

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE**

Par
Maxime Verreault

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE POUR DÉTERMINER LES
CONCENTRATIONS D'ESPÈCES CHIMIQUES DANS LA LIQUEUR
BAYER PAR RÉFRACTOMÉTRIE DISPERSIVE**

septembre 2009

REMERCIEMENTS

Je me dois de remercier en premier lieu Monsieur Guy Simard qui a été l'instigateur de ce projet. Il a déployé beaucoup d'énergie pour en faciliter la réalisation tant par la planification des fonds et des locaux que par ses interventions judicieuses à diverses phases critiques du projet.

Je suis aussi profondément reconnaissant envers le Professeur André Leclerc qui a dirigé ma recherche avec doigté et compréhension, et envers le Professeur René Verreault pour ses nombreuses discussions et suggestions dans le déroulement du projet.

Je suis particulièrement redevable au Dr Guy Péloquin, chargé de projet au Centre de Recherche et de Développement d'Arvida (CRDA), pour ses critiques constructives et ses encouragements soutenus pendant toutes ces années.

L'assistance technique de Monsieur Rock Lemyre, de Rio Tinto Alcan, dans la préparation et l'analyse des liqueurs a été hautement appréciée.

Finalement, mes remerciements s'adressent aussi à la Société Rio Tinto Alcan pour le support financier prodigué pendant toute la durée de ces études de cycle supérieur.

RÉSUMÉ

Ce projet vise la détermination des concentrations de Al_2O_3 , de NaOH et de Na_2CO_3 dans divers échantillons de liqueur Bayer synthétique en exploitant les variations spectrales de l'absorbance et de l'indice de réfraction du mélange en fonction de sa composition chimique.

L'expérimentation a été réalisée entièrement à l'Université du Québec à Chicoutimi au cours de l'automne 2004, y compris la préparation des liqueurs synthétiques à l'aide d'un chiffrier EXCEL fourni par le Centre de recherche et de développement Arvida. Les mesures d'absorbance ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-VIS-NIR Zeiss PMQ-II aux longueurs d'onde entre 250 et 1700 nanomètres. Pour les mesures d'indice de réfraction, un spectroréfractomètre prototype a été conçu, dans le but d'atteindre une précision de 0,00002 en indice de réfraction et couvrant le domaine spectral 350-1100 nanomètres.

Trente-cinq combinaisons de concentrations ont été utilisées en concordance avec un protocole expérimental du type "plan central composite rotatable". Ce protocole garantit une répartition systématique des trois concentrations, de telle sorte que chacune peut être considérée à tour de rôle comme une variable indépendante. Les grandeurs mesurées servent alors de prédicteurs à l'intérieur d'un modèle statistique dont l'inversion fournira les concentrations pour des échantillons inconnus. Comme exemples de tels prédicteurs, il y a l'indice de réfraction moyen dans le visible, l'absorbance à 265 nm, la dérivée seconde de cette absorbance, l'absorbance infrarouge, etc. Dans **l'ultraviolet** aux longueurs d'onde voisines de 265 nm, l'absorbance est principalement contrôlée par la **concentration en alumine**, alors que dans **l'infrarouge** aux longueurs d'onde voisines de 1680 nm, l'absorbance est principalement contrôlée par la **concentration en caustique**. Par des mesures de densité optique uniquement, ces deux concentrations sont obtenues avec une indétermination typique de 5% en raison de l'influence mineure du carbonate sur l'absorbance. Une mesure additionnelle d'indice de réfraction dans un domaine spectral approprié est nécessaire pour déterminer indépendamment la concentration en carbonate et diminuer ainsi l'incertitude sur les concentrations en caustique et alumine à environ 1%.

MOTS CLEFS : Réfractométrie dispersive, spectroréfractométrie, spectrophotométrie, liqueur Bayer, constantes optiques, densité optique, indice de réfraction, modèle statistique, mesure de concentration.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1	1
INTRODUCTION	1
1.1 LE PROJET	1
1.2 LA PROBLÉMATIQUE	3
1.3 LES OBJECTIFS DU PROJET	4
CHAPITRE 2	6
LE PROCÉDÉ BAYER	6
2.1 LA MATIÈRE PREMIÈRE	6
2.2 LE TRAITEMENT DE LA BAUXITE PAR LE PROCÉDÉ BAYER	8
2.2.1 LE BROYAGE MÉCANIQUE	9
2.2.2 L'ATTAQUE	10
2.2.3 LA SÉPARATION SOLIDE-LIQUIDE	11
2.2.4 LA PRÉCIPITATION	12
2.2.5 LA CALCINATION	13
2.3 LA FABRICATION DE L'ALUMINIUM	14
2.4 LES CARACTÉRISTIQUES DE LA LIQUEUR BAYER DANS SES CONDITIONS D'OPÉRATION	15
2.5 LA RÉSENCE DE CARBONATE DANS LA LIQUEUR BAYER	16
2.6 LA MÉTHODE CLASSIQUE DE MESURE DES CONCENTRATIONS	17
2.6.1 LA CONVERSION DE LA CONCENTRATION EN CAUSTIQUE EN ÉQUIVALENT CARBONATE	19
CHAPITRE 3	21
BASES THÉORIQUES	21
3.1 LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES EXPLOITÉES	21
3.2 LA BASE THÉORIQUE	23
3.2.1 LE PRINCIPE DE HUYGENS	23
3.2.2 LA RÉFRACTION	26
3.2.3 LA DISPERSION	30
3.2.4 L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE	32
3.2.5 LA MESURE DE L'INDICE DE RÉFRACTION	33
3.2.6 LE PRINCIPE GÉNÉRAL DE MESURE DE L'ABSORPTION	34
3.3 L'UTILISATION DE L'OPTIQUE DANS LA DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS D'ESPÈCES EN SOLUTION	38
CHAPITRE 4	41
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	41
4.1 LA CONCEPTION D'UN SPECTRORÉFRACTOMÈTRE	41
4.1.1 LES PARTICULARITÉS DU SYSTÈME OPTIQUE	46
4.1.2 LE TRAITEMENT D'IMAGES	48
4.1.3 L'ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL	49
4.2 LE PROGRAMME DE MESURES	50
4.2.1 LA PRÉPARATION DES SOLUTIONS	52

4.2.2	LES MANIPULATIONS	53
4.2.2.1	LES MESURES D'ABSORBANCE	54
4.2.2.2	LES MESURES D'INDICE DE RÉFRACTION	55
4.2.3	LE MODÈLE QUADRATIQUE DE LA LIQUEUR BAYER	56
4.2.4	LE CALCUL DES CONCENTRATIONS PAR INVERSION DU MODÈLE	60
CHAPITRE 5		63
RÉSULTATS ET DISCUSSION		63
5.1	LES RÉSULTATS ET L'IDENTIFICATION DES PRÉDICTEURS	63
5.2	LES ÉQUATIONS DU SECOND DEGRÉ DÉFINISSANT LES CORRÉLATIONS ENTRE PRÉDICTEURS ET CONCENTRATIONS	65
5.2.1	LA MOYENNE DE L'ABSORBANCE DANS L'ULTRAVIOLET	66
5.2.2	LA DÉRIVÉE SECONDE DE L'ABSORBANCE DANS L'ULTRAVIOLET	71
5.2.3	L'ABSORBANCE DANS L'INFRAROUGE	75
5.2.4	L'INDICE DE RÉFRACTION MOYEN	78
5.2.5	LA DISPERSION LINÉARISÉE	82
5.3	LA VALIDATION DU MODÈLE	85
CHAPITRE 6		89
CONCLUSION		89
RÉFÉRENCES		93

LISTES DES GRAPHIQUES

GRAPHIQUE 1.	COURBE D'ÉTALONNAGE DE L'INDICE DE RÉFRACTION D'UNE SOLUTION SELON LA POSITION DU PIC D'INTENSITÉ DE L'IMAGE REÇUE PAR LA CAMÉRA CCD-1.	50
GRAPHIQUE 2.	COURBES DE L'ABSORBANCE DANS L'ULTRAVIOLET EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE. LA CORRÉLATION ENTRE LE COEFFICIENT D'ABSORPTION ET LA CONCENTRATION EN ALUMINE EST DÉCELABLE PAR LA COULEUR DES COURBES, DU BLEU AU ROUGE (LE BLEU ÉTANT LA CONCENTRATION LA PLUS FAIBLE).	68
GRAPHIQUE 3.	DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE PERMETTANT DE LIER L'ABSORBANCE UV D'UNE LIQUEUR INCONNUE À UNE VALEUR DE CONCENTRATION COMBINÉE PROPRE À CE PRÉDICTEUR.	71
GRAPHIQUE 4.	DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE PERMETTANT DE LIER LA DÉRIVÉE SECONDE DE L'ABSORBANCE UV D'UNE LIQUEUR INCONNUE À UNE CONCENTRATION COMBINÉE.	74
GRAPHIQUE 5.	COURBES DE L'ABSORBANCE DANS L'INFRAROUGE POUR LES 35 LIQUEURS.	77
GRAPHIQUE 6.	DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE PERMETTANT DE LIER L'ABSORBANCE MOYENNE IR D'UNE LIQUEUR INCONNUE À UNE CONCENTRATION COMBINÉE.	78
GRAPHIQUE 7.	DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE PERMETTANT DE LIER L'INDICE DE RÉFRACTION MOYEN D'UNE LIQUEUR INCONNUE À UNE VALEUR DE CONCENTRATION COMBINÉE ASSOCIÉE À CE PRÉDICTEUR.	81
GRAPHIQUE 8.	DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE PERMETTANT DE LIER LA DISPERSION LINÉARISÉE D'UNE LIQUEUR INCONNUE À UNE VALEUR DE CONCENTRATION COMBINÉE ASSOCIÉE À CE PRÉDICTEUR.	84

LISTE DES TABLEAUX

TABEAU 1.	COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DE LA BAUXITE	7
TABEAU 2.	POSITION SUR LE CCD-2 DU PIC D'INTENSITÉ POUR 6 SOLUTIONS AQUEUSES DE NAOH UTILISÉES POUR L'ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL DE MESURE, ET INDICES DE RÉFRACTION CORRESPONDANTS.	50
TABEAU 3.	VALEURS NORMALISÉES DE CONCENTRATION DES 3 CONSTITUANTS DE LA LIQUEUR BAYER CORRESPONDANT AUX POSITIONS DU « PLAN CENTRAL COMPOSITE ROTABLE »	51
TABEAU 4.	DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES 35 LIQUEURS SYNTHÉTIQUES UTILISÉES LORS DES MESURES D'INDICES DE RÉFRACTION (LES CONCENTRATIONS INDIQUÉES SONT EN GRAMMES PAR LITRE RÉELS).	53
TABEAU 5.	LONGUEURS D'ONDE EXPLORÉES EN ABSORPTION POUR 35 LIQUEURS SYNTHÉTIQUES	55
TABEAU 6.	EXEMPLES DE PRÉDICTEURS POUR LES CONCENTRATIONS DES CONSTITUANTS DE LA LIQUEUR BAYER.	57
TABEAU 7.	VALEURS D'ABSORBANCE DES 35 LIQUEURS DANS LE DOMAINE ULTRAVIOLET, ET VALEUR MOYENNE SUR LE DOMAINE 255 NM À 275 NM.	67
TABEAU 8.	VALEURS DE L'ABSORBANCE MOYENNE DANS L'ULTRAVIOLET ET DE LA CONCENTRATION COMBINÉE SELON L'ÉQUATION QUADRATIQUE.	69
TABEAU 9.	VALEURS DE LA DÉRIVÉE SECONDE DE L'ABSORBANCE UV POUR LES 35 LIQUEURS SYNTHÉTIQUES.	73
TABEAU 10.	VALEURS D'ABSORBANCE DANS L'INFRAROUGE POUR 35 LIQUEURS, ET VALEUR MOYENNE.	76
TABEAU 11.	INDICES DE RÉFRACTION ET VALEURS MOYENNES POUR 35 SOLUTIONS, À 9 LONGUEURS D'ONDE DIFFÉRENTES DE L'ULTRAVIOLET À L'INFRAROUGE.	80
TABEAU 12.	VALEURS DE DISPERSION LINÉARISÉE DES 35 LIQUEURS BAYER SYNTHÉTIQUES.	83
TABEAU 13.	CONCENTRATIONS EN CAUSTIQUE CALCULÉES PAR INVERSION DU MODÈLE QUADRATIQUE POUR UN ÉCHANTILLON DE 12 LIQUEURS AYANT SERVI À CONSTITUER LE MODÈLE.	86
TABEAU 14.	CONCENTRATIONS EN CAUSTIQUE CALCULÉES PAR INVERSION DU MODÈLE QUADRATIQUE POUR LES TROIS LIQUEURS DE VALIDATION.	86

TABLEAU 15.	CONCENTRATION EN CARBONATE CALCULÉES PAR INVERSION DU MODÈLE QUADRATIQUE POUR UN ÉCHANTILLON DE 12 LIQUEURS AYANT SERVI À CONSTITUER LE MODÈLE.	87
TABLEAU 16.	CONCENTRATIONS EN CARBONATE CALCULÉES PAR INVERSION DU MODÈLE QUADRATIQUE POUR LES TROIS LIQUEURS DE VALIDATION.	87
TABLEAU 17.	CONCENTRATIONS EN ALUMINE CALCULÉES PAR INVERSION DU MODÈLE QUADRATIQUE POUR UN ÉCHANTILLON DE 12 LIQUEURS AYANT SERVI À CONSTITUER LE MODÈLE.	88
TABLEAU 18.	CONCENTRATIONS EN ALUMINE CALCULÉES PAR INVERSION DU MODÈLE QUADRATIQUE POUR LES TROIS LIQUEURS DE VALIDATION.	88

LISTES DES FIGURES

FIGURE 1.	REPRÉSENTATION DU CYCLE BAYER	9
FIGURE 2.	PROPAGATION DU FRONT D'ONDE	25
FIGURE 3.	RÉFLEXION D'UN FRONT D'ONDE PLAN	25
FIGURE 4.	RÉFRACTION D'UN FRONT D'ONDE SELON LE PRINCIPE DE HUYGENS	28
FIGURE 5.	LONGUEURS D'ONDE ET INDICE DE RÉFRACTION	29
FIGURE 6.	COURBE DE DISPERSION DE LA LUMIÈRE	30
FIGURE 7.	SÉPARATION DES COULEURS	31
FIGURE 8.	PRISME ET DISPERSION	31
FIGURE 9.	PROFIL D'INTENSITÉ D'UN RAYON LUMINEUX TRAVERSANT UN MILIEU ABSORBANT.	32
FIGURE 10.	ANGLE DE DÉVIATION MINIMALE	34
FIGURE 11.	GÉOMÉTRIE D'UNE MESURE D'ABSORPTION TRADITIONNELLE	36
FIGURE 12.	SCHÉMA DU MONTAGE	42
FIGURE 13.	PHOTO DU MONTAGE	45
FIGURE 14.	CONTENANT DU PRISME DE LIQUEUR	45
FIGURE 15.	PRÉSENTATION VISUELLE DU « PLAN CENTRAL COMPOSITE ROTATABLE »	52
FIGURE 16.	DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE L'ÉQUATION DE CONCENTRATION COMBINÉE	59

NOMENCLATURE

Symboles

A	Absorbance	-
$a_i, b_i, c_i, l_i, p_i, q_i, r_i, s_i, t_i$	Coefficients de l'équation de concentration combinée	-
C_i	Concentration combinée	-
d	Épaisseur de liquide	cm
f	Fréquence de rayonnement	s ⁻¹
f	Distance focale	m
I	Intensité lumineuse incidente	W·m ⁻²
k	Indice d'absorption	-
K	Coefficient d'absorption	cm ⁻¹
m	Quantité de prédictors utilisés dans le modèle	-
n	Indice de réfraction	-
P_i	Prédicteur de concentration	-
R^2	Coefficient de détermination	-
T	Transmittance	-
v	Vitesse de la lumière dans un milieu donné	m·s ⁻¹
x	Concentration en caustique normalisée	-
y	Concentration en carbonate normalisée	-
z	Concentration en alumine normalisée	-

Lettres grecques

β	Dispersion optique	-
δ	Déviation d'un rayon lumineux	degrés

ϕ	Angle au sommet d'un prisme	degrés
λ	Longueur d'onde	nm
θ	Angle	degrés
σ_d	Écart type des concentrations combinées	

Constantes

c	Vitesse de la lumière	$2,997\,92 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
u	Unité de masse atomique	$1,660\,538 \times 10^{-27} \text{ kg}$

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 LE PROJET

Le projet décrit dans cet ouvrage vise à améliorer l'étape du raffinage de l'alumine dans l'industrie de l'aluminium. L'industrie de l'aluminium connaît de nos jours un essor important en raison de la demande croissante en aluminium pour remplacer entre autres certains métaux ou alliages plus lourds, et aussi pour appuyer le besoin de plus en plus grand, dans notre société, de produits utilisant dans leur fabrication du métal ou d'autres dérivés de l'alumine, dont la céramique et certains matériaux réfractaires (résistant aux très hautes températures).

L'industrie de l'aluminium est très active dans plusieurs pays du monde et cherche continuellement à améliorer ses procédés dans toutes leurs étapes pour réduire les coûts et les besoins en matières premières, en produits chimiques, en matériaux divers et en énergie. Et chaque joueur de cette industrie veut naturellement améliorer sa productivité de façon générale pour conserver et accroître ses parts de marché.

La matière première, presque exclusivement la bauxite, contient l'alumine requise sous forme de trihydrate d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La deuxième composante ressource la plus importante dans le processus de transformation est l'énergie, ce qui explique que dans

certains cas, la bauxite ou l'alumine extraite est exportée vers des pays où l'énergie est disponible en grande quantité et à bon marché. Cependant, pour les usines construites récemment, il est maintenant avantageux d'un point de vue économique de construire l'usine à proximité de la mine. Le procédé qui extraira de la bauxite l'alumine qu'elle contient, développé à la fin du 19^e siècle, est le procédé Bayer. Ce procédé, inchangé dans son essence depuis sa création, se fait en plusieurs étapes successives, pour lesquelles de nombreuses améliorations et optimisations ont été apportées depuis. À partir de la bauxite brute reçue en usine, le procédé Bayer produit les poudres d'alumine, utilisées entre autres pour la production d'aluminium en lingots qui sera vendu aux industries qui le transformeront en pièces de toutes sortes, principalement pour les transports et la construction, mais aussi pour des contenants, des composantes électriques, de la machinerie et de l'équipement. Aujourd'hui, le volume d'aluminium que l'on utilise dépasse celui de tous les autres métaux non ferreux.

