



HAL
open science

Utilisation de la spectroscopie acoustique pour la caractérisation de suspensions denses

Sylvie Schetrite, Christine Frances

► **To cite this version:**

Sylvie Schetrite, Christine Frances. Utilisation de la spectroscopie acoustique pour la caractérisation de suspensions denses. 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Oct 2007, Saint-Etienne, France. pp.0. hal-04033855

HAL Id: hal-04033855

<https://hal.science/hal-04033855>

Submitted on 17 Mar 2023

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.

11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Saint Etienne, 9-11/10/07

Utilisation de la spectroscopie acoustique pour la caractérisation de suspensions denses

SCHETRITE Sylvie^a, FRANCES Christine^{a*}

^a Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503 , Université de Toulouse, France

Résumé

L'objet de cet article est de présenter les avantages et les limitations de la spectroscopie acoustique pour l'analyse de systèmes dispersés denses de particules de taille micronique ou colloïdale. L'étude expérimentale, menée sur deux matériaux différents, est basée sur la mesure de l'atténuation acoustique d'une onde ultrasonore à différentes fréquences à travers la suspension. Dans le cas de suspensions denses de calcite de quelques dizaines de microns, l'exploitation des spectres d'atténuation acoustique permet d'accéder aisément à la distribution de taille des particules en suspension. L'utilisation d'une plage de fréquence réduite peut être envisagée pour réduire le temps d'analyse sans limiter pour autant la précision des résultats. Au contraire, les interactions particulières existant au sein de suspensions denses de silice colloïdale perturbent la réponse acoustique du milieu dispersé et ne permettent pas une exploitation directe des spectres d'atténuation. Des méthodes de correction sont proposées pour parvenir à une détermination correcte des distributions de taille. Enfin, en se fondant sur des mesures effectuées avec des mélanges de produits, l'utilisation de la spectroscopie acoustique pour caractériser les propriétés de suspensions de particules polydisperses est discutée.

Mots-clés : nanoparticules, suspensions concentrées, spectroscopie acoustique, caractérisation.

1. Introduction

Les suspensions denses sont au cœur de nombreux procédés de synthèse ou de traitement (précipitation, broyage en voie humide, filtration, coagulation, ...). Une problématique commune à l'ensemble de ces procédés est la difficulté à maîtriser la distribution de taille des particules et la stabilité des suspensions, lesquelles ont une incidence directe sur la qualité des produits élaborés. Or, la difficulté de compréhension des processus d'agrégation ou de fracture est souvent liée au manque de techniques de caractérisation in situ ou en ligne des procédés. Les techniques optiques usuelles n'opèrent que sur des suspensions diluées et sont donc peu adaptées à l'étude des dispersions concentrées en cours d'évolution. Au contraire, les ondes acoustiques se propagent bien dans les milieux denses, et les informations recueillies sur les perturbations qu'elles y subissent peuvent nous renseigner sur l'évolution des propriétés des particules en suspension. La mesure acoustique est donc envisagée dans ce travail comme méthode non destructive et non intrusive pour mesurer les propriétés de suspensions denses en conservant leur état de dispersion.

L'objectif de cet article est de préciser les domaines d'utilisation de la spectroscopie acoustique comme technique de caractérisation de la distribution de taille de particules en suspension dense. La validité des résultats en fonction de la concentration en particules, la gamme de taille ainsi que la polydispersité est ainsi discutée. En fonction des résultats, des méthodes pratiques et simples à mettre en œuvre sont proposées afin de déterminer, avec une précision satisfaisante, la distribution de taille de particules en suspension concentrée à partir de la mesure de l'atténuation acoustique d'ondes ultrasonores à différentes fréquences à travers le milieu.

