

## Mesure de la granulométrie par diffraction laser dans le domaine des additifs utilisés en alimentation animale

Cette fiche décrit le protocole de cette mesure tel qu'il est pratiqué à la demande de TECALIMAN. Elle prend pour base principale une étude très exhaustive effectuée à la fin des années 90.

### 1. Principe

Un granulomètre Laser est basé sur la diffraction d'une lumière cohérente au contact de particules en écoulement dans une cellule de faible épaisseur. Le diamètre d'une particule est son diamètre de surface projetée en rotation selon toutes les orientations possibles.

Lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique (Laser), un motif de diffraction de la lumière vient se superposer à l'image géométrique. Ce motif est grand par rapport à l'image : les petites particules diffractent la lumière suivant un angle plus grand que les grosses particules. La gamme granulométrique est divisée en intervalles de tailles

qui génèrent chacun un motif de diffraction en fonction de sa taille moyenne avec une intensité variable en fonction du nombre de particules qu'il contient. On peut donc obtenir la distribution granulométrique en analysant le motif de diffraction (Nathier-Dufour *et al.*, 1993).

Pour être réalisable, cette mesure doit être faite sur un produit en suspension dans un liquide ou dans l'air. Dans le cas de cette fiche, seule la dispersion dans l'air a été étudiée. Le principe de la dispersion dans un liquide a été abandonné face à la nécessité de mettre au point une méthode adaptée à l'ensemble des produits utilisés en alimentation animale. Dans le cas de liquide, cette méthode nécessiterait d'en trouver un qui ne serait le solvant d'aucun produit présent dans le mélange.

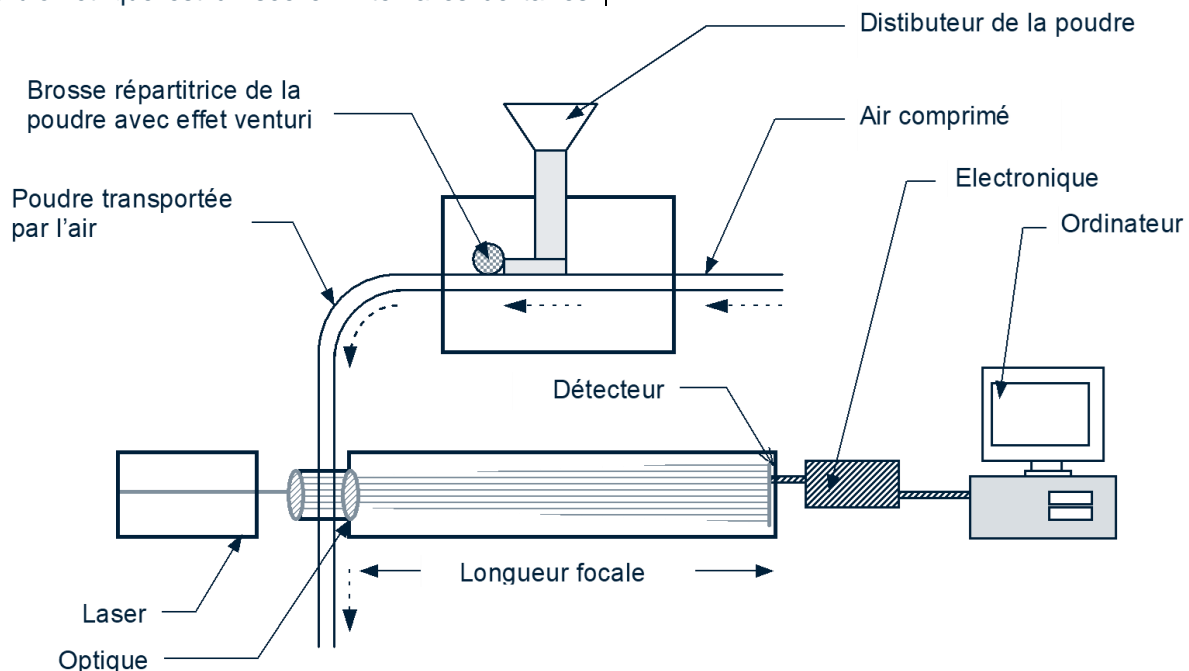


Figure 1 : Schéma du granulomètre à diffraction laser avec dispersion des produits à sec dans l'air

### 2. Matériel

Le granulomètre à diffraction Laser utilisé est de marque MALVERN type Mastersizer IP (Figure 1). Le

module de dispersion des produits dans l'air « Dry Powder Feeder MS65 » est utilisé.

### 3. Mode opératoire

Le granulomètre réalise la mesure avec une lentille d'une longueur focale de 1000 mm. L'air est sous une pression de 1 bar.