Le projet présenté dans cet ouvrage a pour but de contribuer à l'optimisation de l'une des étapes du procédé Bayer, étape lors de laquelle les concentrations en soluté de solutions industrielles doivent être connues précisément. Actuellement, des mesures de concentration sont faites à l'aide de plusieurs méthodes distinctes et étalées dans le temps et l'espace. La possibilité de faire toutes ces mesures avec un seul appareillage et de façon précise, automatisée et instantanée constituerait une amélioration importante de l'ensemble du procédé Bayer.

1.2 LA PROBLÉMATIQUE

Le procédé Bayer (décrit en détails au chapitre 2) manipule une solution industrielle, nommée liqueur Bayer, qui contribue à extraire l'aluminium de la bauxite avant de la livrer, plus loin, sous forme de précipité. Dans la liqueur Bayer, les composés d'aluminium sont sous la forme d'aluminate de sodium dissout et sont exprimés comme alumine. La liqueur est préparée à partir d'hydroxyde de sodium (NaOH), et s'enrichira au cours du procédé de l'hydrate d'alumine ainsi que des autres composantes et impuretés contenues dans la bauxite. Trois espèces dont les concentrations sont surveillées dans ce mélange sont le caustique (NaOH), le carbonate (Na_2CO_3) et l'hydrate d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dont les concentrations précises doivent être connues à divers moments au cours du procédé. Les méthodes actuelles pour mesurer ces concentrations sont à certains égards déficientes et toute amélioration en précision, rapidité et simplicité pourrait réduire substantiellement l'utilisation de produits chimiques, les pertes, les coûts rattachés et même les rejets et les polluants à entreposer ou détruire.

Tout au long du procédé, la liqueur Bayer oppose des conditions hostiles à tout appareillage comme à toute manipulation, humaine ou automatisée. La température d'opération de la liqueur Bayer dépasse les 100 °C et certaines étapes doivent se faire sous haute pression. Finalement, le pH de la liqueur Bayer est très élevé en raison de la forte concentration en caustique. Il est donc périlleux de placer des appareils de mesure en contact avec la liqueur en raison des conditions existantes et du confinement. C'est une

considération qui sera inévitable lors d'une étape ultérieure d'intégration en usine des appareils développés.

1.3 LES OBJECTIFS DU PROJET

Les travaux décrits dans ce rapport constituent la première étape de l'élaboration d'une méthode et d'un appareillage qui ultimement pourra être intégré en usine. Il est donc pertinent de décrire le rôle de cet objectif ultime pour bien comprendre les objectifs particuliers du projet de maîtrise actuel.

L'objectif général, qui est également celui poursuivi par l'industrie de l'aluminium, pourrait être exprimé comme suit :

Conception d'une méthode et d'un appareil de mesure qui pourrait livrer en temps quasi réel les valeurs les plus précises possible des concentrations de trois espèces chimiques en solution dans la liqueur Bayer, soit le caustique (NaOH), le carbonate (Na_2CO_3) et l'hydrate d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

L'atteinte de cet objectif demande plusieurs étapes de recherche et développement sur des aspects tout à fait distinct. Les premières étapes logiques sont donc celles qui seront investiguées dans cet ouvrage et constituent ses principaux objectifs :

1. Réaliser une étude des propriétés optiques d'un éventail d'échantillons de liqueurs Bayer synthétiques présentant plusieurs combinaisons de concentration des trois espèces à contrôler;
 - Étude en absorbance des liqueurs Bayer synthétiques, sur tout le domaine spectral accessible avec les appareils disponibles;
 - Étude en indice de réfraction des liqueurs Bayer synthétiques, sur tout le domaine spectral accessible, à l'aide d'un montage développé expressément pour ce projet et permettant d'atteindre une précision sur l'indice de l'ordre de 0,000 1
2. Trouver et mettre en évidence les corrélations entre les propriétés optiques observées et les concentrations des espèces chimiques contenues en solution;
3. Concevoir et réaliser un montage qui permettra d'effectuer les mesures requises sur un échantillon de liqueur Bayer et dont les résultats permettront de connaître avec précision les concentrations recherchées;

Des travaux antérieurs (Verreault *et al.* [1]) ont démontré l'atteinte d'une précision de l'ordre de 0,000 1 sur l'indice de réfraction grâce à un appareil réalisé à cette fin. Les résultats obtenus alors laissent croire qu'il est possible d'augmenter la précision d'un facteur non négligeable; un facteur 10 sera visé dans les présents travaux.

CHAPITRE 2

LE PROCÉDÉ BAYER

2.1 LA MATIÈRE PREMIÈRE

Tout commence avec la bauxite, ce minerai rouge (parfois gris) duquel on extrait l'alumine. C'est le plus important minerai alumineux, d'où son exclusivité dans l'industrie de l'aluminium. Aussi, l'aluminium est sa principale finalité, car la bauxite est utilisée à plus de 90 % pour fabriquer ce métal. L'aluminium étant l'élément métallique le plus abondant dans les 45 km d'épaisseur de la croûte terrestre, on le retrouve dans de nombreux minéraux, mais leur teneur en aluminium ou leur composition chimique ne les rend pas viables pour l'industrie.

La bauxite tient son nom du village de "Les Baux de Provence", dans le sud de la France, où elle a été découverte en 1821 par l'ingénieur minier Pierre Berthier (1782-1861). En fait, ce minerai avait déjà été recensé auparavant, mais n'avait aucune utilité déclarée jusqu'alors, en raison de sa composition en fer "difficile à traiter". Depuis, la bauxite a été trouvée dans de nombreux pays et sur tous les continents, sous différentes compositions, mais les réserves mondiales sont assez concentrées dans les pays tropicaux et subtropicaux, où les climats pluvieux et les sols acides ont contribué au lessivage de la silice du sous-sol, ne laissant que l'alumine et l'oxyde de fer, ce qui donne naissance à la bauxite sous ses

formes connues. Les principales régions exportatrices sont donc l'Australie (35% de la production mondiale), l'Amérique latine (25%) et l'Afrique (15%). Ces réserves devraient alimenter l'industrie pour plusieurs siècles encore. En moyenne, quatre tonnes de bauxite traitées donnent deux tonnes d'alumine, qui à leur tour donnent une tonne de métal.

Il n'y a pas de définition précise ni de formule chimique de la bauxite; il y en a même plusieurs variétés. Les différentes bauxites se distinguent selon la forme minéralogique dans laquelle l'alumine est engagée. On parle alors de bauxite gibbsitique (hydrargillite), boehmitique ou diasporique. La variété extraite varie selon la région du monde où on la trouve. Au Canada, plusieurs variétés sont utilisées (après importation) et ne proviennent pas d'un endroit unique. Le Tableau 1 présente les principaux constituants de la bauxite [2].

Tableau 1. Composition minéralogique de la bauxite

Constituant	Forme	Pourcentage
Al_2O_3 (disponible)	Trihydrate	53,4 %
H_2O		30,0 %
Fe_2O_3	Goethite, hématite	5,6 %
Al_2O_3 (non disponible)	Monohydrate	3,6 %
TiO_2		2,8 %
SiO_2 (réactive)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,5 %
		Total : 97,9 %

L'alumine est présente dans la bauxite sous deux formes : monohydratée et trihydratée. L'alumine trihydratée étant beaucoup plus facile à extraire, son traitement est plus rentable. La forme monohydratée exige des température et pression beaucoup plus élevées. La concentration en trihydrate est de l'ordre de 45 %, et la fraction restante

contient toute la variété d'impuretés de la bauxite (fer, silice, titane...). C'est l'hématite (Fe_2O_3) qui donne sa couleur rouge à la bauxite. Certains de ces composés indésirables ne réagissent pas avec le caustique, alors que d'autres oui, mais seront tout de même évacués avec la boue rouge.

La demande croissante en bauxite par toutes les alumineries du monde implique que chacune doit faire face à une diminution de la qualité de la bauxite. Cela veut donc dire moins d'alumine à extraire et plus de déchets à évacuer au terme du procédé, pour une même quantité de matière première. Toute amélioration du procédé Bayer prend donc beaucoup de valeur avec la difficulté et les coûts croissants pour maintenir un même rendement.

2.2 LE TRAITEMENT DE LA BAUXITE PAR LE PROCÉDÉ BAYER

La première étape du traitement de la bauxite introduit déjà le procédé Bayer. Imaginé en 1887 par l'Allemand Karl Josef Bayer, le procédé Bayer est le traitement de la bauxite par une solution très caustique d'hydroxyde de sodium, la « liqueur Bayer », pour en extraire l'alumine. On peut décortiquer ce procédé en cinq étapes.

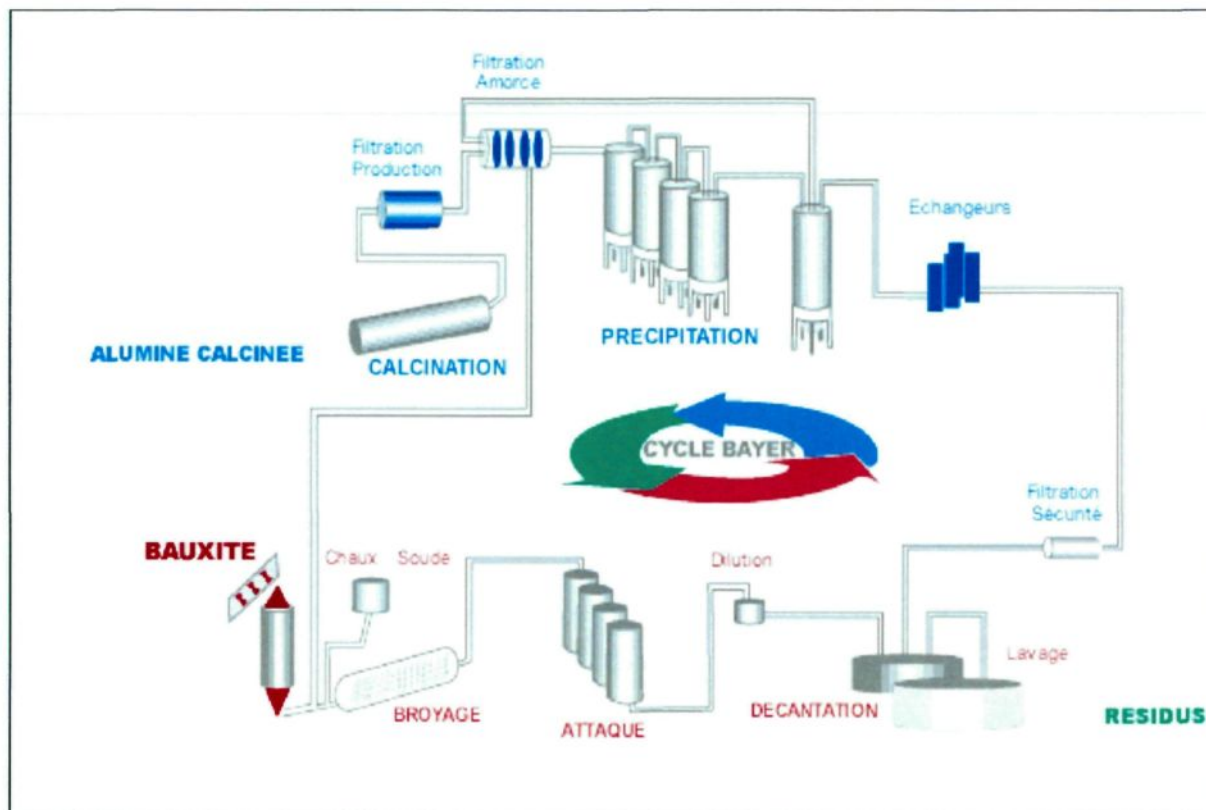


Figure 1. Représentation du cycle Bayer

Les cinq principales étapes du procédé Bayer, à partir de la bauxite brute jusqu'à l'alumine calcinée.

2.2.1 LE BROYAGE MÉCANIQUE

Dans un premier temps et avant l'utilisation de solutions chimiques, les roches de bauxite sont concassées pour réduire leur taille maximale à 30 mm. Ces cailloux sont ensuite mélangés à de la liqueur recyclée et amenés vers des broyeurs où le mélange sera réduit à une pâte de bauxite dont les grains ne font pas plus de 315 μm . Ce broyage permet d'augmenter la surface de contact entre la bauxite et la liqueur pour augmenter le rendement de la réaction d'attaque. Dès ce broyage, la liqueur recyclée reçoit un apport de soude (NaOH) pour améliorer la réaction.

2.2.2 L'ATTAQUE

L'attaque (ou digestion) est la deuxième étape du procédé. Au préalable, de la chaux est ajoutée à la pulpe (mélange de la liqueur et de la bauxite broyée), à la fois dans le but de faciliter la précipitation du phosphate extrait de la bauxite et diminuer le taux de précipitation de l'hydrate d'alumine durant la séparation solide-liquide.

La pulpe est préchauffée et envoyée durant plusieurs heures dans des autoclaves, de grands réacteurs pouvant supporter la pression requise de 310 kPa et une température supérieure à 140°C (pour la variété de bauxite utilisée par Rio Tinto Alcan). Les conditions d'opération de ces autoclaves dépendent cependant du type de bauxite qui est utilisé au départ. Une bauxite hydrargillitique peut s'attaquer à pression atmosphérique tandis que quelques dizaines de bars et plus de 250 °C sont nécessaires pour solubiliser l'alumine présente dans une bauxite diasporique. Deux phénomènes prennent alors place. D'une part, l'alumine contenue dans la bauxite se solubilise dans la liqueur sous forme d'aluminate de soude, et d'autre part des résidus solides seront transportés à l'étape suivante et constitueront plus tard les boues rouges. La principale réaction qui se produit pour extraire le trihydrate d'alumine est la suivante [3] :

Trihydrate d'alumine + Caustique → Aluminate de sodium + Eau (en solution)



La bauxite contient en général une certaine proportion de « silice réactive » (SiO_2) réagissant avec le caustique. Les résidus solides formés par l'attaque de l'argile avec le caustique, appelés « sodalites », sont évacués avec la boue lors de la séparation solide-

liquide et emporte avec eux une partie du caustique. Une quantité non négligeable de caustique est donc perdue au cours de cette sous-réaction, estimée à une tonne de caustique par tonne de silice réactive présente dans la bauxite. Une petite fraction de l'alumine est également perdue lors de cette séparation des sodalites de la partie liquide principale.

Toujours durant l'attaque, certains composés se déposent sous forme de tartre insoluble et rendent nécessaire un entretien régulier des autoclaves d'attaque. C'est d'ailleurs l'une des contraintes qu'il faudra garder à l'esprit lors des présents travaux. Ce tartre finit par recouvrir toutes les surfaces avec lesquelles la liqueur est en contact, que ce soit les autoclaves, les bassins ou les conduits.

2.2.3 LA SÉPARATION SOLIDE-LIQUIDE

Ensuite, la *pulpe d'extraction* (résultat de la digestion) est diluée à la sortie de l'attaque afin d'en faciliter la décantation, l'étape suivante. Elle a pour objectif de séparer les deux phases de la pulpe : la liqueur contenant l'aluminate de soude et les boues appauvries en alumine. La bauxite est constituée de différents matériaux, dont des composés organiques, oxydes de fer, sable, et autres impuretés. Tous ces éléments doivent être écartés de la partie liquide. Cette séparation se fait par décantation (décantation favorisée par des additifs chimiques) alors que les particules solides se déposent au fond des réservoirs de décantation (de plusieurs dizaines de mètres de diamètre). Ensuite, la boue résiduelle est pompée vers le circuit de lavage à contre-courant, où elle sera lavée et transformée en déchet non toxique pour entreposage en milieu naturel. On aura pris soin d'en extraire le

caustique et l'aluminate de soude qu'elle transportait pour le réintroduire dans le procédé principal et réduire les pertes. De son côté, la liqueur surnageante des bassins de décantation et contenant l'aluminate de sodium est ensuite dirigée vers l'étape suivante, la précipitation, après une dernière filtration. Le filtrat est appelé liqueur mère et passe à l'étape de la précipitation pour livrer l'hydrate alumine recherché.

Au niveau de l'alimentation des bassins de décantation sont ajoutées des solutions polymériques (appelées floculant) ayant pour rôle d'agglomérer les particules solides plus efficacement et ainsi augmenter la vitesse de séparation.

Plusieurs facteurs influencent la floculation, tels la géométrie des équipements, le type de floculant utilisé, la variété de bauxite et les conditions d'opération. Une floculation efficace permet par ailleurs de réduire la consommation de floculant synthétique coûteux.

2.2.4 LA PRÉCIPITATION

La précipitation marque en usine le début du « côté blanc », qui verra apparaître la poudre d'alumine. Suite à l'étape de l'attaque, la liqueur est refroidie lentement et diluée avec l'eau de lavage des boues, puis envoyée dans d'immenses bacs agités successifs. L'hydrate d'alumine précipite alors lentement de bac en bac au fur et à mesure que la température diminue. Les grains d'hydrate sont maintenus en suspension par l'agitation pour éviter qu'ils décantent vers le fond. Cette cristallisation de l'hydrate est un processus complexe qui nécessite plusieurs heures. Aussi, pour aider l'amorçage des cristaux, une grande fraction de l'hydrate récupéré lors de la filtration future sera recyclée pour servir de

substrat à la nouvelle cristallisation. C'est à la sortie du dernier bac que la liqueur est filtrée pour amasser tout l'hydrate précipité et diriger la fraction non recyclée vers la dernière étape du procédé Bayer, la calcination. La liqueur appauvrie en alumine, elle, est retournée vers la première étape du procédé où elle sera à nouveau enrichie en soude et en chaux pour attaquer à nouveau la bauxite brute.

2.2.5 LA CALCINATION

Lors de la calcination, l'hydrate d'alumine est chauffé à plus de 1000 °C. Une nouvelle réaction le transformera alors en *alumine alpha*, en dégageant beaucoup de vapeur d'eau (toute molécule d'eau sera alors séparée de l'alumine). Des aluminates « de transition » sont également créées durant la calcination. Ce sont des composés chimiques entre l'hydrate d'alumine et l'alumine alpha, dont la production peut être contrôlée par les conditions de calcination. Le résultat de cette calcination (et de tout le procédé Bayer) se présentera sous la forme d'agglomérats de cristallites d'alumine alpha dont la taille varie typiquement de 0,5 à 10 µm. Cette poudre blanchâtre entre dans la fabrication de plusieurs sous-produits dont le plus connu est l'aluminium. Sinon, en poussant le chauffage à près de 2000 °C on peut produire de l'alumine tabulaire qui peut servir à la fabrication de certains réfractaires particuliers, et la fusion de l'alumine au-delà de 2050 °C mène à la production du corindon et du saphir.

