

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

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

² CILAS, Orléans, 45100, France

(*Auteur correspondant: fabrice.onofri@univ-amu.fr)



Résumé

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 et de diffusion de la lumière, ainsi que diverses méthodes d'inversion. Les résultats obtenus sont jugés très physiques, bien plus résolus et riches que ceux restitués par des analyses classiques du type microscopie électronique et diffusion dynamique.

Modèles d'agrégation, de diffusion et d'inversion

Les agrégats sont modélisés par une marche aléatoire limitée par la diffusion (DLA)[5] et une méthode du type Boltzmann sur réseau. Ceci permet de construire des agrégats synthétiques qui vérifient l'équation fractale à toutes les échelles : $n_p = k_f (R_g/r_p)^{D_f}$ avec n_p et r_p le rayon des particules (ou « monomères ») qui composent l'agrégat, D_f la dimension fractale et R_g le rayon de giration du nouvel agrégat, k_f un pré-facteur posé égal à 1.593 [3-6], cf. figure 3. Les monomères peuvent être polydisperses et s'interpénétrer.

Pour prédire leurs propriétés de diffusion deux approches ont été implémentées. La première est basée sur la théorie de Rayleigh-Gans-Debye [6]. La seconde repose sur des calculs électromagnétiques complets et a priori exacts (T-Matrice et approximation par dipôles discrets) [7], cf. figure 3.

La première méthode inverse (zones de Guinier et fractale) repose sur une analyse automatisée déjà décrite dans la référence [1]. La seconde est une méthode de minimisation paramétrique avec hypothèses sur la distribution.

Expérience et procédures

Le banc est un dispositif de mesure angulaire des diagrammes de diffusion d'échantillons placés dans une cuve cylindrique (éprouvette ou tuyau de verre), figure 1. Sa résolution angulaire est assurée par un goniomètre de précision et celle sur les flux par un photomultiplicateur avec optiques de polarisation et filtrage. Ses originalités peuvent se résumer ainsi :

- le faisceau d'éclairage est une nappe laser,
- la détection est réalisée sous le plan de diffusion conventionnel,
- les signaux sont post-traités avec un filtre quasi-statique.

Les études d'agrégation ont été réalisées sur des suspensions aqueuses de billes de silice (Klebosol®) déstabilisées par ajout de potasse et d'acide sulfurique (afin de diminuer leur potentiel Zeta qui est de l'ordre de -45mV). Ceci tend à diminuer le potentiel coulombien répulsif des monomères 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. Les grandeurs obtenues par MASLS sont comparées à celles restituées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et microscopie électronique en transmission (MET, voir la figure 2) [2, 9].

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 avec la première approche. On constate que la compacité et la taille des agrégats tendent à augmenter avec le temps, ce qui 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 2). 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 ou erronée. La figure 5 présente les résultats de l'analyse complète des diagrammes. Aux temps courts, la granulométrie est centrée sur celle des monomères (mode n°1 : 80nm 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, montre que les analyses avec la MASLS et l'inversion sur diagramme complet sont bien plus physiques et détaillées. Ce qui démontre la pertinence des outils théoriques, numériques et expérimentaux développés durant cette étude [9].

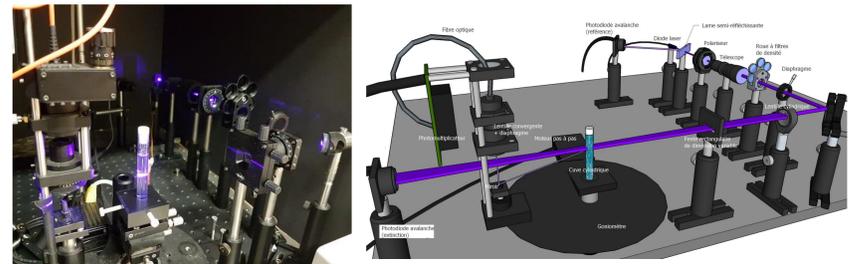


Fig. 1 Photographie et schéma de principe de la partie optique du banc.

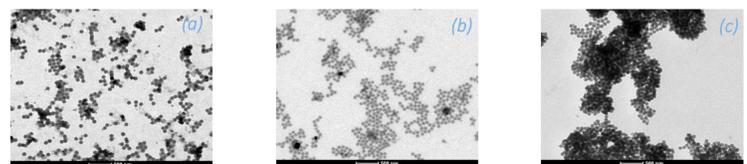


Fig. 2 Images TEM pour des temps d'agrégation croissants : (a) 2h, (b) 7h et (c) 24h

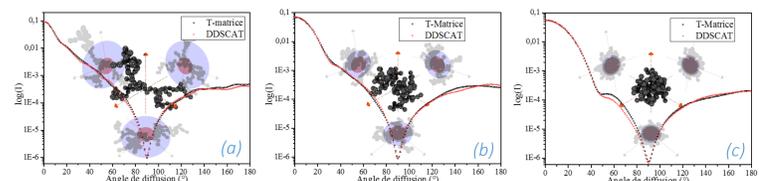


Fig. 3 Agrégats synthétiques de même masse mais de dimension fractale croissante.