* Christine.Frances@ensiacet.fr

2. Méthodes et matériaux

2.1. Principe de la spectroscopie acoustique

La mesure de distribution de taille par spectroscopie acoustique, comme toute autre méthode est indirecte. Elle met en relation l'atténuation de l'onde acoustique émise à des fréquences variables à travers la suspension, avec une caractérisation de la taille et de la concentration des particules en présence. Les principaux mécanismes de l'atténuation d'une onde acoustique qui se propage dans une suspension diluée peuvent être classés en trois familles :

- Les pertes par absorption dans le fluide dispersant et dans les particules où l'énergie de l'onde de compression est transformée en pertes thermiques.
- Les pertes par dispersion de l'onde acoustique : celle-ci est déviée de son chemin initial et rediffusée par la particule ou diffractée pour les particules les plus grosses.
- Les pertes par dissipation d'énergie mécanique sous forme thermoélastique (liée à la compression/décompression des particules soumises au passage de l'onde acoustique) ou visco-inertielle (liée à la résistance au déplacement de la particule). Le mode de dissipation dépend du rapport de densité entre les particules et le fluide dispersant. Les pertes visco-inertielles prédominent si ce rapport est important, au contraire s'il se rapproche de 1, les pertes sont de type thermo-élastiques (Riebel et al., 1989 et Chalis et al., 2005).

La prédominance des pertes par dispersion ou par dissipation dépend de la taille des particules. En allant des tailles nanométriques aux tailles millimétriques, les pertes prédominantes seront d'abord mécaniques, puis diffusives et enfin pour les plus grosses particules les pertes se feront par diffraction des ondes acoustiques.

Les modèles qui décrivent le comportement d'une particule isolée dans une suspension traversée par une onde acoustique sont bien connus et largement validés. La théorie la plus utilisée, connue sous le nom de théorie ECAH, a été développée par Epstein et Carhart (1953) et Allegra et Hawley (1972). Elle décrit l'atténuation acoustique pour un système monodisperse de particules sphériques en milieu dilué en tenant compte des quatre mécanismes de dissipation les plus importants : visqueux, thermique, de diffraction et intrinsèque. La vitesse et l'atténuation de l'onde acoustique sont ainsi décrites à partir des équations de conservation de la masse, du moment et de l'énergie. Généralement, ce modèle est appliqué directement pour des mesures en milieu concentré, en supposant des effets particuliers additionnés. Toutefois, bien qu'elle ait été développée pour des milieux dilués, de nombreuses études, menées en particulier sur des émulsions ou des dispersions de latex, ont montré que la théorie ECAH permettait une bonne interprétation des résultats expérimentaux pour des concentrations volumiques allant jusqu'à 30% (Mc Clements, 1992 ; Holmes et al., 1993).

La qualité de la distribution de taille des particules extraite à partir de la connaissance du spectre d'atténuation des ondes acoustiques à différentes fréquences dépend d'une part de la validité des équations modélisant les mécanismes de l'atténuation, mais également de la précision des constantes physiques ou physico-chimiques paramétrant le modèle, et de la méthode de déconvolution du spectre d'atténuation en distribution de taille (Mougin et al., 2003). En théorie, d'après Babick et al. (2000), un faible nombre de fréquences de mesure est suffisant pour pouvoir recalculer directement la taille et la concentration des particules. Dans la pratique, le calcul direct s'avère instable compte tenu des incertitudes de mesure, et les constructeurs d'appareils limite la recherche à une ou deux distributions maximum de type log-normale (chacune étant définie par deux paramètres caractéristiques).

2.2. Matériaux utilisés

Deux produits présentant des caractéristiques physiques différentes ont été utilisés lors des essais : de la calcite et de la silice.

- La calcite utilisée est commercialisée sous forme de poudre sèche de cristaux de carbonate de calcium (CaCO_3). L'observation au MEB révèle la présence d'agglomérats d'environ 30 μm constitués d'éléments

cubiques de tailles très diverses soudés entre eux. On note également la présence d'éléments non agglomérés de très petite taille (quelques nanomètres).

- Quatre préparations de silice colloïdale de granulométrie et de provenance différentes maintenues en suspension par imposition d'un pH alcalin (pH entre 8 et 9) ont également été utilisées. L'observation au MEB montre des particules parfaitement sphériques et relativement monodisperses. Le tableau 1 donne les tailles moyennes (en nombre) estimées à partir des images photographiques.