Pour chaque mesure, le protocole suivant est appliqué :

- Introduction du produit dans la cellule de distribution du MS65.
- Passage d'air dans l'ensemble du système.
- Alignement du faisceau laser au centre du détecteur.
- Mesure à blanc sur le flux d'air.
- Début du passage de l'échantillon.
- Variation du débit de produit pour obtenir une concentration adéquate du faisceau.
- Mesure pendant 4500 cycles.
- Arrêt du passage de l'air et de l'échantillon.
- Calcul de l'ordinateur.
- Présentation des résultats à l'écran.

A l'observation du spectre, la mesure est retenue ou non. Si elle est retenue, il y a impression et enregistrement des résultats. Il y a rejet de la mesure dans les cas suivants :

- Erreur de procédure d'analyse
- Présence d'amas dans la partie haute du spectre : dans ce cas, la mesure est refaite en éliminant la détection d'une partie des détecteurs centraux.
- Résiduel supérieur à 2 % : le résiduel est l'image de l'erreur entre l'estimation de la répartition granulométrique à l'aide du modèle de dispersion appliqué (modèle indépendant dans notre cas) et la mesure réalisée. En d'autres termes, un résiduel inférieur à 2% indique que le modèle est correct dans 98 % des cas.

### 4. Expression des résultats

Il existe de nombreux moyens d'exprimer une répartition granulométrique. La mesure de la population de particules d'une poudre mène à l'obtention d'une table d'effectifs, où, en correspondance à chaque classe de diamètres, figure le pourcentage d'apparition de particules appartenant à cette classe. Chaque classe est caractérisée par un diamètre intermédiaire compris entre les limites de classe. A partir de l'expression du moment empirique d'ordre q, donné par :

$$m_q = \frac{\sum n_i (d_i)^q}{\sum n_i}$$

les diamètres suivants sont définis conventionnellement (Norme NF X 11-630) :

- $D_{4,3} = m_4 / m_3$  : diamètre moyen en masse ou volume

- $D_{3,2} = m_3 / m_2$  : diamètre moyen en surface
- $D_{2,1} = m_2 / m_1$  : diamètre moyen linéaire
- $D_1$  : diamètre moyen en nombre

L'intérêt d'étudier l'ensemble des diamètres moyens se trouve dans l'expression différente de certaines fractions du spectre selon le diamètre considéré. Ainsi, l'importance de la fraction de fines particules s'exprime mieux dans le diamètre moyen en nombre que dans celui en masse, car elle représente un grand nombre de particules et une faible masse.

Un autre diamètre exprime la répartition granulométrique de façon plus conventionnelle. Il s'agit du diamètre médian noté  $D_{50}$  en dessous et au-dessus duquel se trouve 50 % de la population. Dans le cas de la diffraction Laser, il s'agit d'un diamètre médian équivalent en volume : diamètre d'une sphère ayant le même volume.

Plus la répartition granulométrique sera proche d'une courbe de gauss et plus le diamètre médian sera identique au diamètre moyen en volume  $D_{4,3}$ .

Une étude complète menée par TECALIMAN a montré que le diamètre médian était celui qui était le plus précis, car il subit moins que les autres, l'impact d'interprétations mathématiques à partir de la mesure du faisceau de lumière diffracté.

Un spectre granulométrique ne peut pas être représenté que par un diamètre moyen ou un diamètre médian. Il est nécessaire de disposer d'un indice de la répartition autour de ce diamètre.

Pour le diamètre médian, dans le cadre du granulomètre LASER Malvern, l'indice de répartition est appelé Span, il est calculé de la manière suivante :

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

$D_{90}$  : diamètre en dessous duquel se trouve 90 % de la population

$D_{10}$  : diamètre en dessous duquel se trouve 10 % de la population

Les fiches de résultats diffusées par l'appareil MALVERN font apparaître :

- Le nom du produit et les conditions générales de réalisation de la mesure
- le tableau des pourcentages sur 32 classes granulométriques
- les différents diamètres et le Span
- le spectre

### 5. Qualités intrinsèques

A l'aide de 5 mesures réalisées sur 5 produits très différents (de 10 à 550  $\mu\text{m}$ ) choisis comme représentatifs du domaine des additifs utilisés classiquement en alimentation animale à quatre jours d'intervalle, les performances de cette méthode ont

été testées sur la base de la détermination du diamètre médian en volume.