2.3 LA FABRICATION DE L'ALUMINIUM

À l'heure actuelle, environ 90% de toute l'alumine produite dans le monde est destinée à la fabrication de l'aluminium. C'est précisément la raison d'être des alumineries du Saguenay-Lac-Saint-Jean, car la transformation de l'alumine en aluminium demande de grandes quantités d'énergie. Le potentiel hydroélectrique de cette région contribue grandement aux activités de l'industrie de l'aluminium.

C'est le procédé Hall-Héroult qui intervient à cette étape. Pour extraire l'aluminium, on procède à l'électrolyse de l'alumine dans des bains de cryolithe fondue, des sels fluorés portés à 950 °C. Ces bains en séries (les cuves) sont continuellement parcourus par de forts courants électriques, alors que l'alumine alpha y est dissoute. L'électrolyse produite sépare donc l'aluminium de l'oxygène pour produire du CO₂ en consommant le carbone de l'anode. L'aluminium liquide décante au fond de la cuve en raison de sa densité plus élevée que celle de la cryolithe.

À intervalles réguliers, l'aluminium est extrait des cuves et dirigé vers le centre de coulée où il sera allié à d'autres composés ou métaux selon les besoins de l'utilisateur. Il est ensuite refroidi dans des moules pour en faire les lingots, plaques ou billettes qui seront livrées aux industries de transformation.

2.4 LES CARACTÉRISTIQUES DE LA LIQUEUR BAYER DANS SES CONDITIONS D'OPÉRATION

La liqueur Bayer n'est pas une solution simple à manipuler. Pour être efficace lors de la digestion, elle doit être soumise à des pressions de plusieurs atmosphères et des températures dépassant parfois les 200 °C. En laboratoire, il est difficile de reproduire ces conditions, surtout s'il faut interagir avec la liqueur en même temps. Il sera néanmoins crucial de savoir dans quelle mesure ces facteurs pourraient influencer les valeurs mesurées et de chercher la meilleure simulation possible du milieu industriel.

Durant les diverses étapes du procédé, la liqueur Bayer transporte une plus ou moins grande quantité d'impuretés et de résidus organiques provenant de la bauxite à peine digérée, ce qui occasionne continuellement de l'entartrage sur les parois des contenants et conduits avec lesquels elle est en contact. Ce phénomène doit être considéré parmi les contraintes d'opération de tout appareil placé en contact avec la liqueur. Toutes les méthodes envisagées dans le projet actuel devront tenir compte de cet inconvénient et éviter ses conséquences sur la fiabilité du fonctionnement des appareils utilisés.

De plus, à température ambiante, la liqueur Bayer est instable. Certains solutés précipitent continuellement, ce qui modifie assurément la composition du liquide résiduel. Toute mesure faite sur le liquide peut perdre ainsi de sa précision. Lors des travaux en laboratoire et afin de prévenir et surveiller cette instabilité, un technicien de Rio Tinto Alcan a effectué des analyses de concentration sur quelques échantillons de liqueur synthétique pour vérifier si leur composition pouvait changer de façon à altérer les

résultats. Ces analyses ont démontré que tel est le cas et que toute mesure désirée devra se faire après s'être assuré que la composition de la liqueur étudiée est bien celle désirée. La solution la plus sûre à ce problème est de préparer chaque solution juste avant de procéder aux mesures, ce qui sera fait tant que possible pour toutes les mesures à effectuer.

Par ailleurs, la haute causticité de la liqueur Bayer rend compliquée ou dangereuse sa manipulation. Des précautions particulières devront être prises tout au long du projet pour limiter les risques d'accidents liés à la réactivité de la liqueur Bayer et aux autres produits chimiques utilisés.

2.5 LA RÉSENCE DE CARBONATE DANS LA LIQUEUR BAYER

Tout au long du procédé, le caustique réagit dans une certaine proportion avec le gaz carbonique de l'air et le carbone organique de la bauxite pour former du carbonate (Na_2CO_3). Cette espèce est nuisible au procédé en réduisant la causticité (proportion de sodium pouvant attaquer et dissoudre la bauxite) et la solubilité de la gibbsite dans la liqueur. Puisqu'un aspect du procédé Bayer implique le recyclage de la liqueur usée en fin de cycle, le carbonate est neutralisé avec de la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) pour réduire sa concentration. La valeur de sa concentration doit donc être connue, à la fois pour savoir dans quelle proportion ajouter la chaux lors du recyclage de la liqueur et pour surveiller les conditions d'opérations du procédé dans son ensemble.

2.6 LA MÉTHODE CLASSIQUE DE MESURE DES CONCENTRATIONS

Actuellement en usine, les concentrations des trois constituants surveillés dans la liqueur Bayer sont déterminées à l'aide de diverses méthodes de différentes natures.

Le caustique donne à la liqueur Bayer sa grande réactivité avec la bauxite pour en extraire et dissoudre les molécules recherchées. Il faut cependant de très grandes quantités de caustique (une très forte concentration dans un grand volume de solution) pour optimiser le procédé, qui se fait d'ailleurs à grande échelle. À la fois, il faut réduire l'utilisation de produits chimiques aux quantités nécessaires (pour des raisons économiques et environnementales) et maintenir la concentration dans un domaine optimal; une concentration trop faible pourrait rendre moins efficace l'attaque de la bauxite. Vu l'excellente solubilité du NaOH dans l'eau, la quantité requise est simplement dictée par la quantité de bauxite à attaquer. Les concentrations manipulées, dans les diverses étapes du procédé, varient de 150 à 350 « g/l équivalent carbonate ». La concentration en équivalent carbonate est une façon alternative d'exprimer la concentration en caustique et les détails sur la conversion à faire sont expliquée à la section 2.6.1.

À la fin du cycle, alors que l'alumine a été extraite de la solution (lors de la précipitation), la liqueur restante est séparée des résidus par décantation et est ensuite réutilisée en début de cycle. Il faut alors réinjecter du caustique dans les bonnes proportions. C'est donc une étape parmi d'autres où la mesure des concentrations est nécessaire pour bien doser la recette.

À une fréquence typiquement d'une fois par jour, des échantillons de liqueur sont prélevés à plusieurs endroits du procédé pour subir une analyse chimique complète qui servira à la fois à déterminer les concentrations précises des constituants principaux, et également à contrôler et ajuster l'étalonnage de divers appareils de mesure automatisés, déjà en place sur le circuit. Cette analyse chimique se fait notamment par une méthode « potentiométrique » faisant intervenir une titration de la solution.

Puisque le cycle est continu et dure plus de 24 heures, les variations de concentration sont à la fois lentes et relativement faibles, c'est pourquoi la fréquence d'une fois par jour dans les mesures de concentration est insuffisante.

Diverses sondes sont également présentes en de nombreux endroits à travers le procédé pour transmettre, de façon continue, les concentrations en solution. Ces sondes sont calibrées régulièrement à partir des résultats des analyses complètes décrites précédemment. L'une de ces sondes utilisées par Rio Tinto Alcan mesure l'indice de réfraction, monochromatique, à une longueur d'onde de 650 nm (la source étant une diode électroluminescente rouge). Il s'agit d'une sonde optique PR-01-S de la compagnie *K-PATENTS process instruments* [4]. Par réflexion totale interne sur une interface verre-solution, la sonde fixée aux conduits calcule l'angle critique de réfraction et de là l'indice de réfraction de la liqueur. Cet indice n'étant pas garant à lui seul d'une valeur unique de concentration, la transformation de sa mesure en concentration repose à la fois sur son étalonnage, qui dépend d'une analyse chimique complète antérieure, sur les mesures d'autres appareils de mesure et sur des assumptions par rapport à certaines des variables de

concentration, entre autre sur la concentration en carbonate qui varie à la fois peu et lentement au cours du procédé. Les sondes en place actuellement sont évidemment exposées aux fameux dépôts de tartre et nécessitent un entretien régulier puisque son principe de mesure est très sensible à la contamination de la surface. En raison de cette contrainte, il serait pertinent de prévoir ultimement un procédé de mesure qui puisse être insensible aux débuts de dépôts qui pourraient se faire sur des surfaces optiques.

2.6.1 LA CONVERSION DE LA CONCENTRATION EN CAUSTIQUE EN ÉQUIVALENT CARBONATE

Rio Tinto Alcan utilise une convention particulière pour exprimer les concentrations en caustique. Cette concentration est exprimée en « équivalent carbonate », après la conversion expliquée ci-après, puisque les deux espèces nommées contiennent du sodium et que celui-ci participe aux réactions importantes. Cependant, les travaux présentés ici utiliseront principalement la concentration réelle lors des séries de mesures.

La convention utilisée tient compte du fait que le principal ingrédient, le caustique (ou NaOH), a une masse moléculaire de 40 u. Un autre ingrédient est le carbonate, Na_2CO_3 ; sa masse moléculaire est de 105,99 u. Selon les compositions chimiques, il faut deux molécules de NaOH pour réunir autant d'atomes de sodium qu'une seule molécule de Na_2CO_3 . Selon la convention, c'est le groupe 2NaOH , de masse 80 u, qui est utilisé dans le calcul de la concentration. En termes de quantité de Na, les 80 u de NaOH sont donc équivalents à 105,99 u de Na_2CO_3 . Ainsi, toute concentration réelle en caustique peut être multipliée par la fraction $105,99/80$ pour être convertie en concentration *équivalent*

carbonate. Par exemple, une concentration réelle de 100 g/l de caustique devient 132,49 g/l *équivalent carbonate*.

CHAPITRE 3

BASES THÉORIQUES

La présente recherche propose une alternative à des mesures de concentrations sur une solution industrielle. Puisque la méthode proposée s'appuie sur l'utilisation de principes et d'appareils optiques, établissons d'abord les bases de cette optique et des principes et phénomènes exploités. La liqueur Bayer étant un liquide homogène et relativement transparent (parfaitement clair dans le cas de liqueurs synthétiques), la méthode développée tentera d'exploiter ces caractéristiques pour extraire les informations désirées. Un projet pilote mené en 2003 (Verreault *et al.* [1]) a démontré clairement le potentiel de cette approche et un lien direct entre l'une des propriétés optique de la liqueur et la concentration de l'un de ses constituants a même été établi. Ces travaux, ainsi que ceux de Fulford sur lesquels ils s'appuyaient (Fulford *et al.* [5]), ont permis d'identifier des critères d'étude privilégiés et des pistes prometteuses pour la présente recherche.

3.1 LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES EXPLOITÉES

L'indice de réfraction et l'absorbance, en fonction de la longueur d'onde et désignés dans cet ouvrage par $n(\lambda)$ et $A(\lambda)$, seront les deux propriétés étudiées et feront l'objet de mesures à différentes longueurs d'onde et sur plusieurs échantillons de liqueur Bayer soigneusement préparés avec des concentrations connues et contenus dans des cuvettes de

quartz de différentes configurations. L'absorbance $A(\lambda)$ n'est toutefois pas une propriété intrinsèque du liquide, mais est plutôt un effet combiné du coefficient d'absorption $K(\lambda)$ (la propriété intrinsèque du milieu), de l'épaisseur de l'échantillon, des propriétés d'absorption du matériau de la cuvette et enfin des pertes de lumière par réflexion aux interfaces air-cuvette et cuvette-échantillon (Moss, Ch. 1, [6]).

Les appareils disponibles et existants ont déterminé en partie, par leurs spécifications et leurs limites, les longueurs d'onde auxquelles des investigations pourront être faites. Le domaine alors accessible pour les travaux en laboratoire s'étend de 250 nm (ultra-violet) à 1700 nm (infrarouge). Aussi, les mesures d'indice de réfraction et d'absorbance nécessitent toutes deux une solution homogène et transparente, caractéristiques que la liqueur Bayer offre dans une assez grande mesure dans ses conditions normales pour permettre les analyses envisagées.

En raison des appareils disponibles et utilisés, la mesure des deux propriétés à l'étude sur chaque variété de liqueur Bayer devra se faire avec des appareils différents et sur des échantillons distincts, puisqu'un même échantillon, en raison de son instabilité et de la logistique des campagnes de mesure, ne pouvait être entreposé après l'une des deux mesures et réutilisé plus tard pour l'autre type de mesure. La plus haute précision sur les propriétés optiques du liquide étant nécessaire pour obtenir une précision suffisante sur les concentrations de soluté, des mesures simultanées sur un même échantillon de toutes les propriétés optiques intrinsèques au liquide seraient grandement souhaitables, car elles sont beaucoup plus susceptibles d'être bien corrélées avec les concentrations recherchées. La

configuration de l'appareil prototype suggérée dans cet ouvrage sera donc orientée pour permettre ultimement de telles mesures simultanées.

Il est par ailleurs important de mentionner que durant les diverses étapes du procédé industriel, les résidus et impuretés transportés par la liqueur Bayer lui donnent une couleur orangée plus ou moins dense et réduisent beaucoup sa transparence en plus de la rendre légèrement trouble. Toutefois, ces résidus sont assez fins et dispersés pour ne pas empêcher les mesures. Des complications pourraient survenir au niveau des surfaces en contact avec la liqueur. En milieu industriel, toutes les surfaces et parois des conduits, bassins et appareils immergés, sans égard à la circulation et au débit, sont rapidement entartrées par des dépôts de différents solutés de la liqueur Bayer. Tout appareillage interagissant avec la liqueur nécessite un entretien régulier ou doit se prémunir contre ce phénomène pour assurer l'intégrité de ses interventions. Heureusement lors de cette recherche, les mesures se feront uniquement sur des solutions synthétiques. Celles-ci sont parfaitement claires et ne causent aucune altération à la netteté des interfaces.

3.2 LA BASE THÉORIQUE

3.2.1 LE PRINCIPE DE HUYGENS

Le phénomène de la réfraction s'explique à partir de l'aspect ondulatoire de la lumière. En 1678, Huygens, qui croyait que la lumière était de nature ondulatoire, énonça un principe servant à prédire la propagation des fronts d'onde. Ce principe s'appuyait sur certaines considérations théoriques, valables à l'époque, particulièrement l'idée que la

lumière se propage dans un milieu ténu et transparent, appelé « éther », remplissant tout l'Univers. Ainsi, comme on le prévoit pour la propagation des ondes mécaniques, une impulsion lumineuse émise par une source fait entrer en mouvement les particules avoisinantes de l'éther. La lumière se propage parce que ce mouvement est communiqué aux particules avoisinantes. Chaque particule agit donc comme une source de petites ondes secondaires. Par exemple, les particules du front d'onde AB de la Figure 2 produisent de petites ondes secondaires qui, par la suite, forment le nouveau front d'onde CD . Pour expliquer la propagation rectiligne des rayons, Huygens supposa que seules les petites ondes se propageant vers l'avant avaient de l'importance et négligea celles des côtés comme étant « trop faibles pour être visibles » (des arguments justifiant cette méthode furent présentés pour la première fois au XIX^e siècle). Dans sa forme actuelle, le principe de Huygens relatif à la construction des fronts d'onde s'énonce la manière suivante : chacun des points d'un front agit comme une source de petites ondes secondaires [7]. À un instant ultérieur, l'enveloppe des bords avant des petites ondes forme le nouveau front d'onde.

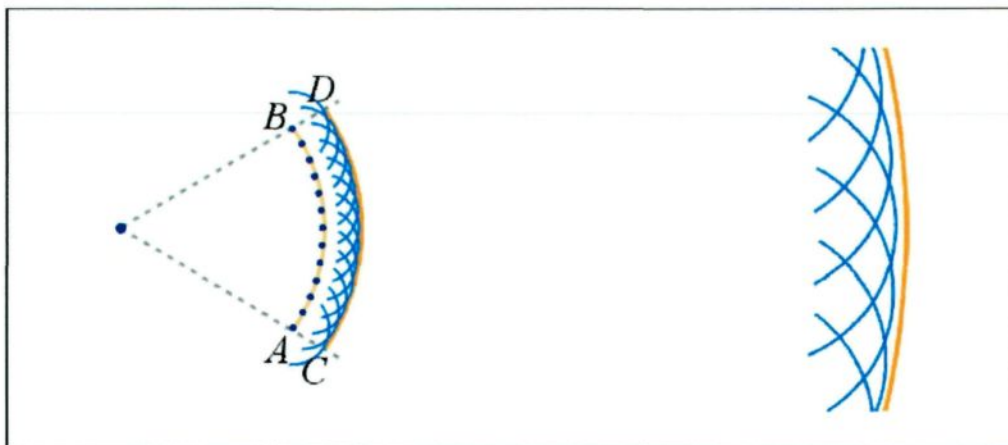


Figure 2. Propagation du front d'onde

Selon le principe de Huygens, chaque point d'un front d'onde agit comme une source de petites ondes secondaires. Le front d'onde à un instant ultérieur est constitué par l'enveloppe de ces petites ondes. Si on se trouve assez loin d'une source ponctuelle, les fronts d'onde apparaissent localement comme des portions de droites.

Selon l'énoncé moderne du principe, les « particules » dont parlait Huygens ont été remplacées par des « points » au sens mathématique. On peut en effet parler de particules dans le cas des ondes sonores ou des ondes à la surface de l'eau, mais pas dans le cas des ondes lumineuses, qui peuvent se propager dans le vide.