Tableau 1. Caractéristiques des suspensions de silice utilisées

Produits	Klebosol 30R50(Clariant)	MP1040 (Nissan)	MP3040 (Nissan)	Snowtex (Nissan)
Densité moyenne	1.9	1.46	1.46	1.46
Taille Moyenne (nm)	80	95	300	490

3. Analyse et interprétation des spectres d'atténuation acoustique

Les analyses par spectroscopie acoustique présentées dans ce document ont été effectuées à l'aide d'un appareil Ultrasizer, mis à disposition par Malvern Instruments Ltd. Cet appareil est constitué d'une cellule de mesure d'une capacité d'environ 500 ml, munie d'un agitateur (0-2000 tr/min) et d'une régulation de température. Deux couples de transducteurs émetteur/ récepteur balayent l'ensemble de la gamme de fréquence pouvant varier de 1 à 200 Mhz. La position de l'émetteur est modifiée graduellement pour optimiser à la fois la sensibilité et la précision de la mesure par ajustement du rapport flux mesuré/flux émis. La gamme de fréquence est limitée selon les mêmes critères.

A partir du spectre d'atténuation, le logiciel de traitement des données de l'Ultrasizer détermine une distribution de taille de type log-normale (mono ou bi-disperse) ainsi que la concentration volumique des particules en suspension par une méthode itérative en comparant les écarts résiduels entre le spectre mesuré et le spectre théorique calculé à partir des équations du modèle ECAH.

3.1 Obtention des spectres d'atténuation acoustique

L'atténuation des ondes acoustiques à travers une suspension peut être décomposée selon l'équation :

$$\alpha_e = \alpha_t - c\alpha_{pd} - (1-c)\alpha_{pc} \quad (1)$$

avec :

α_t , l'atténuation totale calculée directement à partir du rapport d'intensité entre les signaux reçus et émis,

α_{pc} , l'atténuation intrinsèque des ondes à l'intérieur de la phase dispersée, fonction de la nature du dispersant,

α_{pd} , l'atténuation intrinsèque des ondes à l'intérieur des particules en suspension, fonction du matériau,

c , la concentration volumique de particules et

α_e , l'excès d'atténuation qui se produit à l'interface entre les particules en suspension et la phase dispersée.

α_{pc} et α_{pd} sont les pertes par absorption et sont indépendantes de la distribution de taille de la dispersion.

L'atténuation par absorption dans le solide est négligeable. L'absorption dans le milieu dispersant peut être mesurée en l'absence de particules en suspension et sa valeur, en fonction de la fréquence, peut alors être soustraite de la mesure de l'atténuation globale.

L'excès d'atténuation mesure ainsi les pertes par dispersion des ondes acoustiques et les pertes par dissipation d'énergie mécanique. Ces pertes dépendent du nombre, de la taille et de la nature des particules rencontrées par l'onde acoustique.

Les modèles décrivent le comportement d'une particule isolée dans une suspension traversée par une onde acoustique. Par extrapolation, l'excès d'atténuation mesurée sur une suspension concentrée de particules est supposé résulter de l'addition de l'atténuation produite par chacune d'entre elles. En conséquence, les spectres d'excès d'atténuation mesurés à diverses concentrations et normalisés par la

concentration volumique sont théoriquement superposables. Cette superposition des spectres normalisés a été vérifiée sur des suspensions de calcite. En revanche, sur la silice colloïdale, l'hypothèse d'indépendance de l'atténuation produite par chaque particule isolée n'est pas valide (figure 1). Les spectres normalisés ne sont plus superposables, mettant ainsi en évidence des effets d'interaction inter-particulaires (Hipp et al., 1999).

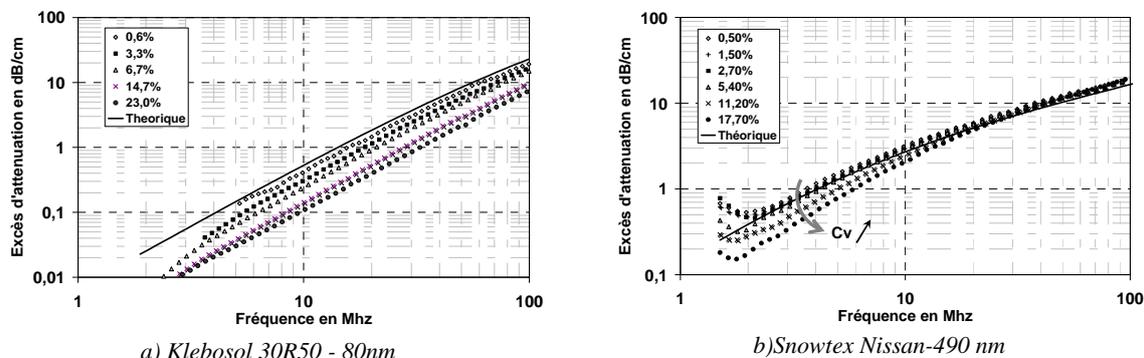


Figure 1: Spectres en excès d'atténuation acoustique après normalisation par la concentration volumique