Cette méthode peut être alors considérée comme :

- Sensible : Elle différencie au moins quatre groupes parmi les 5 produits (Tableau 1). Elle ne peut faire la différence entre les produits 3 et 5 ayant des diamètres respectifs de 13.1 et 14.3  $\mu\text{m}$ , mais elle juge différent ces derniers du produit 2 ayant un diamètre de 9.2  $\mu\text{m}$ .
- Précise : Sur l'ensemble du domaine testé, la variation qui ne peut être inexplicable directement par les facteurs testés (Produit, répétition, jours) appelée erreur résiduelle est de 2.8 %. Cela permet de n'envisager qu'au moins 2 mesures élémentaires pour obtenir une donnée fiable.
- Reproductible : Il n'y a pas de variation significative de la moyenne générale selon les jours.

| Produits        | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Diamètre médian | 315.9    | 9.2      | 14.3     | 554.7    | 13.1     |
| Groupe          | <i>b</i> | <i>d</i> | <i>c</i> | <i>a</i> | <i>c</i> |
| SPAN moyen      | 2.2      | 24.6     | 1.9      | 1.3      | 60.2     |
| Groupe          | <i>c</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>c</i> | <i>a</i> |

Tableau 1 : Résultats de test des qualités intrinsèques de la méthode

## 6. Éléments d'interprétation des résultats

Les Span des produits 2 et 5 sont très élevés (Tableau 1). Alors qu'ils ont des diamètres médians faibles, ils présentent des répartitions beaucoup plus étalées que les trois autres produits.

Leurs répartitions présentent une population dichotomique (Figure 2 et Figure 3). En granulométrie par diffraction laser, cette forme de courbe peut avoir trois origines :

- la présence effective de deux populations de taille différente
- la formation d'agglomérats par de petites particules
- la présence d'une seule population de particules mais ayant une forme de bâtonnet. En effet, l'orientation de l'observation d'une particule ayant une forme de bâtonnet (Figure 5) et qui de surcroît est en mouvement, change la perception de sa taille lorsque sa surface est projetée. Elle peut alors apparaître sous la forme d'une sphère de grand ou de petit diamètre.

L'observation au microscope ou l'analyse granulométrique par analyse d'image peut permettre de choisir entre ces hypothèses.

Ainsi, pour le produit 2, l'analyse d'image montre que les particules sont sous la forme de bâtonnets.

Pour le produit 5, ce n'est pas le cas et il ne s'agit pas non plus de deux populations de particules, mais de la formation d'agglomérats.

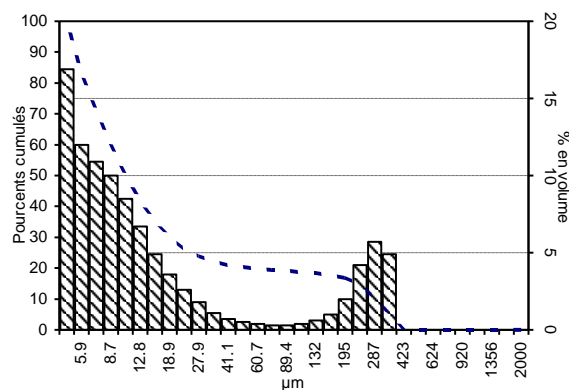


Figure 2 : Spectre granulométrique du produit 2

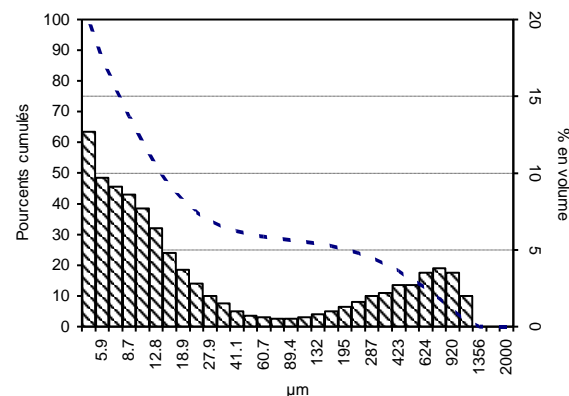


Figure 3 : Spectre granulométrique du produit 5

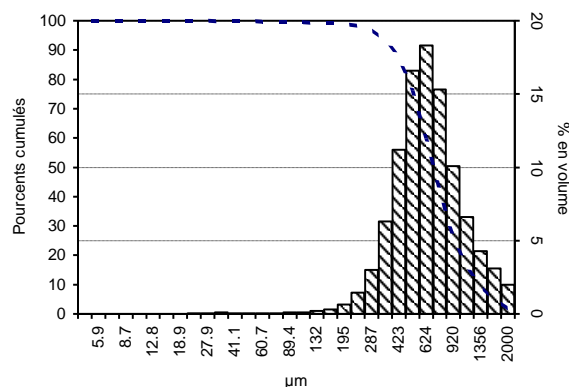


Figure 4 : Spectre granulométrique du produit 4

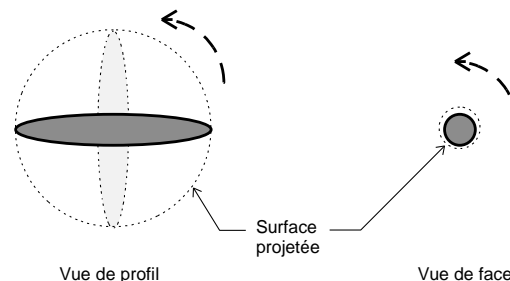


Figure 5 : Schéma de la variation de surface projetée dans le cas de particules allongées

A contrario, un produit peut être réellement un mélange de deux substances de tailles différentes, mais sans qu'une répartition granulométrique de forme dichotomique n'apparaisse en analyse par diffraction laser à l'exemple du produit 4 (Figure 4).