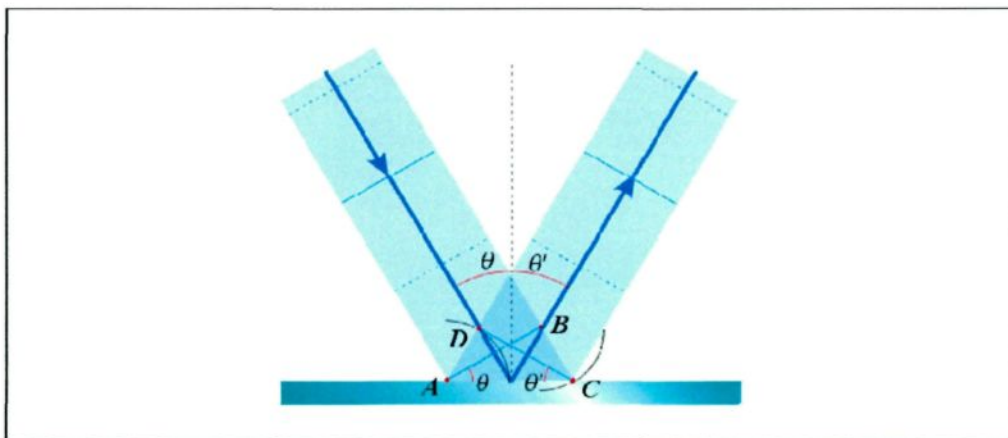


Figure 3. Réflexion d'un front d'onde plan

Dans l'intervalle de temps qu'il faut au point B du front d'onde AB pour atteindre la surface, la petite onde issue de A est parvenue en D . Les propriétés géométriques des triangles ABC et ADC nous permettent de conclure que $\theta = \theta'$.

On peut utiliser le principe d'Huygens pour obtenir la loi de la réflexion [7]. La Figure 3 représente des fronts d'onde qui atteignent une surface suivant un angle θ et qui sont réfléchis suivant un angle θ' par rapport à la surface. Puisque les rayons sont perpendiculaires aux fronts d'onde, les angles θ et θ' sont aussi les angles entre les rayons et la normale à la surface. Lorsque le bord A du front d'onde AB atteint la surface, il commence à produire son onde secondaire. La même chose se produit pour chaque point consécutif de AB qui atteint la surface. À l'instant où la petite onde secondaire issue de B atteint le point C , la petite onde issue de A est déjà parvenue au point D . La droite DC constitue le front d'onde réfléchi. Comme les vitesses des ondes incidente et réfléchie sont identiques, $AD = BC$. Les triangles ACD et ACB sont deux triangles rectangles ayant une hypoténuse en commun. On en déduit que $\theta = \theta'$, qui constitue la loi de la réflexion.

3.2.2 LA RÉFRACTION

Une paille plongée dans un verre nous paraît pliée, lorsqu'on la regarde d'en haut; une loupe permet de focaliser les rayons du Soleil ou de faire paraître les objets plus grands qu'ils ne le sont; la lumière solaire tombant sur un prisme produit un spectre multicolore. Tous ces effets et bien d'autres encore sont dus à la réfraction, c'est-à-dire à la déviation des rayons traversant la surface de séparation entre deux milieux. À la Figure 4, les orientations du rayon réfracté sont repérées par l'angle d'incidence θ_1 et l'angle de réfraction θ_2 , tous deux mesurés par rapport à la normale à la surface de séparation. Vers 130 av. J.-C., Ptolémée mesura ces angles pour la surface de séparation entre l'air et l'eau et suggéra que le rapport θ_1/θ_2 est constant, ce qui n'est pas vrai. La relation correcte entre l'angle

d'incidence et l'angle de réfraction fut trouvée de façon expérimentale vers 1621 par un mathématicien hollandais nommé Willebrord Snell Van Royen (1580-1626), qui ne la diffusa pas. Plus tard, René Descartes retrouva indépendamment cette relation et la rendit publique dans le cadre d'un exposé, publié vers 1635, portant sur l'arc-en-ciel. Elle énonce que le rapport du sinus de l'angle d'incidence au sinus de l'angle de réfraction est constant [7], c'est-à-dire

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \text{constante} . \quad (1)$$

En 1678, Huygens retrouva le résultat obtenu par Snell et Descartes en faisant le raisonnement qui suit. Supposons que les modules de la vitesse de la lumière dans les deux milieux soient v_1 et v_2 , avec $v_1 > v_2$. À la Figure 4, les angles entre la surface de séparation et les fronts d'onde incidents et réfractés sont respectivement θ_1 et θ_2 . Dans un petit intervalle de temps Δt , la petite onde issue du point B du front d'onde AB parcourt une distance $v_1 \Delta t$ jusqu'au point B' , de telle sorte que $BB' = v_1 \Delta t = AB' \sin \theta_1$, d'où $AB' = v_1 \Delta t / \sin \theta_1$. Durant ce laps de temps, la petite onde issue de A parcourt une distance $v_2 \Delta t$ jusqu'au point A' du second milieu, de telle sorte que $AA' = v_2 \Delta t = AB' \sin \theta_2$, d'où $AB' = v_2 \Delta t / \sin \theta_2$. Le nouveau front d'onde $A'B'$ est tangent aux petites ondes du front d'onde AB . En égalant ces deux expressions pour la longueur AB' , on obtient

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} . \quad (2)$$

Selon cette équation, $\theta_1 > \theta_2$ si $v_1 > v_2$. Les rayons se rapprochent donc de la normale lorsqu'ils pénètrent dans un milieu où le module de la vitesse de l'onde est moins grand.

Notons que le rayon réfracté est dans le plan d'incidence défini par le rayon incident et la normale.

L'équation 2 s'exprime généralement en fonction de l'indice de réfraction de chaque milieu. L'indice de réfraction n d'un milieu est par définition le rapport des modules de la vitesse de la lumière dans le milieu (v) et dans le vide (c) :

$$n = \frac{c}{v} \quad (3)$$

On observe que la lumière a une vitesse maximale dans le vide. Ainsi, l'indice de réfraction est toujours égal ou supérieur à 1.

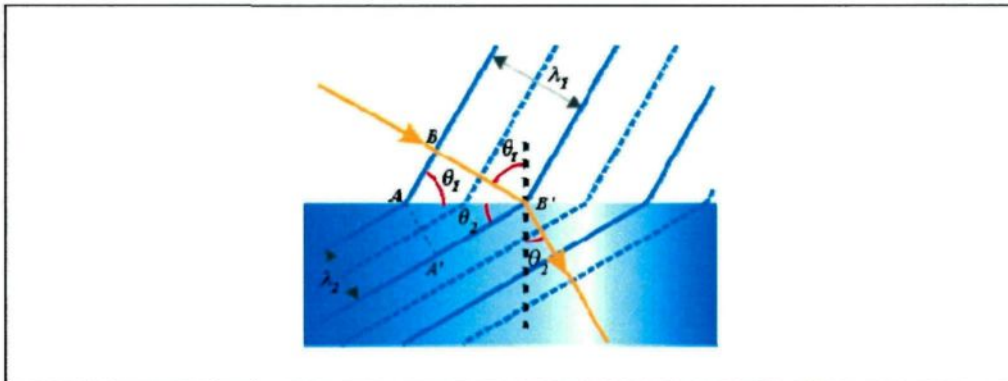


Figure 4. Réfraction d'un front d'onde selon le principe de Huygens

Le principe de Huygens permet d'expliquer la réfraction. Le module de la vitesse des ondes est plus faible dans le milieu plus réfringent (d'indice plus élevé). En une période, l'onde issue de A parcourt une longueur d'onde λ_2 et l'onde issue de B parcourt une longueur d'onde λ_1 , avec $\lambda_2 < \lambda_1$.

En fonction des indices de réfraction, on peut écrire :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2. \quad (4)$$

Cette relation est connue sous le nom de *loi de Snell-Descartes*. Si $n_2 > n_1$, alors $\theta_1 > \theta_2$; autrement dit, en pénétrant dans un milieu d'indice de réfraction plus élevé, (milieu plus réfringent), les rayons se rapprochent de la normale. L'équation 4 est également valable si l'on inverse le sens de propagation des rayons. On peut donc intervertir les positions de la source ponctuelle et de l'œil sans modifier le tracé de rayons.

La fréquence de l'onde, qui est déterminée par la source, est la même des deux côtés de la surface de séparation. En effet, le nombre de fronts d'onde qui s'approchent de la surface en une seconde doit être égal au nombre de fronts d'onde qui s'en éloignent en une seconde. Sinon, il y aurait accumulation de fronts d'onde sur la surface, ce qui n'a jamais été observé. Si la longueur d'onde est λ_0 dans le vide et λ_n dans un milieu d'indice n , alors $v = f\lambda_n$ et $c = f\lambda_0$. En remplaçant dans l'équation 3, on obtient :

$$\lambda_n = \frac{\lambda_0}{n}. \quad (5)$$

Comme le montre la Figure 5, la longueur d'onde λ_n dans un milieu d'indice n est plus courte que la longueur d'onde λ_0 dans le vide.

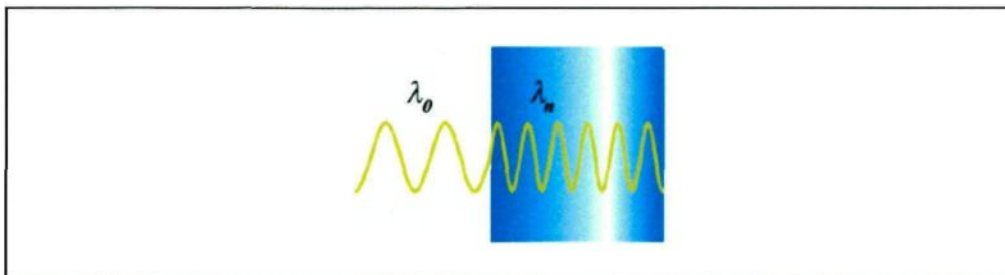


Figure 5. Longueurs d'onde et indice de réfraction

La longueur d'onde de la lumière dans un milieu d'indice n est inférieure à sa longueur d'onde dans le vide : $\lambda_n = \lambda_0/n$. La fréquence de la lumière ne change pas au passage d'un milieu à un autre, car elle est déterminée par la source.

3.2.3 LA DISPERSION

Jusqu'ici, aucune mention n'est faite de la longueur d'onde de la lumière utilisée pour illustrer le phénomène de la réfraction. Pour un même angle d'incidence, cependant, des rayons lumineux de différentes longueurs d'onde ne présenteront pas le même angle de déviation. Ce phénomène, appelé dispersion, sépare les différentes longueurs d'onde de la lumière et crée les éventails de couleurs qui nous permettent d'apercevoir les arcs-en-ciel.

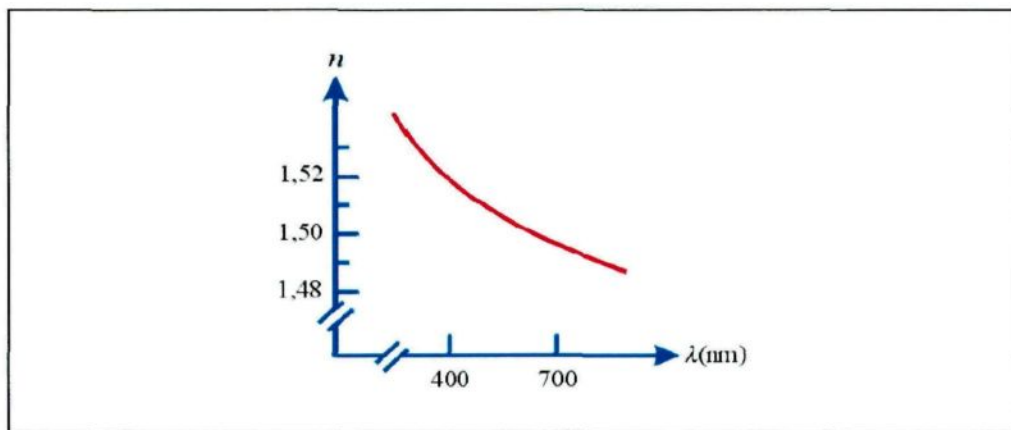


Figure 6. Courbe de dispersion de la lumière

Une courbe de dispersion caractéristique. L'indice de réfraction diminue au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente, pour un milieu donné.

En général, l'indice de réfraction d'un milieu est fonction de la longueur d'onde. La Figure 6 représente la variation caractéristique de l'indice de réfraction d'un verre dans la région visible (400 à 700 nm). Chaque couleur que nous percevons correspond à une plage très étroite de longueurs d'onde. Le rouge, qui a la plus grande longueur d'onde, correspond à un indice de réfraction plus faible que le violet, qui a la plus courte longueur d'onde. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche, qui comprend toutes les longueurs d'onde visibles, tombe selon un certain angle sur une surface en verre, il est dispersé en un spectre

multicolore. Si le verre a deux faces parallèles, les rayons qui émergent de la deuxième face sont parallèles aux rayons incidents (Figure 7). Les faces non parallèles d'un prisme triangulaire servent à augmenter la séparation angulaire entre les couleurs et à rendre les rayons émergents non parallèles (Figure 8). Chaque longueur d'onde a son propre angle de déviation δ par rapport au rayon initial. Nous n'utiliserons donc plus n , mais $n(\lambda)$, l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de la lumière.

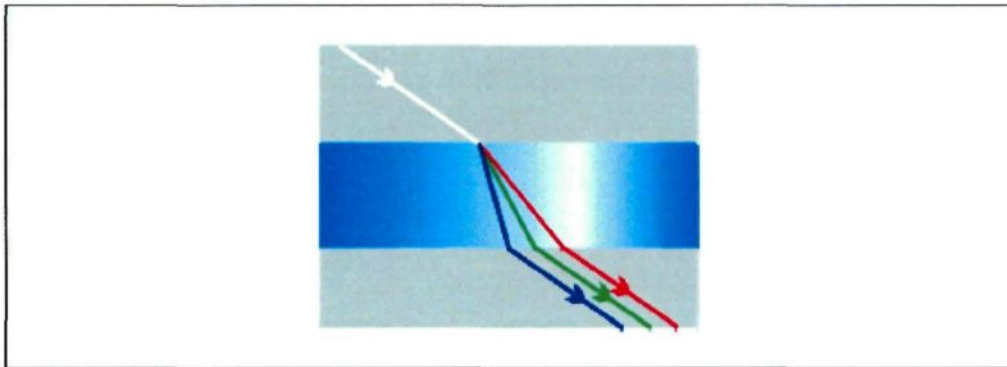


Figure 7. Séparation des couleurs

Si des rayons superposés de couleurs différentes traversent une lame d'épaisseur uniforme, les rayons sortants sont dispersés mais parallèles.

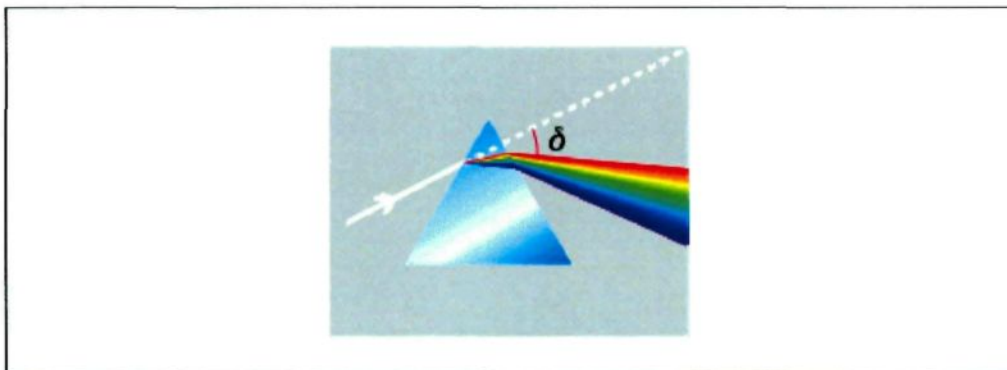


Figure 8. Prisme et dispersion

Un prisme triangulaire disperse la lumière blanche, qui est un mélange de toutes les couleurs, et fait diverger le faisceau sortant. L'angle δ , appelé angle de déviation, dépend de la couleur. Ici, δ décrit la déviation du rouge.

3.2.4 L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE

Une autre interaction entre la lumière et la matière est l'absorption. En traversant un milieu, l'intensité d'un rayon lumineux est inévitablement atténuée d'un facteur qui dépend du milieu et de la distance parcourue dans ce milieu. Quel que soit ce milieu, il ne laisse pas la lumière le traverser par un « parcours libre »; chacune de ses molécules intercepte plutôt l'énergie incidente et la retransmet, avec un certain taux d'absorption et de diffusion. Le coefficient d'absorption mesure, en cm^{-1} , le logarithme népérien de l'inverse de la proportion de l'énergie incidente qui est encore présente après avoir parcouru 1 cm du milieu. Par ailleurs, si on fait abstraction de la distance parcourue, on définit l'absorbance (sans dimensions) comme le logarithme décimal de la même grandeur après la traversée d'un ou de plusieurs milieux.

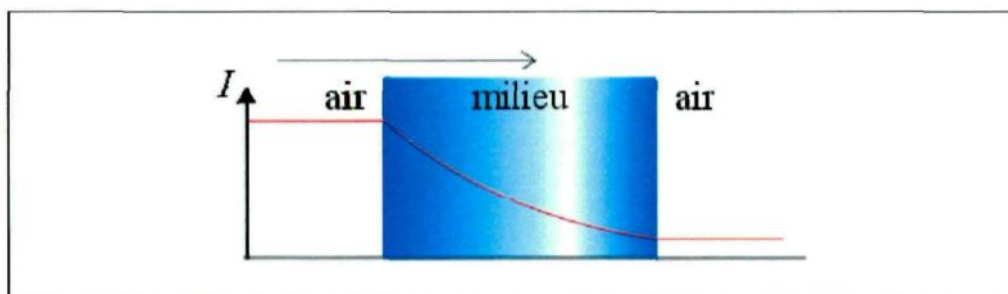


Figure 9. Profil d'intensité d'un rayon lumineux traversant un milieu absorbant.

Comme pour l'indice de réfraction, l'absorbance d'un milieu donné n'est pas la même pour toutes les longueurs d'onde. Des mesures d'absorption à plusieurs longueurs d'ondes d'un échantillon liquide à plusieurs constituants sont donc susceptibles de contenir de l'information sur la concentration de plus d'un constituant. Un effet significatif a déjà été observé dans des travaux antérieurs (Verreault *et al.* [1]); des investigations plus

poussées seront donc réalisées dans le cadre de la recherche actuelle pour trouver des informations concrètement utiles dans la détermination des trois concentrations recherchées.

Il est pertinent de signaler qu'un lien étroit existe entre l'indice de réfraction d'un milieu à une longueur d'onde donnée et son absorbance, puisqu'à l'interface entre 2 milieux, l'énergie incidente (I) est séparée en énergie réfléchie (R), transmise (T) et absorbée (A). La somme des trois fractions d'énergie est égale à 1 :

$$\frac{R}{I} + \frac{T}{I} + \frac{A}{I} = 1 \quad (6)$$

Ce lien entre indice de réfraction et absorption peut être présenté sous forme d'indice de réfraction complexe (Moss, Ch. 1, [6]), dont le traitement pourra s'avérer utile si un appareil ultérieur mesure à la fois l'absorbance et l'indice de réfraction de la liqueur Bayer.

