERA Toulouse, France, 2016)
- [2] C. Montet, "Caractérisation de nanoparticules et systèmes nanoparticulaires complexes par analyse de la diffusion multi-angulaire de la lumière," (Aix-Marseille Université, Laboratory IUSTI UMR CNRS 7343, 2017).
- [3] T. A. Witten and L. M. Sander, "Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon," *Phys. Rev. Lett.* 47, 1400-1403 (1981).
- [4] M. Wozniak, 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* 47, 12-26 (2012).
- [5] J. Mroczka, M. Wozniak, and F. R. A. Onofri, "Algorithms and methods for the analysis of the optical structure factor of fractal aggregates,," *Metrology and Measurement Systems XIX*, 459-470 (2012).
- [6] C. M. Sorensen, "Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review," *Aerosol Science and Technology* 35, 648-687 (2001).

- [7] D. W. Mackowski and M. I. Mishchenko, "Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres," *J. Opt. Soc. Am. A* 13, 2266-2278 (1996).
- [8] F. R. A. Onofri, C. Pelcé, L. Meister, C. Montet, P. Pelcé, S. Barbosa, M. Sentis, and M. Bizi, "On the size and morphological characterization of needle-shaped TiO₂ nanoparticles in suspension," *Proc. SPIE* 9232, 92320K (2014).
- [9] Guinier A., Fournet G., Walker C. B., and Yudowitch K. L., *Small Angle Scattering of X-Rays* (Wiley, New-York, 1995).
- [10] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete Dipole Approximation Scattering (DDSCAT) code" (2010), retrieved <http://code.google.com/p/ddscat/>.
- [11] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations," *J. Opt. Soc. Am. A* 11, 1491-1499 (1994).
- [12] M. S. Cédric Montet, Mariusz Wozniaka Pablo-Eduardo Acosta-Alba, Fabrice Onofri, "Vers la caractérisation d'agrégats de nanoparticules par Analyse de la diffusion statique de la lumière, accepté pour présentation - " in 14ème Congrès Francophone de Techniques Laser (CFTL 2014), F. P. Onofri, L., ed. (Aix-Marseille Université, Marseille, France, 2014).
- [13] F. R. A. Onofri, M. Wozniak, and S. Barbosa, "On the Optical Characterisation of Nanoparticle and their Aggregates in Plasma Systems," *Contributions to Plasma Physics* 51, 228-236 (2011).
- [14] M. Ouattara, F. Lamadie, M. P. L. Sentis, and F. R. A. Onofri, "Droplet sizing and mixture fraction measurement in liquid flows with rainbow-angle diffractometry," *Appl. Opt.* 56, 8109-8120 (2017).
- [15] F. R. A. Onofri, S. Barbosa, O. Touré, M. Woźniak, and C. Grisolia, "Sizing highly-ordered buckyball-shaped aggregates of colloidal nanoparticles by light extinction spectroscopy," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 126, 160-168 (2013).