En effet, le tracé du spectre granulométrique utilise la répartition volumique des particules en fonction des tailles. Or, quand la différence de taille entre les deux populations de particules est importante, le volume occupé par les grosses particules se révèle très supérieur au volume des petites. Cette répartition en pourcentage du volume fait alors disparaître l'existence des petites particules.

## 7. Rapport aux résultats d'un tamisage

Il est difficile de réaliser cette comparaison. Il est probable que le diamètre médian obtenu par cette méthode soit supérieur à celui qui serait obtenu par tamisage. L'erreur entre les deux est d'autant plus prononcée que la forme des particules (surtout des grosses) s'éloigne de la sphère et qu'il existe des variations de masse volumique entre les particules comme l'a démontré Nathier-Dufour *et al.* (1993) dans le cas de matières premières.

L'avantage majeur de la méthode laser est son utilisation dans le cas des produits les plus fins et sa rapidité.

## 8. Gamme des additifs de l'alimentation animale

Les résultats statistiques de description de cette mesure appliquée à une gamme de 30 produits choisis comme représentatifs (Tableau 2) mettent en évidence :

- Une population de produits assez fins : 220  $\mu\text{m}$
- Une population hétérogène (Figure 6). Une majorité de produits (19 sur 30 soit 63.3 %) sont sur la gamme 0-200  $\mu\text{m}$ , ce qui explique la différence entre la moyenne et la médiane.

|                      | Diamètre médian D <sub>50</sub><br>$\mu\text{m}$ |
|----------------------|--|
| Moyenne              | 224.2  |
| Ecart-type           | 244.4  |
| Minimum              | 7.4  |
| Maximum              | 889.1  |
| Différence mini/maxi | 881.8  |
| Médiane              | 122.8  |

Tableau 1 : Statistiques sur la gamme de 30 produits représentatifs

- Une grande majorité des oligoéléments (6 sur 7) font partie des produits de taille inférieure à 200  $\mu\text{m}$ . Sur les 11 produits ayant une granulométrie supérieure à 200  $\mu\text{m}$ , six sont des coccidiostatiques et trois sont des facteurs de croissances.

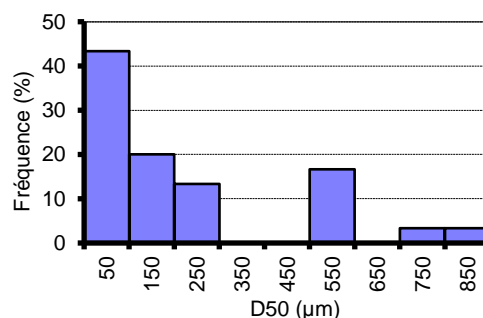


Figure 6 : Histogramme des fréquences

- La totalité du groupe des produits commercialisés en l'état se trouve dans les produits ayant une granulométrie inférieure à 200  $\mu\text{m}$ . Les préparations ont plutôt des granulométries supérieures à 200  $\mu\text{m}$ . Elles en représentent la grande majorité : 7 sur 11.
- Une gamme très étendue entre 7 et près de 900  $\mu\text{m}$ .

## 9. Conclusions

L'évaluation globale de cette méthode doit prendre en compte ses qualités :

- Méthode sensible, répétable et précise sur la base du diamètre médian.
- Mesure assez aisée et rapide.
- Mesure de la granulométrie sur une large gamme à l'aide du même appareil et avec un même protocole.
- Mesure de granulométrie possible sans problème dans l'air sur la plupart des additifs.
- Le coût d'une mesure fiable est modéré.

et également ses défauts :

- L'information granulométrique fournie par cette méthode ne correspond, à l'évidence, qu'à une partie de la réalité physique des poudres testées.
- L'appareil est onéreux, ce qui en fait une méthode inapplicable sur le site industriel, mais utilisable en laboratoire central ou en recherche.

## 10. Bibliographie

Nathier-Dufour, N., Bougeard, L., Devaux, M.F., Bertrand, D., Le Deschault de Monredon, F., 1993. Comparison of sieving and laser diffraction for the particle size measurements of raw materials used in foodstuff. *Powder Tech.*, 76, 191-200

Rapport Sypram Phase 2a, 1998.