3.2.5 LA MESURE DE L'INDICE DE RÉFRACTION

La façon traditionnelle de mesurer l'indice de réfraction avec un prisme utilise de la lumière monochromatique divergeant d'une fente mince puis transformée à l'aide d'un collimateur. La direction de ce faisceau est lue à l'aide d'un télescope à réticule solidaire d'un plateau tournant gradué en degrés et minutes. Le prisme est ensuite déposé sur le plateau et tourné manuellement pour minimiser la déviation entre le faisceau transmis et le faisceau incident. Cet angle de déviation minimale δ_{\min} est lu au moyen d'un vernier avec une précision d'environ 5 minutes d'arc. La précision correspondante sur les valeurs

d'indice de réfraction est de $\pm 0,001$. Les principales sources d'erreur sont le décentrage mécanique de l'axe du plateau tournant dans le film de lubrifiant, et la parallaxe de lecture sur le vernier, dont une partie est gravée sur une surface conique.

En dénotant par ϕ l'angle au sommet du prisme, une courte démonstration géométrique [7] permet de vérifier que l'indice de réfraction se calcule par la formule

$$n = \frac{\sin\left(\frac{\phi + \delta_{\min}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}. \quad (7)$$

La Figure 10 illustre ce prisme et le tracé de rayons dans le cas de la déviation minimale.

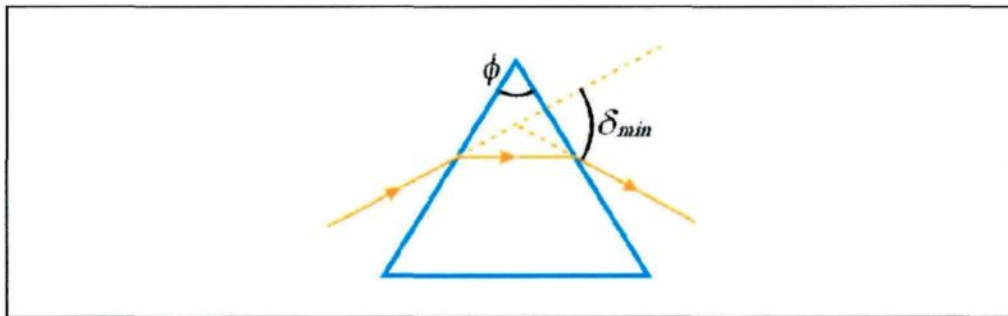


Figure 10. Angle de déviation minimale

Tracé de rayons dans un prisme permettant de calculer l'indice de réfraction d'un milieu donné.

3.2.6 LE PRINCIPE GÉNÉRAL DE MESURE DE L'ABSORPTION

Le projet actuel n'inclut pas la réalisation d'un montage permettant de mesurer l'absorption en même temps que l'indice de réfraction, mais le schéma de principe du montage réalisé a tout de même été conçu pour le permettre ultérieurement, sans modifier

le trajet optique de la mesure de l'indice de réfraction. La largeur typique du faisceau parallèle émergeant du collimateur est de 10 à 15 mm le long d'un axe transversal horizontal. Ainsi, la partie du faisceau située près du sommet du prisme traverse beaucoup moins de substance que celle traversant le côté éloigné. Lorsqu'il y a absorption, le profil transversal d'éclairement montre un maximum près du sommet du prisme et une diminution graduelle en s'éloignant de ce dernier. Le principe de la méthode de mesure de l'absorption consistera, dans un appareil complet, à réaliser sur un capteur matriciel CCD une image de la distribution de l'éclairement dans le faisceau transmis par la dernière face de la seconde fenêtre, puis à analyser cette distribution de lumière par traitement d'images.

La méthode à l'aide de laquelle les mesures d'absorption de cette recherche ont été faites est une mesure d'absorption optique sur un échantillon liquide dans une cuvette à faces parallèles consistant à comparer les niveaux des signaux électroniques émis par un capteur unique (monocristal photosensible ou cellule photomultiplicatrice) lorsqu'il est éclairé alternativement par un faisceau de référence hors échantillon et par un faisceau de mesure ayant traversé l'échantillon. Supposant que le faisceau de référence traverse uniquement de l'air, les équations du phénomène peuvent se déduire de la Figure 11.

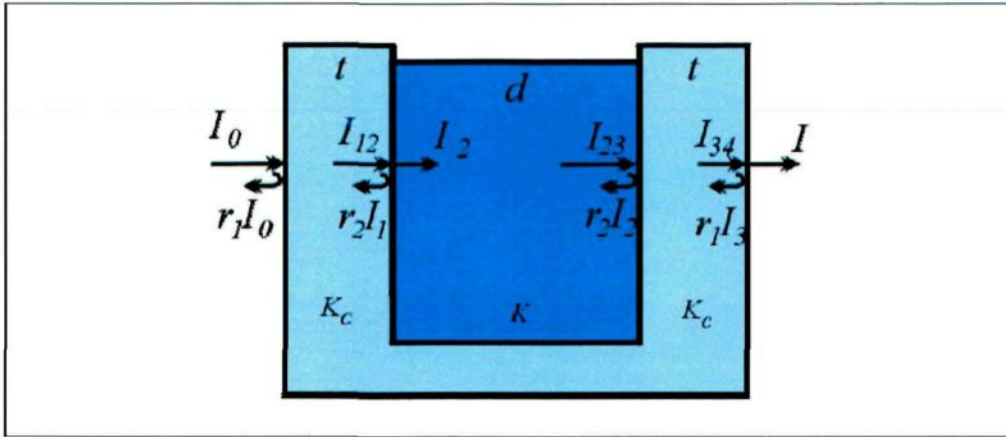


Figure 11. Géométrie d'une mesure d'absorption traditionnelle

Une cuvette en quartz et contenant le liquide à analyser est parcourue par la lumière, d'intensité I_0 en entrant dans la première face à gauche. Une réflexion intervient sur chaque interface et l'absorption agit en traversant les milieux homogènes (de coefficients d'absorption K , K_c). Il en ressort à droite une intensité finale qui est captée et comparée à l'intensité incidente pour quantifier le taux d'absorption.

La transmittance est définie comme

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (8)$$

et l'absorbance ou densité optique comme

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{I_0}{I} . \quad (9)$$

Le coefficient d'absorption du liquide, exprimé typiquement en cm^{-1} (Moss, Ch. 1, [6]), est

$$K = \frac{1}{d} \ln \frac{I_2}{I_{23}} = \frac{4\pi k}{\lambda} , \quad (10)$$

où k , sans dimensions, est nommé indice d'absorption ou coefficient d'extinction, selon les auteurs.

Solutionnant pour l'épaisseur de liquide, on obtient, en exprimant $\frac{I_2}{I_{23}}$ en fonction de

$$\frac{I}{I_0},$$

$$d = \frac{\lambda}{4\pi k} \ln \frac{I_2}{I_{23}} = \frac{\lambda}{4\pi k} \ln \left[\frac{(I_0(1-r_1)(1-r_2)e^{-K_c t})}{\left(\frac{I}{((1-r_1)(1-r_2)e^{-K_c t})} \right)} \right] = \frac{\lambda}{4\pi k} \ln \left(\frac{I_0}{I} (1-r_1)^2 (1-r_2)^2 e^{-2K_c t} \right) \quad (11)$$

La manière classique d'éliminer le facteur inconnu $(1-r_1)^2(1-r_2)^2 e^{-2K_c t}$ lié aux réflexions et à l'absorption caractéristique du matériau de la cuvette consiste à répéter la mesure avec deux épaisseurs de liquide différentes dans des cuvettes à parois de même épaisseur. On a alors

$$d_\alpha - d_\beta = \frac{\lambda}{4\pi k} \left(\ln \frac{I_{0\alpha}}{I_\alpha} - \ln \frac{I_{0\beta}}{I_\beta} \right) = \frac{\lambda \ln 10}{4\pi k} (A_\alpha - A_\beta), \quad (12)$$

que l'on peut résoudre pour k .

Avec les spectrophotomètres disponibles sur le marché, la gamme dynamique de mesure, tributaire du bruit des détecteurs, est typiquement de 12 bits. Sur un même échantillon, la limite inférieure de détection en valeur d'absorbance est de 0,001 et la limite supérieure pratique directement mesurable se situe autour de 4. Cela signifie que, pour une cuvette avec trajet de 1 cm, le domaine de coefficient d'absorption accessible est $0,001 \text{ cm}^{-1} < K(\lambda) < 4 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le but ultime de connaître les concentrations des constituants d'un échantillon quelconque de liqueur Bayer à partir de ses indices de réfraction à plusieurs longueurs d'onde, les séries de mesures effectuées serviront à lier des indices mesurés à des valeurs précises de concentrations. Des solutions aux concentrations connues seront donc éclairées en lumière monochromatique pour mesurer l'effet de différentes combinaisons de concentrations (et ainsi de la variation de la concentration) sur l'absorption et l'indice de réfraction. Il faudra alors identifier les longueurs d'onde auxquelles la variation de la concentration d'au moins un constituant a un effet, et identifier alors la corrélation.

Au préalable, et puisque l'appareillage utilisé sera développé expressément pour cette fin, celui-ci devra lui-même être calibré à partir de solutions aux indices de réfraction connus pour tout son spectre de longueurs d'onde accessibles.

3.3 L'UTILISATION DE L'OPTIQUE DANS LA DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS D'ESPÈCES EN SOLUTION

De nombreuses applications commerciales et industrielles utilisent déjà l'optique dans la détermination de concentrations d'espèces en solution. La sonde PR-01-S utilisée par Rio Tinto Alcan et présentée à la section 2.6 en est un exemple. Parmi des applications plus commerciales, on trouve certains modèles de glucomètres pour diabétiques.

Cependant, il est moins commun qu'une méthode optique soit utilisée pour déterminer les concentrations de plusieurs espèces dans une même solution. Dans tous les cas, une telle méthode nécessiterait au minimum autant de mesures distinctes qu'il y a de

concentrations à connaître. Takeishi *et al.* [8] a utilisé une mesure d'indice de réfraction par fibre optique pour déterminer le rapport de concentrations de deux liquides (éthanol vs gazoline) dans des biocarburants. Toutefois, il s'agit à nouveau d'une situation à un seul soluté, car par rapport à une espèce pure, l'ajout de l'autre espèce a une influence directe sur l'indice de réfraction du mélange, et la prise d'une seule mesure d'indice mène à une valeur unique de proportion des deux espèces mélangées. Les travaux de Takeishi *et al.* ont par ailleurs démontré que la température a une forte influence sur l'indice de réfraction mesuré. La calibration de la méthode doit donc en tenir compte minutieusement. Les travaux du présent projet de maîtrise ont confirmé cette sensibilité.

Aucune littérature n'a pu être trouvée sur un véritable mélange à deux solutés ou plus. Le cas d'une solution de sucre et de sel dans l'eau serait le plus élémentaire mais aucune référence n'a été trouvée sur des mesures de concentration par méthode optique. Un tel mélange binaire aurait mené à la nécessité d'un minimum de deux mesures et aurait impliqué la résolution d'un système d'équations du second degré, encore relativement simple.

Il y a donc lieu de croire que l'élaboration d'une méthode optique de détermination des concentrations pour trois espèces soit une première. Pour le procédé Bayer, le besoin d'une telle méthode justifie son élaboration. En général, par contre, les solutions industrielles à trois espèces ou plus sont moins courantes et le contrôle des concentrations ne présente pas toujours autant d'aspects problématiques que pour la liqueur Bayer. En effet, la réutilisation de la liqueur usée en fin de cycle crée une nécessité majeure de

contrôle des concentrations. Lorsque les ingrédients en début de cycle sont tous évacués avec le produit final, le contrôle des quantités injectées est constant et géré précisément par programmation. Une vérification occasionnelle du résultat suffit à confirmer les ajustements, et la rapidité de la mesure n'est pas un enjeu comme dans le procédé Bayer.

CHAPITRE 4

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

4.1 LA CONCEPTION D'UN SPECTRORÉFRACTOMÈTRE

L'appareillage principal utilisé lors de la présente recherche comporte des appareils commerciaux et des appareils conçus dans nos laboratoires. Aussi, plusieurs séries de mesures ont été effectuées puisque qu'il n'était pas envisageable de mesurer absorbance et indice de réfraction en une seule manipulation.

Les mesures d'absorbances ont pu être réalisées à l'aide du Spectrophotomètre Zeiss PMQ-4, muni d'un monochromateur produisant un pinceau de lumière à partir d'une source panchromatique, d'une chambre à échantillon, et d'une unité de mesure de l'intensité lumineuse.

Pour les mesures d'indice de réfraction, cependant, et l'objectif étant justement de concevoir un tracé de rayons permettant à un appareil de type « sonde » de faire des mesures directement dans des conduites de liqueur Bayer, un montage comportant un parcours optique linéaire a été conçu et réalisé de toute pièce dans nos laboratoires, pour être placé en aval du même monochromateur qu'utilisé précédemment.

Au lieu d'un prisme de verre, le montage doit permettre de soutenir un prisme de liquide délimité par des faces transparentes. Une cuvette en silice (quartz) a donc été conçue à l'aide, entre autres, de deux parallélépipèdes rectangles servant de fenêtre optique (Figure 12). La cuvette est déposée sur un plateau tournant, contrôlé finement, permettant d'ajuster précisément les angles de déviations du faisceau de lumière.

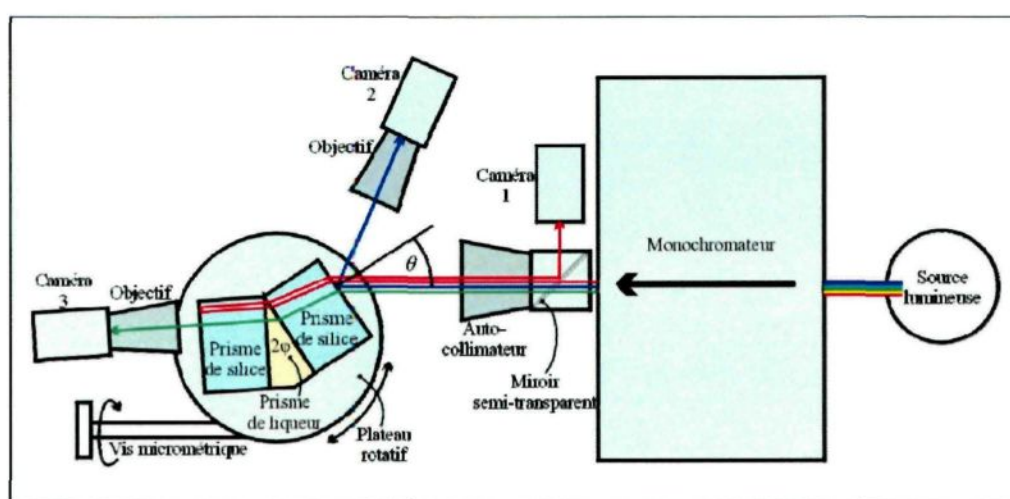


Figure 12. Schéma du montage

Schéma de principe du montage réalisé dans le cadre du projet de réfractométrie dispersive. La lumière de la source (à droite) est filtrée par le monochromateur pour obtenir un faisceau parallèle de lumière monochromatique. Ce faisceau est ensuite dirigé vers le prisme de liquide avant d'être capté par diverses caméras qui enregistrent les angles et positions des images du rayon lumineux. (Les tracés rouge, bleu et vert interagissant avec le prisme ne servent qu'à distinguer les différents parcours. La lumière est monochromatique.)

L'analyse théorique qui suit sera donc faite à partir de ce schéma de montage. Le faisceau rencontrant la face avant de la première fenêtre à l'angle d'incidence θ est réfléchi partiellement vers la caméra 2 (tracé bleu) dans la direction 2θ . Le prisme est orienté finement de telle façon que pour une longueur d'onde donnée, la fraction qui pénètre est à son tour réfléchi partiellement perpendiculairement sur la dernière face de la deuxième

fenêtre. Ce dernier faisceau refait alors exactement le chemin inverse vers la fente du monochromateur et bifurque vers un repère fixe dans l'image de la caméra 1 (tracé rouge). Il aura ainsi traversé le prisme de liquide aller-retour sous un angle qui correspond à l'angle de déviation minimale d'un prisme dont l'angle au sommet serait 2ϕ . Les lois de la réfraction donnent :

- à l'interface prisme–fenêtre-1 :

$$n \sin \phi = n_{silice} \sin \left(\frac{\phi - \delta_{\min}}{2} \right) \quad (13)$$

- à l'interface fenêtre-1–air :

$$n_{silice} \sin \left(\frac{\phi - \delta_{\min}}{2} \right) = \sin \theta \quad (14)$$

On obtient alors, indépendamment du matériau de la fenêtre,

$$n = \frac{\sin \theta}{\sin \phi}. \quad (15)$$

Il est à noter que la déviation minimale qui se produit dans ce montage n'est pas la même que celle d'un prisme de verre dans l'air (Figure 10), surtout que le prisme de liqueur est délimité par un milieu d'indice plus élevé (silice). Toutefois, le principe de déviation minimale est utilisé pour identifier, à l'aide des caméras, la position exacte du contenant de liqueur où la dernière interface rencontrée dans la cuvette est parfaitement perpendiculaire à la lumière incidente.

Dans la version présente avec monochromateur, la lumière monochromatique issue d'une fente large de $15\text{ }\mu\text{m}$ est transformée en un faisceau parallèle par l'auto-collimateur puis, après réflexion partielle sur la face arrière du dernier parallélépipède de silice, repasse par l'auto-collimateur en sens contraire. Ce dernier fait ainsi sur la caméra 1 une image de la fente avec grandissement unitaire. La position de cette image coïncide avec un repère fixe généré par logiciel lorsque l'orientation du prisme liquide correspond à la déviation minimale.