Dans le cas de particules très petites (figure 1a), les graphes sont presque parfaitement homothétiques : les interactions inter-particulaires induisent une transmission accrue de l'onde ultrasonore, soit un effet semblable à celui observé lorsqu'on diminue la concentration. Dans le cas de particules de tailles plus grosses (figure 1b), l'effet d'une forte concentration modifie également la courbure du spectre : l'influence de la concentration s'observe alors surtout pour des fréquences faibles.

3.2. Détermination de la distribution de taille des particules à partir des spectres d'atténuation

A partir de la connaissance des spectres d'atténuation acoustiques, il est théoriquement possible de remonter à la distribution de taille des particules en suspension. Pour les suspensions de calcite, les calculs convergent vers des distributions de tailles très similaires (figure 2a) quelle que soit la concentration considérée sur une gamme comprise entre 3 et 40% massique. La distribution de taille mesurée par spectroscopie acoustique est même très semblable à la distribution de taille (prise comme référence) mesurée par diffraction laser en condition très diluée. Les résultats montrent que dans ce cas, la théorie ECAH, développée pour les systèmes dilués, peut être extrapolée avec une bonne précision pour des suspensions denses de particules microniques. L'imprécision la plus forte porte sur la détermination du pic caractéristique des très fines particules, présentes en faible nombre et dont la contribution sur l'atténuation acoustique totale est minime.

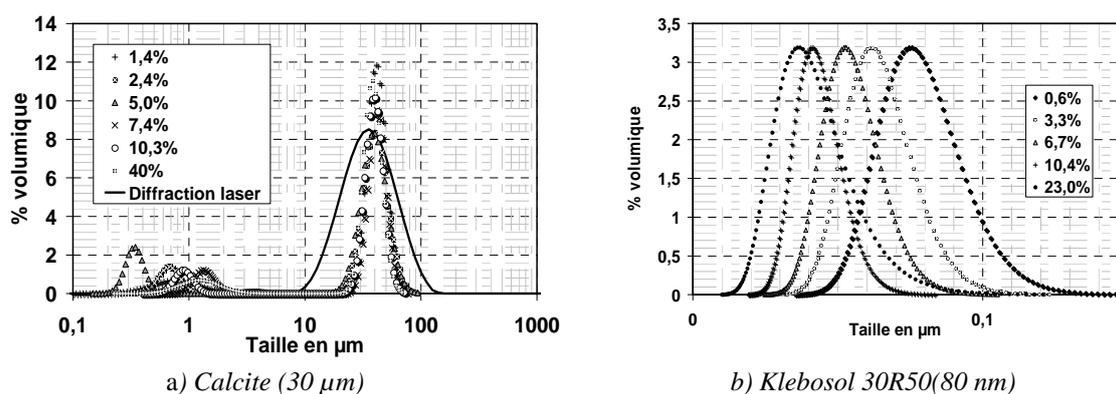


Figure 2 : Distributions de taille calculées d'après les spectres d'atténuation acoustique

Pour les particules de silice de taille nanométrique (figure 2b), l'interprétation directe des spectres d'atténuation obtenues à différentes concentrations conduit à des distributions de taille très différentes. Les calculs ont été effectués en imposant la concentration, connue par ailleurs avec précision (10^{-2} % près) par thermogravimétrie. Plus la concentration est élevée, plus les calculs convergent vers une faible taille médiane et une distribution plus étroite. Ces résultats mettent clairement en évidence le fait qu'il

n'est pas possible dans le cas des suspensions concentrées de silice colloïdale de négliger les effets des interactions interparticulaires sur l'atténuation acoustique.

4. Influence de la concentration sur la réponse acoustique

4.1. Simplification de la méthode en l'absence de phénomène d'interactions interparticulaires

Lors des mesures, le balayage de toute la gamme de fréquence entre 1 et 200 Mhz et le passage du premier couple de transducteur au second est consommateur de temps (environ 10 minutes pour obtenir un spectre complet). Or, au cours des procédés mettant en œuvre des suspensions, celles-ci évoluent parfois vite et les mesures requièrent d'être menées rapidement. Théoriquement, d'après Babick et al. (2000), le nombre de fréquences balayées peut être réduit sans qu'il y ait nécessairement de perte d'information.