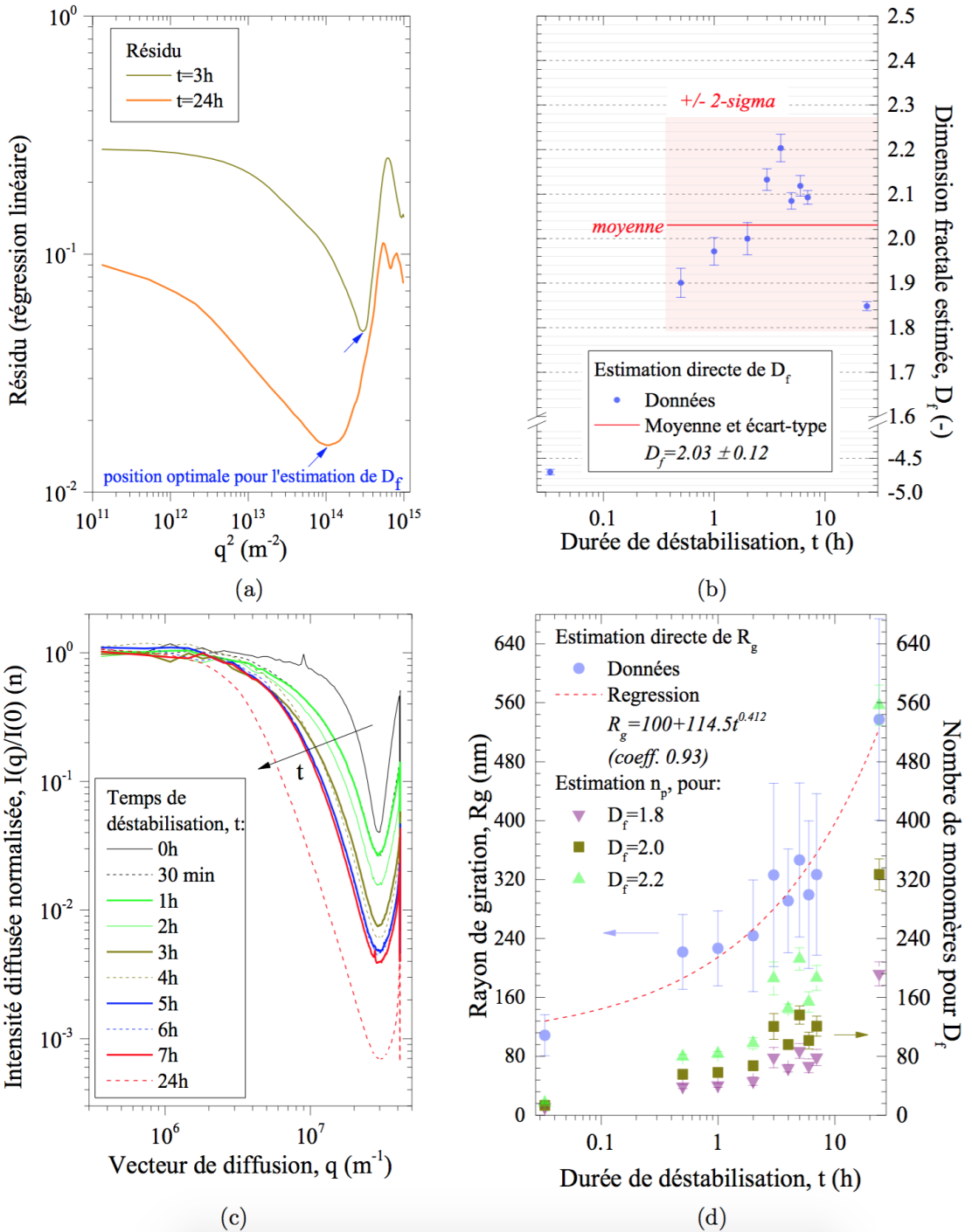


Figure 4: Analyses automatisées des signaux expérimentaux avec l'approche asymptotique : (a) évolution en fonction du vecteur de diffusion $|q| = (2\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, pour $t=3\text{h}$ et $t=24\text{h}$, du résidu pondéré de la méthode d'extraction automatisée de la pente caractérisant la dimension fractale des échantillons ; (b) Evolutions correspondantes de la dimension fractale, (c) la zone de Guinier et (d) du nombre de monomères composant les agrégats.

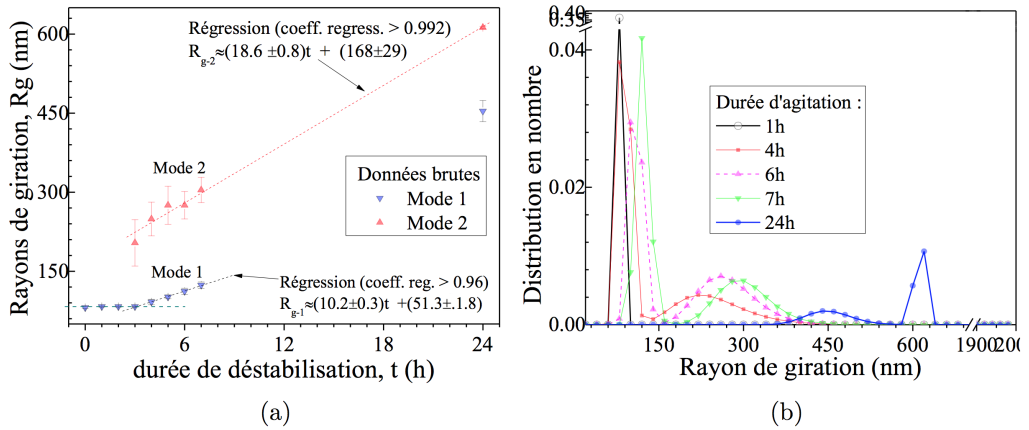


Figure 5: Inversion avec modèle fractal pour $D_f=2$, une distribution bimodale et l'approche n°2 : (a) évolution du rayon de giration moyen et de son écart-type en fonction du temps de déstabilisation et (b) distributions granulométriques correspondantes.

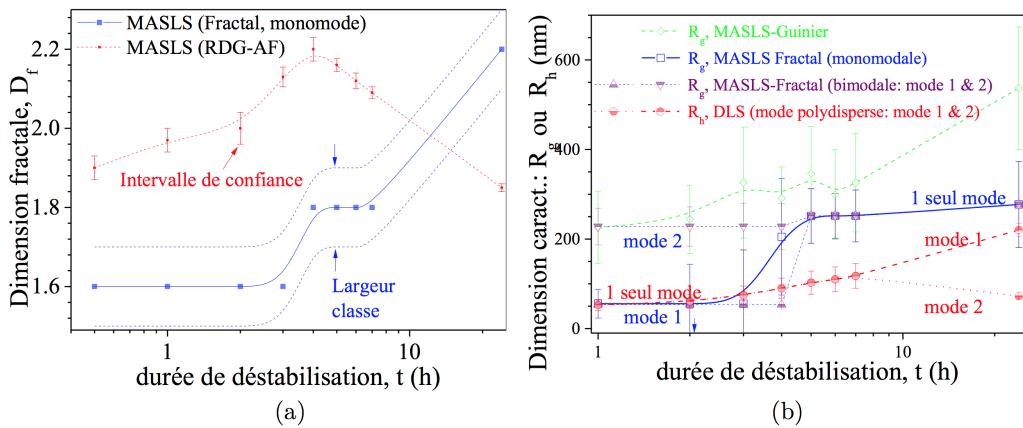


Figure 6: Cinétique d'agrégation : comparaison des paramètres obtenus avec les différentes approches et hypothèses.