Dans le montage de la Figure 12, l'ajustement de la déviation minimale est beaucoup plus précis que pour le cas traditionnel (mesure avec un prisme de verre) car le faisceau réfléchi à l'arrière est redirigé, via l'auto-collimateur et le séparateur de faisceaux, à la fois sur la fente du monochromateur (large de $15\text{ }\mu\text{m}$) et sur un repère fixe dans l'image de la caméra CCD-1. Pendant la rotation du plateau, un algorithme sur ordinateur ajuste en temps réel un polynôme de degré quatre à un profil d'intensité moyenné sur 100 lignes de l'image captée (lignes perpendiculaires à l'image de la fente). Le maximum de ce polynôme est situé de façon reproductible à $1/50^\circ$ de pixel près, c'est-à-dire à $0,2$ secondes d'angle. Le gain en précision dépasse 1000. Il est à noter que, même si on utilise toujours un plateau tournant, l'erreur mécanique est évitée, car l'information angulaire du prisme vient directement d'une réflexion sur une de ses faces. On attend tout au plus du plateau tournant qu'il demeure stable une fois arrêté.



Figure 13. Photo du montage

Vue du montage dans la même configuration qu'au schéma de la Figure 12.

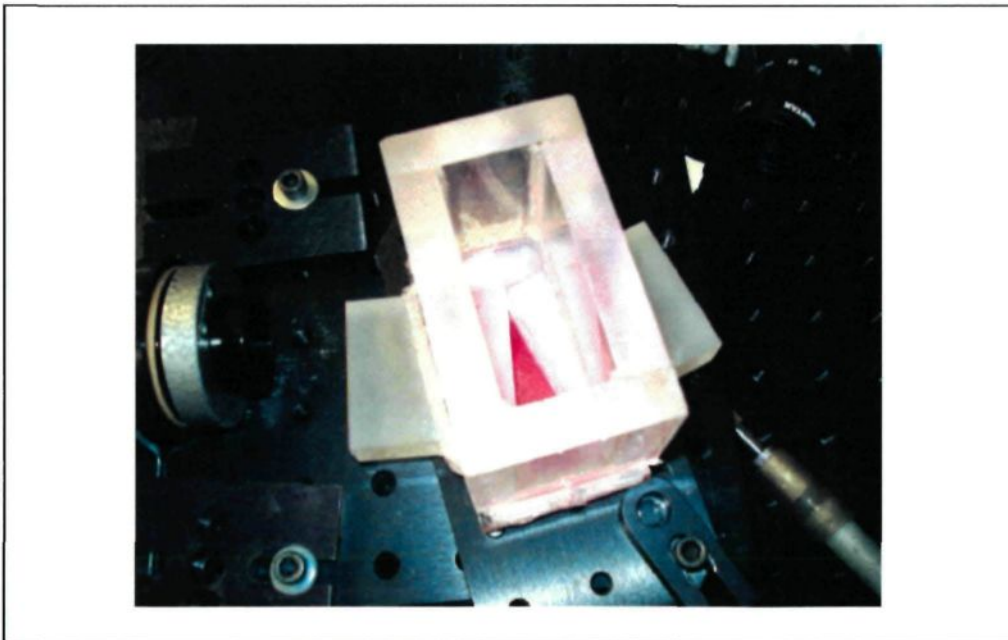


Figure 14. Contenant du prisme de liquide

Cuvette dont la base donne à la liqueur la forme d'un prisme permettant aux rayons de suivre le parcours établi.

Lors de la réalisation de cette expérience, la source de lumière était une lampe au xénon de 150 watts. En plus de fournir dans le proche UV, le visible et le proche IR un spectre continu dans l'ensemble plus brillant que celui d'une lampe halogène, elle possède dans l'infrarouge quelques raies intenses qui améliorent la résolution spectrale et permettent de contrôler la calibration de l'échelle des longueurs d'onde. Elle est couplée à un monochromateur double MM12 de Zeiss laissant passer une bande spectrale de 0,3 nm. Une alternative industrielle pourrait être une source multi-LED synchronisée avec les caméras de sorte que, par exemple, une séquence de 6 images au 1/30^e de seconde fournirait une image par longueur d'onde exploitée.

4.1.1 LES PARTICULARITÉS DU SYSTÈME OPTIQUE

Le domaine spectral extrême des caméras CCD disponibles lors de l'expérience s'étend de 300 nm à 1625 nm. Le domaine actuel pour lequel la précision de mesure est acceptable va de 350 à 1100 nm. Mais les progrès en matière de caméra CCD, très rapides depuis quelques années, pourraient faire que le manque soit comblé sous peu. Par ailleurs, les expériences préliminaires citées au début ont fait état de variations d'absorption exploitables pour fins d'analyse de liqueurs, aux longueurs d'onde voisines de 250 nm et 1700 nm. Il est indiqué de prévoir une optique de mesure fonctionnelle dans cet intervalle. De plus, les faisceaux lumineux des spectromètres impliquent de faibles ouvertures numériques ($f/16$ ici) et de faibles champs angulaires (3° ici). Enfin, ce prototype fonctionnant sur la base de positionnement de raies très fines, images d'une fente de 15 μm , un stigmatisme atteignant la limite de diffraction sur tout le domaine spectral est essentiel.

Cette technologie existe déjà depuis l'invention du superachromat par Max Herzberger en 1960, mais ne fait pas encore partie de la consommation de masse.

Le prototype peut fonctionner au stade de la démonstration de concept à l'aide de deux lentilles commerciales suffisamment transparentes (auto-collimateur et CCD-1), mais il demeure encore à plus d'un ordre de grandeur de son potentiel de précision pour $n(\lambda)$. De plus, sa calibration avec des achromats¹ usuels n'est rigoureusement valide que pour une paire de longueurs d'onde. Les aberrations chromatiques résiduelles font en sorte que la

¹ Un achromat est un assemblage de lentilles (généralement deux ou trois) dont l'aberration chromatique est très réduite, i.e. la déviation produite sera très semblable ou identique pour toutes les longueurs d'onde d'un domaine lumineux utilisé. Sans cette qualité, un appareil optique de précision ne présentera pas la même distance focale pour toutes les longueurs d'onde et l'image produite sera moins nette.

position des raies-images vagabonde de plusieurs pixels ($\approx 100 \mu\text{m}$) entre le centre du domaine spectral et ses extrémités. Dans cette configuration, cependant, l'appareil suffit pour illustrer la méthodologie dans le cadre du présent projet de maîtrise.

4.1.2 LE TRAITEMENT D'IMAGES

Un logiciel de traitement des images provenant des trois caméras CCD a été développé dans un environnement MATLAB. Deux modes (CALIBRATION et MESURE) sont possibles. De plus, deux fonctions de mesure sont disponibles pour $n(\lambda)$:

- un fonctionnement avec angle d'incidence variable sur le prisme ajustable et réalisation de la déviation minimale à chaque longueur d'onde;
- un fonctionnement avec prisme fixe montrant la déviation minimale pour une longueur d'onde de référence seulement.

Le premier fonctionnement se prête bien au travail en laboratoire. Il permet un très bon contrôle de la précision à toutes les étapes. Le prisme est simplement déposé sur le plateau tournant sans précautions compliquées. Il est ensuite enlevé du plateau pour le nettoyage et le remplissage.

Le second fonctionnement est plus approprié pour des mesures in situ. Le prisme est fixé à demeure et la liqueur y circule grâce à une dérivation de son circuit dans le procédé. L'opération est plus facilement automatisable mais l'environnement hostile pourrait

compliquer les manœuvres d'entretien de l'appareil. Par contre, la mesure peut être quasi instantanée, si une source multispectrale synchronisée génère une séquence d'images à raison d'une longueur d'onde par trentième de seconde.

Dans le mode CALIBRATION, on procède avec des liquides étalons d'indice de réfraction connu (Tableau 2). Le logiciel constitue un fichier de correspondance indice versus position de même que l'équation d'une courbe de régression.

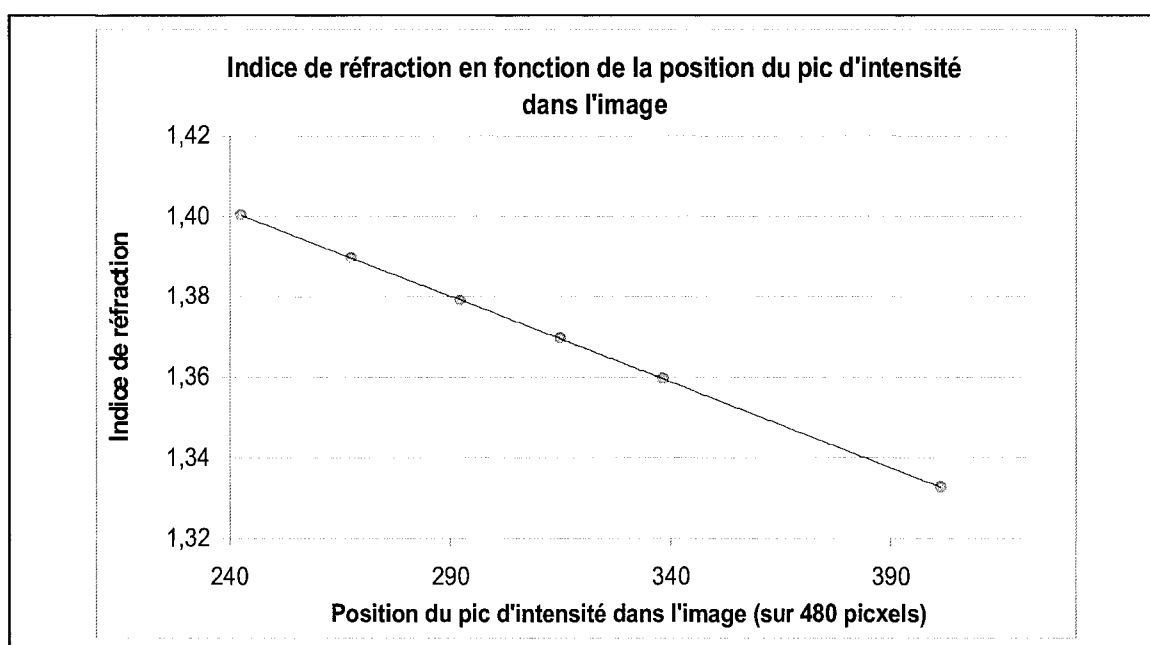
Dans le mode MESURE, les adresses horizontales des pics de signal correspondant aux raies verticales sont moyennées sur 100 lignes puis affichées dans un tableau montrant positions et intensités. En sélectionnant la plus intense, on déclenche le calcul de $n(\lambda)$ au moyen de l'équation de régression enregistrée mentionnée précédemment.

4.1.3 L'ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL

Lors des séries de mesures finales, l'appareillage développé était en mesure de donner la position latérale dans l'image d'un pic d'intensité lumineuse correspondant à la position horizontale sur le CCD du faisceau dévié par le prisme et la solution. L'échelle de cette mesure de position est la valeur qu'il a fallu étalonner et cela a été fait avec des solutions de NaOH pur préparées sur place. L'indice de réfraction de ces solutions était connu pour la raie jaune du sodium (589,3 nm) grâce à la fois aux tables contenues dans le Handbook of Chemistry and Physics [9] (65^e éd., page E184) et à un réfractomètre d'Abbe disponible en laboratoire. Le Graphique 1 illustre le résultat de cet étalonnage.

Tableau 2. Position sur le CCD-2 du pic d'intensité pour 6 solutions aqueuses de NaOH utilisées pour l'étalonnage de l'appareil de mesure, et indices de réfraction correspondants.

Solution	Concentration [NaOH] pur (g/l)	Indice de réfraction	Position de l'image CCD-2
1	0,00	1,33270	401,148
2	21,78	1,35950	338,205
3	31,91	1,36955	315,038
4	42,89	1,37905	292,295
5	54,75	1,38955	267,543
6	74,21	1,40030	242,484



Graphique 1. Courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction d'une solution selon la position du pic d'intensité de l'image reçue par la caméra CCD-1.

4.2 LE PROGRAMME DE MESURES

Pour observer l'effet de la concentration des trois constituants de la liqueur Bayer sur l'indice de réfraction, trente-cinq combinaisons de concentrations ont été conçues et

préparées en concordance avec un protocole expérimental du type « plan central composite rotatable » (Figure 15). Avec trois variables indépendantes, les combinaisons de concentrations peuvent être représentées par des points se référant à un cube unitaire (Mason *et al.*, Ch. 11, [10]). À partir d'une origine centrale, les faces du cube sont aux coordonnées normalisées ± 1 dans chaque direction, et les points axiaux extrêmes sont aux coordonnées normalisées $\pm 1,68$ (racine quatrième de 8). Le Tableau 3 montre les valeurs de concentration correspondant à chaque coordonnée normalisée du cube. Cette configuration présente l'avantage d'offrir la plus grande discrimination entre les effets des différents constituants sur les propriétés étudiées, tout en utilisant un minimum de solutions (représentées par les points principaux du cube). Les domaines de concentrations pratiques des constituants de la liqueur Bayer ont été étalés de part et d'autre sur les trois axes du cube unitaire, centrés sur le centre du cube.

Tableau 3. Valeurs normalisées de concentration des 3 constituants de la liqueur Bayer correspondant aux positions du « plan central composite rotatable »

	-1,6818	-1	0	+1	+1,6818
Caustique (NaOH) (g/l)	100,00	130,40	175,00	219,60	250,00
Carbonate (g/l)	23,00	29,49	39,00	48,51	55,00
Alumine (g/l)	0,00	28,38	70,00	111,62	140,00

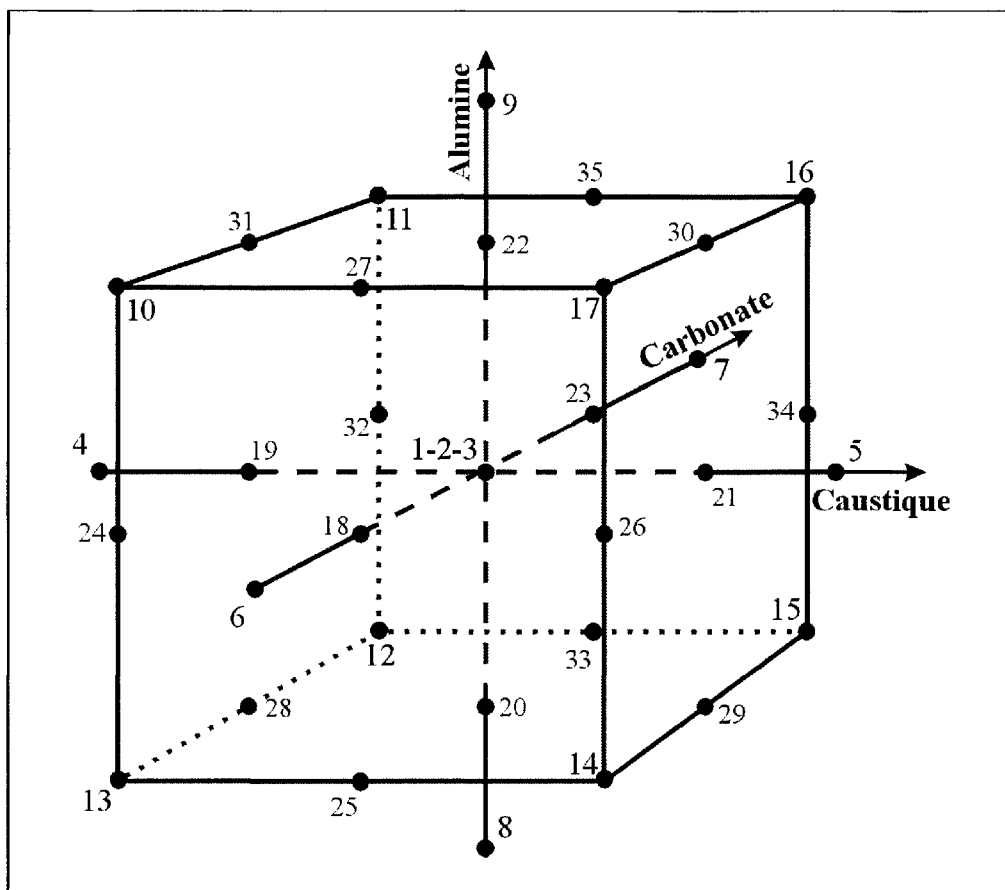


Figure 15. Présentation visuelle du « plan central composite rotatable »

Les concentrations des trois espèces chimiques étudiées dans la liqueur Bayer sont placées selon trois axes perpendiculaires. Les combinaisons de solutions sont illustrées par 33 positions représentées par des points traçant les sommets d'un cube, ses centres d'arêtes et de faces, ainsi que 6 points hors-cube sur les axes principaux. La position centrale a été répétée 3 fois pour vérifier la reproductibilité et la fiabilité des mesures.

4.2.1 LA PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Les trente-cinq solutions différentes de liqueur Bayer synthétique ont été préparées selon les concentrations décrites au Tableau 4. Les valeurs indiquées sont en grammes par litre réels (par opposition aux g/l « équivalent carbonate »), et un volume de 250 ml a été préparé de chaque solution tout juste avant d'être soumise aux mesures.

Tableau 4. Détail des concentrations des 35 liqueurs synthétiques utilisées lors des mesures d'indices de réfraction (les concentrations indiquées sont en grammes par litre réels).

Solution #	[Caustique] g/l	[Carbonate] g/l	[Alumine] g/l
1	175,00	39,00	70,00
2	175,00	39,00	70,00
3	175,00	39,00	70,00
4	100,00	39,00	70,00
5	250,00	39,00	70,00
6	175,00	23,00	70,00
7	175,00	55,00	70,00
8	175,00	39,00	0,00
9	175,00	39,00	140,00
10	130,40	29,49	111,62
11	130,40	48,51	111,62
12	130,40	48,51	28,38
13	130,40	29,49	28,38
14	219,60	29,49	28,38
15	219,60	48,51	28,38
16	219,60	48,51	111,62
17	219,60	29,49	111,62
18	175,00	29,49	70,00
19	130,40	39,00	70,00
20	175,00	39,00	28,38
21	219,60	39,00	70,00
22	175,00	39,00	111,62
23	175,00	48,51	70,00
24	130,40	29,49	70,00
25	175,00	29,49	28,38
26	219,60	29,49	70,00
27	175,00	29,49	111,62
28	130,40	39,00	28,38
29	219,60	39,00	28,38
30	219,60	39,00	111,62
31	130,40	39,00	111,62
32	130,40	48,51	70,00
33	175,00	48,51	28,38
34	219,60	48,51	70,00
35	175,00	48,51	111,62

4.2.2 LES MANIPULATIONS

Pour chacune des solutions à utiliser, deux préparations distinctes ont été nécessaires, puisque deux séries de mesures ont été réalisées durant ce projet. L'une pour les mesures en absorbance (à l'aide du spectrophotomètre Zeiss) et l'autre pour les mesures en indice de

réfraction (à l'aide du montage conçu et réalisé en laboratoire). L'utilisation des deux montages exigeant une certaine préparation et l'utilisation du même monochromateur, il était impossible de réaliser les deux mesures avec le même échantillon.