La recherche d'une procédure simplifiée a donc été envisagée dans le cas des suspensions de calcite pour lesquelles le phénomène de diffusion multiple lié aux interactions interparticules n'a pas été observé. La recherche d'une stratégie simplifiée, c'est-à-dire sur une gamme de fréquence réduite, est possible en sélectionnant manuellement la gamme de fréquence et la distance entre les transducteurs. La sélection manuelle est toutefois limitée par les contraintes de sensibilité et de précision imposées par l'appareil. Par ailleurs, une distance minimale entre transducteur émetteur et récepteur est nécessaire pour assurer un brassage correct de la suspension dans l'espace interstitiel. La distance minimale entre les transducteurs a été choisie pour qu'à la concentration minimale le trajet linéaire d'une onde acoustique rencontre environ une centaine de particules. Ces conditions imposent une distance minimale de 0.25 pouces entre l'émetteur et le récepteur.

Ainsi, pour toute la gamme de concentration (1% à 40% massique), les spectres normalisés par la concentration se confondent avec la courbe théorique calculée à partir des équations du modèle ECAH dans une bande de fréquence restreinte de 3 à 10 Mhz. Cette gamme de fréquence normalement parcourue en un seul trajet d'un seul émetteur (distance 0,3 – 4 pouces), a été choisie pour expérimenter la procédure simplifiée.

Le tableau 2 permet de comparer les distributions de taille calculées en utilisant la procédure simplifiée (balayage en fréquence de 3 à 10 Mhz) et en effectuant un balayage complet en fréquences. La distribution de taille mesurée est bimodale avec les 2 méthodes et les valeurs du diamètre médian de la population de particules majoritaire sont très proches. L'incertitude sur les résultats de mesure est de l'ordre de 3% toutes méthodes confondues. L'incertitude la plus importante porte sur la détermination de la concentration volumique partielle de la population de particules principale et par conséquent de la deuxième population, déduite du calcul précédent.

Tableau 2. Validité de la méthode -Comparaison des mesures par spectroscopie acoustique et laser

	1er mode		2ème mode	
Stratégie complète	30.0 $\mu\text{m} \pm 1.0 \mu\text{m}$	81 % ± 7.6 %	2.70 $\mu\text{m} \pm 0.9 \mu\text{m}$	18.5 % ± 7.6 %
Stratégie simplifiée	30.4 $\mu\text{m} \pm 0.7 \mu\text{m}$	61.3 % ± 13.2 %	4.70 $\mu\text{m} \pm 1.15 \mu\text{m}$	38.6 % ± 13.2 %
Diffraction laser	31.6 μm	97 %	2.8 μm	3 %

La gamme de fréquence 3-10 Mhz associée à un seul parcours du transducteur est suffisante pour permettre une caractérisation correcte de la taille de la calcite ; ce qui représente un gain de temps d'analyse très significatif.

4.2. Exploitation des données en présence d'interactions interparticulaires

Dans le cas de la silice, la normalisation des spectres d'atténuation par la concentration (figure 1) a mis en évidence l'influence des interactions interparticulaires sur la réponse acoustique et la détermination directe des distributions de taille à partir des spectres d'atténuation s'est avérée inadaptée.

Pour les particules de silice de faible taille (80 nm ou 95 nm), les spectres d'atténuation normalisés par la concentration sont quasiment parallèles au spectre théorique. Une fonction de correction simple de l'atténuation en fonction de la concentration volumique (C_v) a donc été recherchée de sorte que les spectres corrigés se superposent au spectre de plus faible concentration pour laquelle les interactions

interparticulaires sont insignifiantes. La correction K à appliquer est déduite directement de la valeur de la concentration volumique théorique restituée par le calcul dans lequel aucune interaction interparticulaire n'est pris en compte, d'autant plus sous évaluée qu'elle est initialement forte.

Les spectres d'atténuation ainsi modifiés se confondent avec les spectres théoriques du modèle ECAH en prenant $K=0.154 C_v + 1$ pour 80 nm et $K=0.073 C_v + 1$ pour 95 nm.