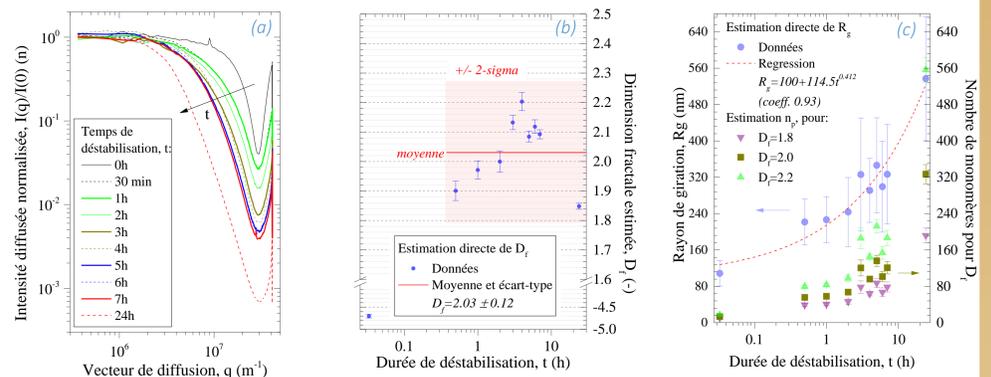


Fig. 4 Analyse automatisée avec l'approche asymptotique des signaux expérimentaux, évolution : (a) des diagrammes de diffusion en fonction du vecteur de diffusion $|q| = (2\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, (b) de la dimension fractale estimée, (c) du rayon de giration et du nombre de monomères.

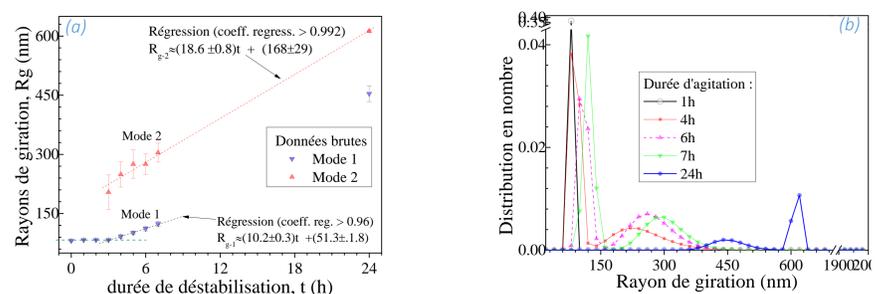


Figure 5 Approche complète avec $D_f=2$ et une distribution bimodale, évolution du rayon de giration: (a) moyenne et écart-type et (b) distributions granulométriques correspondantes.

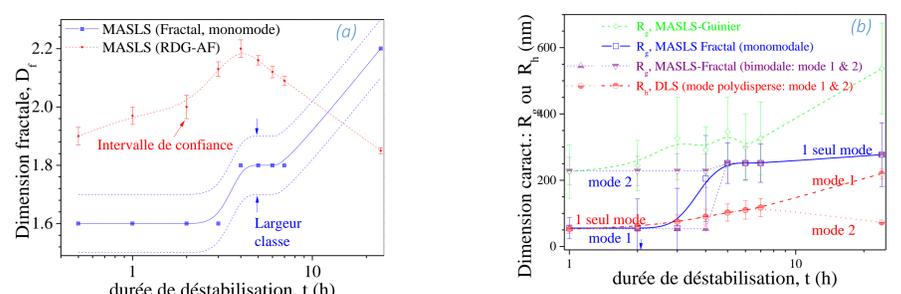


Figure 6 Cinétique d'agrégation : comparaison des paramètres obtenus avec les différentes approches et hypothèses.

Références

- [1] Montet et al, CFTL2026, ONERA Toulouse, France, 2016
- [2] Onofri et al, Proc. SPIE 9232, 92320K, 2014
- [3] Wozniak et al, J. Aerosol Science 47, 12-26, 2012
- [4] Witten and Sander, Phys. Rev. Lett. 47, 1400-03, 1981
- [5] Mroczka et al, Metrol. and Meas. Syst. XIX, 459-70, 2012
- [6] Sorensen, 35, 648-687, 2001
- [7] Mackowski and Mishchenko, J. Opt. Soc. Am. A 13, 2266-78, 1996
- [8] Draine and Flatau, J. Opt. Soc. Am. A 11, 1491-99, 1994
- [9] Montet, PhD thesis (Aix-Marseille Université, Laboratory, IUSTI UMR CNRS 7343, 2017).