4.2.2.1 LES MESURES D'ABSORBANCE

La préparation de chacune des trente-cinq solutions et son analyse par le spectrophotomètre a nécessité plus d'une heure en moyenne. La simple préparation à partir des ingrédients initiaux a exigé dans tous les cas l'utilisation d'une plaque chauffante pour assurer la dissolution complète de tous les éléments, dans 250 millilitres d'eau. À température ambiante, plusieurs de ces solutions n'auraient simplement pas pu être produites. Même chauffées, certaines solutions ont pris près d'une heure à atteindre un état parfaitement homogène. Dans tous les cas, la quantité d'eau vaporisée durant le chauffage a nécessité l'ajout post-chauffage d'une quantité d'eau permettant le retour à la masse exacte (et donc les concentrations exactes) de l'échantillon voulu. La balance utilisée pour cette correction, comme pour la préparation des trois ingrédients non liquides, avait une précision au centième de gramme.

Une fois la solution préparée, quelques millilitres suffisaient pour remplir la cellule de quartz qui devait être placée dans la chambre noire du spectrophotomètre. C'est alors que pouvaient débiter les mesures d'absorbance par lesquelles étaient comparées les intensités de deux rayons d'une longueur d'onde précise et traversant la cellule de quartz vide et la cellule de quartz contenant la solution. Ces mesures ont été faites à de petits

intervalles de longueur d'onde dans certains domaines particuliers du spectre, définis par des investigations préalables (Verreault *et al.* [1]) et identifiés au Tableau 5.

Tableau 5. Longueurs d'onde explorées en absorption pour 35 liqueurs synthétiques

Domaine de longueurs d'onde	Intervalles des mesures
250 nm à 290 nm	5 nm
950 nm à 1000 nm	2 nm
1100 nm à 1250 nm	5 nm
1580 nm à 1700 nm	20 nm

Suite aux mesures, la cellule utilisée devait être nettoyée minutieusement pour éliminer toute trace de la solution analysée, avant d'être réutilisée pour la solution suivante.

4.2.2.2 LES MESURES D'INDICE DE RÉFRACTION

Pour la série de mesures d'indice de réfraction, à l'aide du montage décrit précédemment et réalisé exprès pour ce projet (voir section 4.1), il a fallu à nouveau préparer trente-cinq solutions, aux mêmes concentrations que pour la série de mesures précédente et décrites dans le Tableau 4.

Une fois prête la solution à analyser, une goutte a été prélevée pour mesurer l'indice de réfraction à 589,3 nm, à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. En même temps, quelques millilitres ont été versés dans la cuvette qui formera un prisme de liqueur (décrite à la Figure 14). Cette cuvette, munie d'un couvercle, permet quand même l'insertion d'un thermomètre pour noter la température à l'instant de la mesure. Des mesures de position du

pic d'intensité dans l'image reçue par la caméra CCD-2 ont alors été faites à sept longueurs d'onde précises déterminées par des analyses préalables.

Les mesures brutes ayant été faites à des températures qui ne pouvaient être contrôlées, la température a été notée lors de chaque mesure pour permettre ultérieurement une correction de chaque valeur pour correspondre à une température de 20 °C (les mesures ont tout de même été faites à une température très voisine de 20 °C, soit moins de cinq degrés d'écart). La correction à faire a pu être déterminée en étudiant une série de mesures indépendantes sur quelques solutions. Il a alors été observé que le décalage sur l'indice mesuré variait de la même façon pour toutes les solutions et qu'il était proportionnel à l'écart à la température de référence (l'effet est pratiquement linéaire étant donnée le très court domaine de température impliqué).

Suite aux mesures, un nettoyage minutieux de la cuvette était nécessaire avant de passer à la préparation de l'échantillon suivant. Les colles utilisées pour l'assemblage de la cuvette fabriquée se sont avérées sensibles au caustique et le nettoyage devait être rigoureux pour limiter l'infiltration de solution entre les parois collées.

4.2.3 LE MODÈLE QUADRATIQUE DE LA LIQUEUR BAYER

La méthode de détermination des concentrations, à partir des résultats obtenus, a été développée parallèlement à l'analyse de ces résultats. Sa description ne peut donc se faire qu'en évoquant la connaissance de certains résultats.

Les concentrations des constituants de la liqueur Bayer ont pu être calculées à partir des mesures de certaines propriétés optiques de la solution nommées prédicteurs. Une liste non exhaustive de tels prédicteurs P_i est donnée dans le Tableau 6.

Tableau 6. Exemples de prédicteurs pour les concentrations des constituants de la liqueur Bayer.

Alpha P_α	Indice de réfraction moyen pour 9 longueurs d'onde entre 365 et 1024 nm.
Bêta P_β	Dispersion optique, sous la forme d'une expression mathématique basée sur la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et construite de telle façon qu'elle varie linéairement avec les concentrations de certains constituants. Elle est de la forme $\beta = (n_{UV} - n_{IR})^4 \cdot (n_{vis} - 1)^{1/3}$. Elle sera désignée par « dispersion linéarisée »
Gamma P_γ	Dérivée seconde de l'absorbance UV dans le domaine spectral 255 – 275 nm.
Delta P_δ	Absorbance UV dans le domaine spectral 255 – 275 nm.
Eta P_η	Absorbance IR dans le domaine spectral 1580 – 1700 nm.
Autres:	Dérivée seconde de l'absorbance IR dans le domaine spectral 975 – 995 nm (domaine Fulford).
	Dérivée première de l'absorbance IR dans le domaine spectral 1160 – 1200 nm.
	Dispersion optique dans le domaine visible, absorbance dans le bleu et dérivée première de l'absorbance dans le jaune-vert pour quantifier les impuretés humiques.

Le prédicteur particulier P_β provient d'une expression de la dispersion choisie pour faciliter la résolution du modèle élaboré ici. Cette forme de la dispersion présente une variation linéaire en fonction de la longueur d'onde.

En général, les divers prédicteurs varient approximativement linéairement avec la concentration d'un ou plusieurs constituants dans le domaine des concentrations technologiquement utiles. Cependant, pour mesurer les concentrations individuelles avec

précision dans un mélange de substances, la prise en compte des influences non linéaires est essentielle. Tous les prédictors étudiés ont montré des termes quadratiques valant entre 5 à 20 % de la contribution linéaire principale et deux d'entre eux (P_β et P_δ) contiennent une contribution cubique détectable, bien qu'elle ait été négligée dans les analyses.

La méthode repose d'abord sur la mesure des divers prédictors avec le plus de précision possible dans les domaines spectraux identifiés, soit par un balayage continu des longueurs d'onde, soit à un nombre prédéterminé de longueurs d'onde discrètes. Ces diverses valeurs sont converties en autant de concentrations combinées C_i que de prédictors considérés, à l'aide d'équations de régression du premier degré (une régression par prédictor) (Gunst *et al.* [11]). Chacune de ces concentrations combinées est elle-même le résultat d'une expression quadratique (une par prédictor) des concentrations individuelles x, y, z . L'utilisation des concentrations combinées permet d'éviter le recours aux régressions non linéaires sur les équations des concentrations x, y, z . Le modèle est donc constitué mathématiquement de l'ensemble des équations de régression linéaire sur les concentrations x, y, z , d'une part, et des expressions quadratiques pour les concentrations combinées, d'autre part.

En pratique, supposant 3 concentrations inconnues x, y et z , et m prédictors P_i , chaque expression a la forme

$$a_i x + b_i y + c_i z + l_i x^2 + p_i y^2 + q_i z^2 + r_i xy + s_i yz + t_i zx = C_i = f_i(x, y, z) \quad (16)$$

où C_i est la concentration combinée liée au prédicteur P_i et donnée par la régression ($i = 1, 2, \dots, m; m \geq 3$).

Les 35 liqueurs synthétiques ayant servi à constituer le modèle avaient des concentrations distribuées selon le cube du « plan central composite rotatable », les diverses valeurs connues étant normalisées à 0 pour le centre du cube, ± 1 pour les coins et $\pm 8^{1/4}$ pour les extrémités d'axes. Cela permet de déterminer *a priori* chacun des coefficients de la fonction de concentration f sous forme de différences finies. Par exemple, le long de l'axe Ox, des 4 arêtes et des 4 axes de face parallèles à l'axe Ox et longs de 2 unités (Figure 16), on obtient le coefficient

$$a_i = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{9} \sum_{j=1}^9 [f_{ij}(x=1) - f_{ij}(x=-1)]. \quad (17)$$

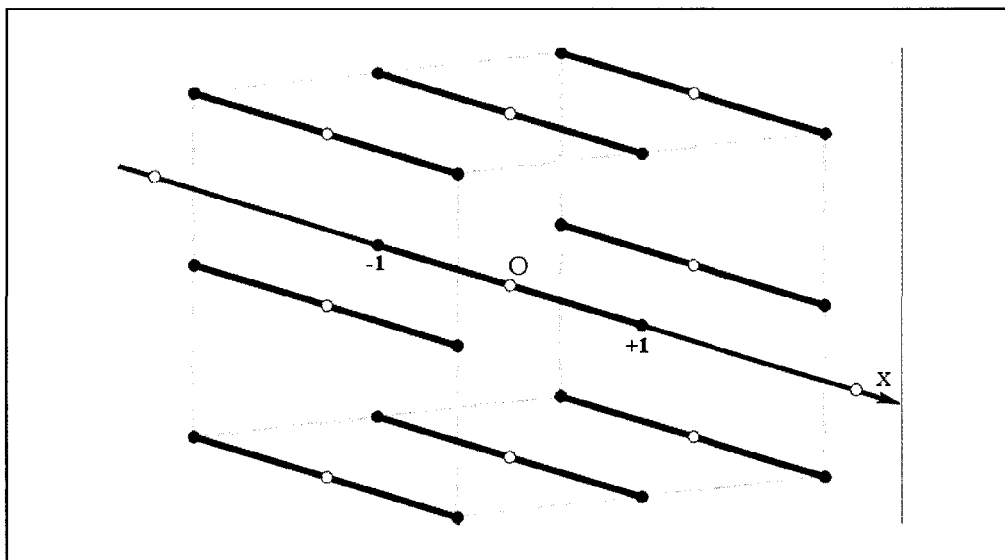


Figure 16. Détermination des coefficients de l'équation de concentration combinée
Parallèlement à l'axe Ox, chacun des neuf segments ($j = 1$ à 9) passant par les coins du cube et les centres de faces présente une variation de la concentration combinée allant de $f(x=-1)$ à $f(x=1)$. Cette variation est utilisée dans la détermination des coefficients a_i , b_i et c_i (équation 17).

Pour déterminer *a priori* les 9 coefficients du modèle caractérisant un prédicteur P , les liqueurs 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 17 ont été exclues du calcul. D'emblée les droites de régression P vs d apparaissent avec $R^2 \geq 0,9$. En excluant si nécessaire une ou deux autres liqueurs nettement non conformes, le coefficient de détermination avoisine, après de légers ajustements manuels sur les coefficients, les valeurs 0,98, 0,99. En termes de concentrations normalisées du cube, les résidus rms autour de la droite varient de 0,03 à 0,12 unités selon les prédicteurs P_α à P_η du Tableau 6.

4.2.4 LE CALCUL DES CONCENTRATIONS PAR INVERSION DU MODÈLE

On peut penser choisir les 3 prédicteurs ayant les résidus les plus faibles et résoudre le système suivant d'équations simultanées non linéaires :

$$a_\alpha x + b_\alpha y + c_\alpha z + l_\alpha x^2 + p_\alpha y^2 + q_\alpha z^2 + r_\alpha xy + s_\alpha yz + t_\alpha zx = C_\alpha \quad (18)$$

$$a_\beta x + b_\beta y + c_\beta z + l_\beta x^2 + p_\beta y^2 + q_\beta z^2 + r_\beta xy + s_\beta yz + t_\beta zx = C_\beta \quad (19)$$

$$a_\gamma x + b_\gamma y + c_\gamma z + l_\gamma x^2 + p_\gamma y^2 + q_\gamma z^2 + r_\gamma xy + s_\gamma yz + t_\gamma zx = C_\gamma \quad (20)$$

Si les termes quadratiques sont suffisamment petits, on trouve une solution approchée x_0, y_0, z_0 à l'aide du sous-système linéaire :

$$a_\alpha x + b_\alpha y + c_\alpha z = C_\alpha \quad (21)$$

$$a_\beta x + b_\beta y + c_\beta z = C_\beta \quad (22)$$

$$a_\gamma x + b_\gamma y + c_\gamma z = C_\gamma \quad (23)$$

Ces valeurs sont ensuite insérées à l'intérieur des parenthèses du système original réaménagé comme suit:

$$\begin{pmatrix} (a_\alpha + l_\alpha x + \frac{1}{2}r_\alpha y + \frac{1}{2}t_\alpha z)x \\ + (b_\alpha + \frac{1}{2}r_\alpha x + p_\alpha y + \frac{1}{2}s_\alpha z)y \\ + (c_\alpha + \frac{1}{2}t_\alpha x + \frac{1}{2}s_\alpha y + q_\alpha z)z \end{pmatrix} = C_\alpha \quad (24)$$

$$\begin{pmatrix} (a_\beta + l_\beta x + \frac{1}{2}r_\beta y + \frac{1}{2}t_\beta z)x \\ + (b_\beta + \frac{1}{2}r_\beta x + p_\beta y + \frac{1}{2}s_\beta z)y \\ + (c_\beta + \frac{1}{2}t_\beta x + \frac{1}{2}s_\beta y + q_\beta z)z \end{pmatrix} = C_\beta \quad (25)$$

$$\begin{pmatrix} (a_\gamma + l_\gamma x + \frac{1}{2}r_\gamma y + \frac{1}{2}t_\gamma z)x \\ + (b_\gamma + \frac{1}{2}r_\gamma x + p_\gamma y + \frac{1}{2}s_\gamma z)y \\ + (c_\gamma + \frac{1}{2}t_\gamma x + \frac{1}{2}s_\gamma y + q_\gamma z)z \end{pmatrix} = C_\gamma \quad (26)$$

On obtient donc un nouveau système linéaire dont les coefficients sont légèrement modifiés. Sa solution x_l, y_l, z_l est de nouveau réinjectée dans les parenthèses jusqu'à ce que les valeurs définitives soient obtenues après un certain nombre d'itérations convergentes.

Cet algorithme peut fonctionner correctement lorsque les 3 coefficients a, b, c sont d'un ordre de grandeur plus grands que les termes de correction et les écarts-types σ_d des concentrations combinées de tous les prédictors. C'est le cas pour a et c , mais pour b , seuls les prédictors Alpha et Bêta ont des rapports b/σ_d significatifs, respectivement de 4 et 2.

Dans un tel cas, l'algorithme consiste à scinder le système en 2 sous systèmes de 2 équations à 2 inconnues résolus en alternance, comme ci-dessous.

$$\begin{pmatrix} (a_\alpha + l_\alpha x + \frac{1}{2}r_\alpha y + \frac{1}{2}t_\alpha z)x \\ + (c_\alpha + \frac{1}{2}t_\alpha x + \frac{1}{2}s_\alpha y + q_\alpha z)z \end{pmatrix} = C_\alpha - (b_\alpha + \frac{1}{2}r_\alpha x + p_\alpha y + \frac{1}{2}s_\alpha z)y \quad (27)$$

$$\begin{pmatrix} (a_\gamma + l_\gamma x + \frac{1}{2}r_\gamma y + \frac{1}{2}t_\gamma z)x \\ + (c_\gamma + \frac{1}{2}t_\gamma x + \frac{1}{2}s_\gamma y + q_\gamma z)z \end{pmatrix} = C_\gamma - (b_\gamma + \frac{1}{2}r_\gamma x + p_\gamma y + \frac{1}{2}s_\gamma z)y \quad (28)$$

$$\begin{pmatrix} (a_\alpha + l_\alpha x + \frac{1}{2}r_\alpha y + \frac{1}{2}t_\alpha z)x \\ + (b_\alpha + \frac{1}{2}r_\alpha x + p_\alpha y + \frac{1}{2}s_\alpha z)y \end{pmatrix} = C_\alpha - (c_\alpha + \frac{1}{2}t_\alpha x + \frac{1}{2}s_\alpha y + q_\alpha z)z \quad (29)$$

$$\begin{pmatrix} (a_\beta + l_\beta x + \frac{1}{2}r_\beta y + \frac{1}{2}t_\beta z)x \\ + (b_\beta + \frac{1}{2}r_\beta x + p_\beta y + \frac{1}{2}s_\beta z)y \end{pmatrix} = C_\beta - (c_\beta + \frac{1}{2}t_\beta x + \frac{1}{2}s_\beta y + q_\beta z)z \quad (30)$$

Ainsi, une première estimation de x et z est réalisée puis injectée dans le second système pour déterminer significativement y .

Ces 3 valeurs de départ sont ensuite insérées dans les parenthèses du premier système pour raffiner x et z .

Le résultat de cette procédure est illustré du Tableau 13 au Tableau 18 de la section 5.3, pour un échantillon de 15 liqueurs, parmi lesquelles, 4, 9 et 12 n'ont pas servi à élaborer le modèle, et plusieurs autres ont été des rejets pour certains prédicteurs. Les σ de 0,06 pour x et z sont en accord avec les résidus des régressions du modèle.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 LES RÉSULTATS ET L'IDENTIFICATION DES PRÉDICTEURS

À la suite des campagnes de mesures, de nombreuses pistes ont été explorées pour extraire de ces mesures des corrélations utiles et identifier les trois concentrations recherchées. À chaque longueur d'onde étudiée, en absorbance comme en indice de réfraction, des investigations ont été faites pour trouver toute corrélation possible entre les concentrations connues des 35 solutions témoins et différentes valeurs, dont entre autres :

- la valeur mesurée directe;
- la valeur moyenne sur un court ou long domaine de longueurs d'onde;
- la dérivée première;
- la dérivée seconde;
- diverses valeurs obtenues après transformations des résultats bruts.