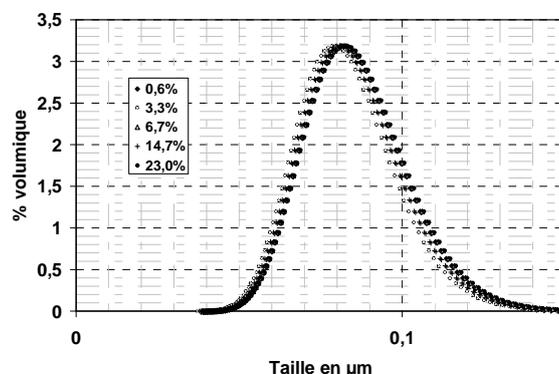


Figure 3 : Distributions de taille calculées après correction des spectres d'atténuation (silice à 80 nm)

Après correction, les spectres d'atténuation normalisés par la concentration volumique, ainsi que les distributions de tailles sont quasiment identiques sur toute la gamme de concentration (figure 3).

Pour les particules de silice plus grosses (300 nm et 490nm), la courbure des spectres augmente avec la concentration (figure 1b). Il n'est pas possible d'apporter une correction simple, indépendante de la fréquence. Les résultats relatifs au calcul des distributions de taille à partir des données d'atténuation acoustique sont reportés dans le tableau 3. Jusqu'à 5% massique, les spectres mesurés sont proches du spectre théorique. Le diamètre médian calculé est de fait assez proche du diamètre médian attendu (6 % d'écart au maximum) quoique toujours sous évalué.

Par ailleurs, on peut observer sur la figure 1.b que les spectres d'atténuation mesurés aux différentes concentrations se superposent convenablement sur la gamme de fréquence 20-50 Mhz. Le calcul de la distribution de taille effectué en limitant la gamme de fréquence sur cet intervalle permet d'obtenir des données correctes pour des concentrations massiques jusqu'à 20% (concentration volumique 10,3 %). L'écart maximum obtenu sur le diamètre médian est alors de 11%. Les incertitudes sur les calculs sont par contre plus importantes : elles sont mises en évidence dans le tableau par l'indication d'une plage de valeurs pour le diamètre médian et la déviation standard. En fait, les calculs convergent vers une taille médiane plus proche de la valeur attendue, lorsque la largeur de la distribution est augmentée (déviation standard de 1,8 environ par rapport à 1,3 lorsque le calcul est effectué avec les données sur le spectre complet). Pour des concentrations massiques supérieures à 20%, le calcul de la distribution de taille reste très imparfait. Par contre, quelle que soit la concentration, les concentrations volumiques calculées sont tout à fait comparables aux données réelles.

Tableau 3. Distributions de taille calculées sur des suspensions de silice à 490 nm

Cmassique théorique (%)	Cv reel (%)	Cv % calculé	D50 calculé Avec spectre complet	Déviati on Standard	Résiduel	D50 calculé avec 20-50Mhz	Déviati on Standard	Résiduel
1	0,46	0,54	476	1,27	1,97	442 -533	1,41-1,8	0,67-0,71
3	1,4	1,61	469	1,44	2,53	398-505	1,22 -1,8	0,49 -1,76
5	2,47	2,63	441	1,32	2	396-520	1,25-1,81	0,55-0,55
10	4,97	5,23	399	1,28	1,48	487-445	1,85-1,65	0,38
15	7,44	7,51	370	1,26	1,76	458	1,8	0,54
20	10,3	9,76	341	1,27	2,56	419	1,8	0,37
30	15,9	13,7	276	1,2	1,84	336	1,8	0,24
40	20,3	17,1	218	1,2	2,84	243	1,8	0,48

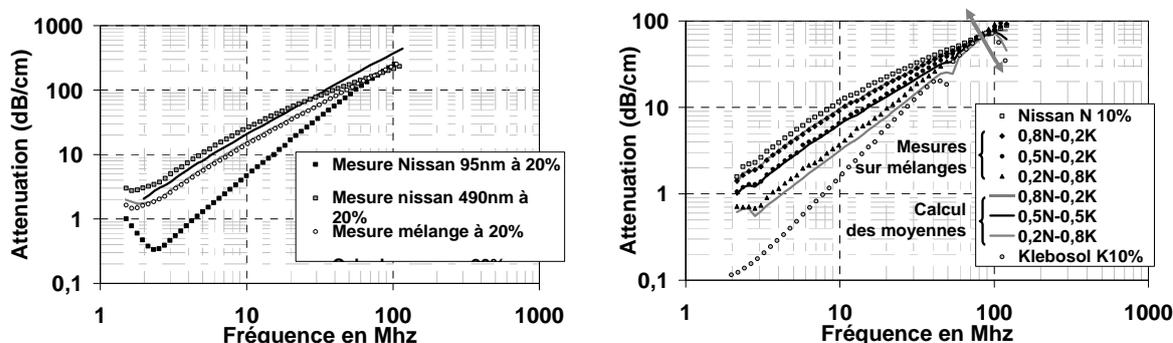
5. Influence de la polydispersité sur la réponse acoustique

Afin de caractériser l'influence de la polydispersité sur la réponse acoustique, des mesures complémentaires ont été effectuées en considérant des mélanges de silice de différentes tailles avec des proportions variables. Le spectre d'atténuation mesuré est alors comparé aux spectres d'atténuation calculés sur la base des données acoustiques obtenues sur les matériaux originaux.

La figure 4a présente les résultats relatifs au mélange de suspensions à 20% massique de silice à 100 nm et à 490 nm en proportion égale. Le spectre d'atténuation mesuré sur le mélange est confondu avec la moyenne des spectres mesurés sur les particules originales à même concentration massique. Ce résultat tend à démontrer l'additivité des contributions de chaque particule sur l'atténuation totale, indépendamment de sa taille. Par ailleurs, la courbe expérimentale caractéristique du mélange ne peut pas être déduite de mesures effectuées à d'autres concentrations massiques, par exemple à 10% massique comme le montre la figure 4a. Ce deuxième résultat n'est pas surprenant compte tenu du fait que le phénomène d'interaction interparticulaire modifie, comme nous l'avons vu précédemment la réponse acoustique du système. La confrontation de ces deux résultats conduit toutefois à penser que les effets d'interaction interparticulaires se manifestent de la même manière quelle que soit la taille des particules.

L'influence de la proportion de particules fines et grosses sur la réponse acoustique du mélange est illustrée sur la figure 4b. Dans ce cas, des mélanges ont été réalisés à partir de suspensions à 10% de silice à 80 nm et 490 nm en proportions variables. Les spectres expérimentaux mesurés sur les mélanges sont comparés aux spectres moyens déduits des données sur les suspensions initiales à 10%. On observe une bonne concordance des résultats pour des proportions à 20 ou 50 % de particules de silice à 80 nm par rapport aux particules de 490 nm. Par contre, les courbes mesurée et calculée divergent sensiblement lorsque la proportion de fines particules devient très supérieure à la proportion de particules plus grosses.

Ces observations nous indiquent que si l'interprétation des spectres d'atténuation est tout à fait adaptée pour l'analyse de suspensions concentrées de particules polydisperses, elle reste délicate lorsque la proportion de grosses particules est faible par rapport aux autres particules en présence et/ou lorsque des phénomènes d'interaction interparticulaire se superposent aux mécanismes classiques d'atténuation acoustique.



a) Mélange de suspensions à 20% massique de silice à 100 et 490 nm en proportion égale

b) Mélange de suspensions à 10% massique de silice à 80 et 490 nm en proportion variable

Figure 4 : Influence de la polydispersité sur la réponse acoustique

6. Conclusions

Les avantages et les limitations de la spectroscopie acoustique pour l'étude des suspensions concentrées sont discutés dans cet article.

Les distributions de taille calculées à partir des données d'atténuation acoustique sur des suspensions denses de particules de taille micrométrique (calcite) s'avèrent tout à fait convenables. Les écarts de mesure sont inférieurs à 3 % sur la valeur du diamètre médian (D50) pour des concentrations massiques allant de 1% à 40 %. Une stratégie simplifiée, reposant sur un balayage partiel de la gamme de fréquences, et permettant un gain de temps de mesure appréciable a pu être développée.

Pour des suspensions denses de silice colloïdale, les interactions particulières modifient la réponse acoustique du système en fonction de la concentration en particules. Les valeurs des concentrations calculées par le modèle sont cohérentes avec les données réelles mesurées par ailleurs mais les distributions de tailles calculées directement à partir des spectres d'atténuation mesurés sont centrées sur des valeurs progressivement décroissantes avec la concentration. Des solutions permettant de contourner ce problème sont proposées, soit en corrigeant les spectres d'atténuation, soit en n'exploitant qu'une partie des spectres, permettant alors une détermination correcte de la distribution de taille jusqu'à 20% massique. Les mesures effectuées sur des mélanges binaires de particules ont montré que la polydispersité ne constituait pas une limitation à l'utilisation de la spectroscopie acoustique. La précision attendue sur la distribution de taille dans le cas de systèmes polydisperses sera toutefois moindre lorsque la proportion de l'une des populations est très faible par rapport à l'autre : la contribution de la population minoritaire sur l'atténuation totale devenant peu significative.

La détermination des distributions de taille de mélanges en proportion variable de suspensions de particules polydisperses de même nature est un scénario assez semblable à celui que l'on peut rencontrer lors d'un processus d'agrégation ou de rupture. La technique de la spectroscopie acoustique a ainsi été exploitée pour le suivi en ligne des propriétés de suspensions denses de silice colloïdale (80 nm) lors d'un procédé d'agrégation en cuve agitée provoqué par addition de sel (Tourbin, 2006). La mesure des spectres d'atténuation au cours du temps a permis de caractériser l'influence des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques sur la cinétique d'agrégation. La détermination directe des distributions de taille en ligne du procédé reste toutefois délicate du fait de l'existence de phénomènes de diffusion multiple liés aux interactions interparticulaires. Des travaux complémentaires seront menés sur d'autres procédés (précipitation, broyage en vie humide, émulsification) afin d'explorer l'apport de cette technologie pour le suivi en ligne des propriétés de dispersions denses.

Références bibliographiques

- Allegra, J.R. et S.A Hawley, 1972, Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions : Theory and experiments, *Journal of Acoustic Society of America*, 51 (5 part 2), 1545-1564.
- Babick, F., F. Hinze F et S. Ripperger, 2000, Dependence of Ultrasonic Attenuation on Material Properties: Colloids-and-Surfaces-A-Physicochemical-and-Engineering-Aspects, 172, 33-46
- Baudet, G., 2002, Mesure de la granularité dans les suspensions concentrées, *Spectra Analyse-technologie appliquée*, 31, 31-39
- Chalis, R.E., M.J.W. Povey, M.L. Mather et A.K. Holmes, 2005, Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions, *Reports on Progress in Physics*, 68, 1551-1637.
- Epstein, P.S. et R.R. Carhart, 1953, The absorption of sound in suspensions and emulsions. I. Water fog in air, *Journal of Acoustic Society of America*, 25, 553-565.
- Hipp, A.K., G. Storti et M. Morbidelli, 1999, On multiple-particle effects in the acoustic characterisation of colloidal dispersions, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32, 568-576.
- Holmes, A.K., R.E. Challis et D.J. Wedlock, 1993, A wide bandwidth study of ultrasound velocity and attenuation in suspensions : Comparison of theory with experimental measurements, *J. of Colloids and Interface Science*, 156, 261-268.
- Mc Clements, D.J., 1992, Comparison of multiple scattering theories with experimental measurements in emulsions, *Journal of Acoustic Society of America*, 51, 849-854.
- Mougin, P.W.D., K.J. Roberts, R. Jack et P. Kippax, 2003, Sensitivity of particle sizing by ultrasonic attenuation spectroscopy to material properties, *Powder Technology*, 134, 243-248.
- Riebel, U. et F. Löffler, 1989, The fundamentals of particles size analysis by means of ultrasonic spectrometry, *Particle and Particle System Characterization*, 6, 135-143.
- Tourbin, M., 2006, Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement – Application aux processus d'agrégation et de rupture, Thèse de doctorat de l'INPT.

Remerciements

Les auteurs remercient R. Tweedie et M. Terray de la société Malvern Instruments pour leurs conseils et appui scientifique dans l'analyse des données relatives à la spectroscopie acoustique. Les auteurs

remercient également la structure fédérative FERMaT pour la mise à disposition des outils de caractérisation de la granulométrie utilisés dans cette étude.