Cinq corrélations utiles ont été identifiées parmi ces différentes grandeurs, soit :

- La moyenne de l'absorbance dans l'ultraviolet, de 255 nm à 275 nm, présente une forte corrélation avec la concentration en alumine, et une corrélation secondaire avec le caustique;
- La dérivée seconde de l'absorbance dans l'ultraviolet, à partir de courbes du second degré adaptées aux mesures faites de 250 nm à 280 nm, présente une forte corrélation avec la concentration en alumine, presque indépendante des autres constituants;

- La moyenne de l'absorbance en infrarouge, sur les 7 valeurs mesurées de 1 580 nm à 1 700 nm, présente une corrélation évidente avec la concentration en caustique et une corrélation secondaire avec l'alumine;
- La moyenne de l'indice de réfraction (corrigé pour 20 °C), sur les 9 mesures faites sur l'ensemble du domaine étudié, présente une forte corrélation avec la concentration en caustique, ainsi qu'une influence observable de la part de l'alumine et présente également la plus forte influence provenant de la concentration en carbonate;
- Finalement, une mesure de dispersion linéarisée, à partir des mesures en indice de réfraction, présente une très forte corrélation avec la concentration en caustique et la deuxième plus forte corrélation avec la concentration en carbonate.

Le fait d'utiliser 5 prédicteurs pour déterminer 3 valeurs de concentration pourrait permettre d'avoir de la redondance et cerner plus précisément les valeurs recherchées, mais la solution mathématique serait d'autant plus complexe à obtenir. Cependant, puisque aucun prédicteur n'est dominant pour la concentration en carbonate, il est impératif d'utiliser au moins les deux prédicteurs qui présentent une corrélation avec le carbonate.

Par ailleurs, aucun des prédicteurs identifiés ne dépend uniquement que d'un constituant, et les influences des combinaisons de concentration ne sont pas non plus linéaires avec ces concentrations. L'analyse de chaque prédicteur a donc donné lieu à l'élaboration d'équations du second degré impliquant les trois concentrations recherchées comme variables, tel que décrit dans la méthodologie. La section 5.2 détaille l'élaboration de ces équations à partir des prédicteurs.

5.2 LES ÉQUATIONS DU SECOND DEGRÉ DÉFINISSANT LES CORRÉLATIONS ENTRE PRÉDICTEURS ET CONCENTRATIONS

Pour chacun des prédicteurs utilisés, une équation du second degré a été construite pour calculer la concentration combinée en tenant compte des concentrations normalisées de chaque constituant ainsi que de leur carré et de produits croisés de ces concentrations. Chacune des 35 solutions avait donc ses propres valeurs du prédicteur étudié et de concentration combinée, permettant de tracer un graphique où les points forment une droite de régression linéaire. Un algorithme développé dans Microsoft Excel permettait dans un premier temps d'évaluer grossièrement des coefficients de chaque terme. Une fois le graphique tracé, les coefficients de chaque terme de l'équation quadratique pouvaient ensuite être ajustés dans le but d'obtenir la meilleure corrélation possible entre les points et la droite. Aussi, les coefficients de chaque équation ont été normalisés en fonction du terme dominant de l'équation. Cette normalisation permet de repérer rapidement la corrélation dominante, et rend également plus simple certaines manipulations de ces équations lors de la résolution du système.

Pour construire le modèle, certaines solutions n'ont pas été utilisées, comme les solutions représentant les extrêmes de chaque axe du cube (liqueurs 4, 5, 6, 7, 8, 9), puisque les points composant le cube réel suffisaient et permettaient des équations plus homogènes lors de l'élaboration du modèle. La solution N° 12 a également été retirée volontairement de la détermination du modèle de façon aléatoire avant le traitement, pour fins de validation. Il s'avèrera après le processus que les calculs de validation sont pertinents avec n'importe quelle solution, y compris les points extrêmes des axes, malgré le danger d'une

extrapolation divergente pour ces points. Aussi, pour certains prédicteurs, des solutions ont été ignorées puisqu'elles se comportaient de façon particulièrement irrégulière, la cause admise pouvant être des imprécisions non négligeables dans les concentrations originales ou des erreurs de mesure ou de calculs en aval dans le processus.

5.2.1 LA MOYENNE DE L'ABSORBANCE DANS L'ULTRAVIOLET

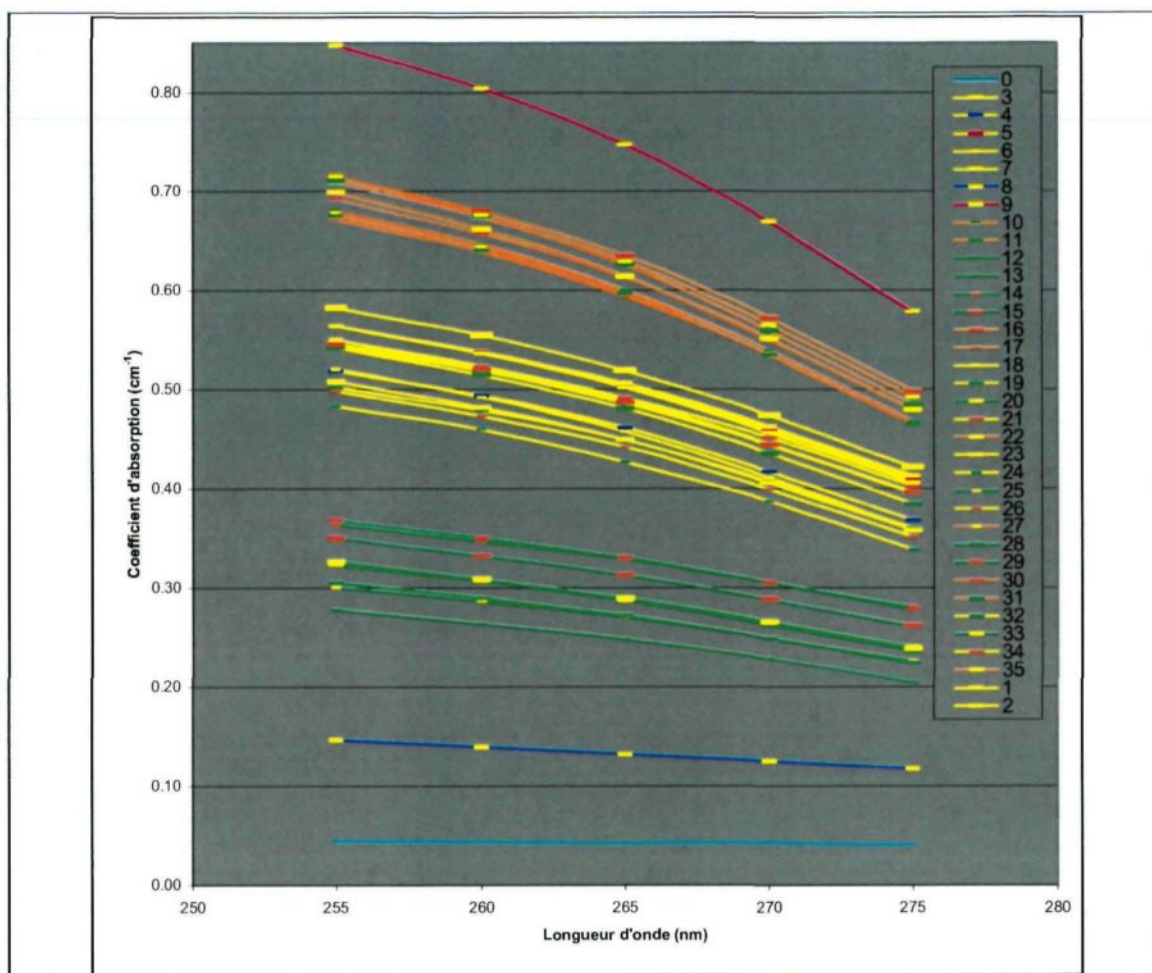
L'absorbance dans le domaine ultraviolet a été mesurée de 250 nm à 280 nm à intervalles de 5 nm. La moyenne a été calculée sur les valeurs de 255 nm à 275 nm, puisque c'est dans ce domaine que l'influence de l'alumine semble le plus se faire sentir (Tableau 7). Mises en graphique, ces valeurs montrent bien la corrélation dominante avec l'alumine (Graphique 2). Le processus d'élaboration de l'équation quadratique menant aux concentrations combinées a donné l'équation suivante :

$$P_{\delta} = \begin{pmatrix} 0,12950x + 0,03725y + 1,00z \\ -0,03388x^2 - 0,04599y^2 - 0,13292z^2 \\ + 0,03857xy + 0,06552yz - 0,10438zx \\ + 0,03520z^3 \end{pmatrix} \quad (31)$$

x , y et z étant les concentrations normalisées connues de chaque solution. Il est à noter qu'exceptionnellement pour ce prédicteur, un terme en z^3 a été considéré puisque son influence semblait être non négligeable. Cette équation donne à chaque solution sa concentration combinée, qui servira à tracer une droite de régression linéaire de cette concentration en fonction de l'absorbance moyenne ultraviolet (Tableau 8).

Tableau 7. Valeurs d'absorbance des 35 liqueurs dans le domaine ultraviolet, et valeur moyenne sur le domaine 255 nm à 275 nm.

Sol.	250 nm	255 nm	260 nm	265 nm	270 nm	275 nm	280 nm	moy 255-275
Eau	0,0458	0,0438	0,0429	0,0419	0,0424	0,0405	0,0395	0,0423
1	0,5901	0,5638	0,5361	0,5017	0,4559	0,4056	0,3536	0,4926
2	0,5901	0,5638	0,5361	0,5058	0,4622	0,4123	0,3625	0,4961
3	0,5735	0,5498	0,5229	0,4895	0,4449	0,3958	0,3449	0,4806
4	0,5436	0,5186	0,4935	0,4609	0,4168	0,3675	0,3179	0,4515
5	0,5884	0,5638	0,5376	0,5045	0,4597	0,4089	0,3585	0,4949
6	0,5670	0,5436	0,5186	0,4855	0,4437	0,3947	0,3458	0,4772
7	0,6091	0,5817	0,5544	0,5186	0,4737	0,4214	0,3706	0,5099
8	0,1568	0,1463	0,1391	0,1319	0,1249	0,1175	0,1085	0,1319
9	0,8861	0,8477	0,8041	0,7471	0,6696	0,5784	0,4895	0,7294
10	0,7122	0,6799	0,6459	0,6003	0,5391	0,4672	0,3947	0,5865
11	0,7520	0,7100	0,6737	0,6253	0,5591	0,4841	0,4089	0,6104
12	0,3468	0,3251	0,3072	0,2874	0,2628	0,2366	0,2104	0,2838
13	0,2899	0,2774	0,2636	0,2480	0,2284	0,2048	0,1818	0,2444
14	0,3809	0,3635	0,3468	0,3288	0,3054	0,2798	0,2534	0,3249
15	0,3686	0,3497	0,3316	0,3125	0,2882	0,2612	0,2343	0,3086
16	0,7447	0,7144	0,6799	0,6345	0,5719	0,4976	0,4271	0,6196
17	0,6990	0,6716	0,6383	0,5935	0,5346	0,4647	0,3958	0,5805
18	0,5482	0,5200	0,4921	0,4572	0,4112	0,3585	0,3107	0,4478
19	0,5258	0,5017	0,4789	0,4486	0,4067	0,3595	0,3125	0,4391
20	0,3410	0,3233	0,3072	0,2874	0,2644	0,2396	0,2140	0,2844
21	0,5654	0,5452	0,5229	0,4908	0,4510	0,4023	0,3546	0,4824
22	0,7471	0,7144	0,6757	0,6289	0,5654	0,4921	0,4179	0,6153
23	0,5331	0,5072	0,4815	0,4486	0,4056	0,3575	0,3098	0,4401
24	0,5045	0,4828	0,4597	0,4260	0,3872	0,3382	0,2899	0,4188
25	0,3143	0,3002	0,2865	0,2700	0,2495	0,2262	0,2027	0,2665
26	0,5200	0,4976	0,4724	0,4413	0,3990	0,3507	0,3036	0,4322
27	0,7077	0,6778	0,6440	0,5969	0,5346	0,4647	0,3936	0,5836
28	0,3233	0,3054	0,2899	0,2716	0,2487	0,2240	0,1972	0,2679
28	0,3862	0,3675	0,3497	0,3298	0,3054	0,2782	0,2510	0,3261
30	0,7212	0,6925	0,6576	0,6126	0,5498	0,4789	0,4067	0,5983
31	0,7033	0,6737	0,6402	0,5969	0,5346	0,4647	0,3936	0,5820
32	0,5686	0,5421	0,5143	0,4802	0,4353	0,3840	0,3335	0,4712
33	0,3439	0,3261	0,3080	0,2890	0,2652	0,2388	0,2125	0,2854
34	0,5702	0,5452	0,5200	0,4868	0,4437	0,3958	0,3468	0,4783
35	0,7352	0,6990	0,6615	0,6144	0,5513	0,4789	0,4067	0,6010



Graphique 2. Courbes de l'absorbance dans l'ultraviolet en fonction de la longueur d'onde. La corrélation entre le coefficient d'absorption et la concentration en alumine est décelable par la couleur des courbes, du bleu au rouge (le bleu étant la concentration la plus faible).

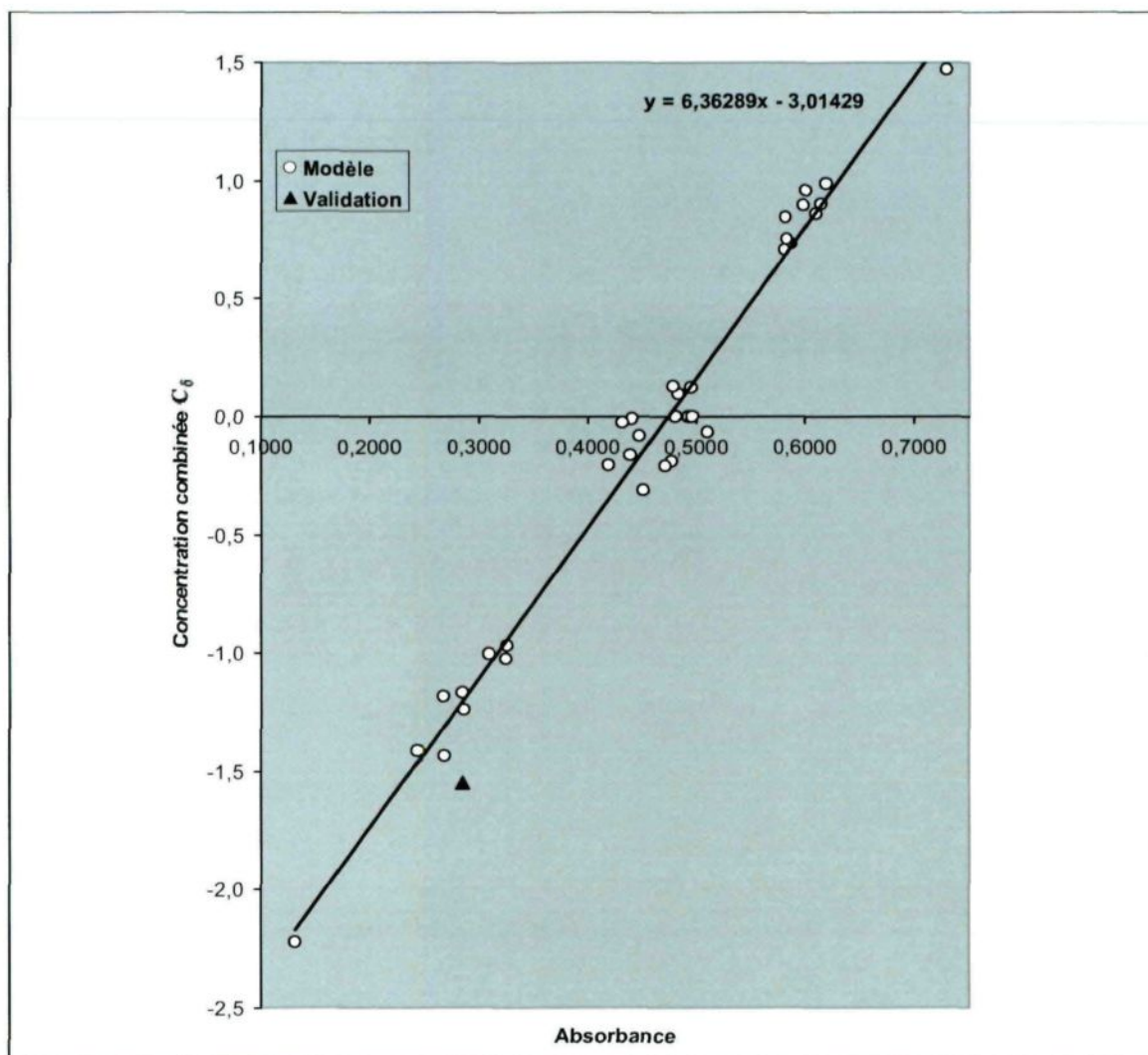
Tableau 8. Valeurs de l'absorbance moyenne dans l'ultraviolet et de la concentration combinée selon l'équation quadratique.

Solution	Absorbance moyenne (UV)	Concentration normalisée
1	0,493	0,000
2	0,496	0,000
3	0,481	0,000
4	0,451	-0,313
5	0,495	0,122
6	0,477	-0,192
7	0,510	-0,067
8	0,132	-2,222
9	0,729	1,472
10	0,586	0,733
11	0,610	0,861
12	0,284	*-1,549
13	0,244	-1,415
14	0,325	-1,024
15	0,309	-1,004
16	0,620	0,989
17	0,581	0,706
18	0,448	-0,083
19	0,439	-0,163
20	0,284	-1,168
21	0,482	0,096
22	0,615	0,902
23	0,440	-0,009
24	0,419	-0,208
25	0,266	-1,186
26	0,432	-0,026
27	0,584	0,754
28	0,268	-1,436
29	0,326	-0,968
30	0,598	0,894
31	0,582	0,843
32	0,471	-0,211
33	0,285	-1,242
34	0,478	0,125
35	0,601	0,959

Les valeurs du Tableau 8 permettent de construire le Graphique 3, dont la droite de régression linéaire révèle l'équation (ici-bas) qui permettra, à partir de l'absorbance

moyenne (UV) d'une solution inconnue, de connaître sa valeur de concentration combinée pour ce prédicteur. Cette valeur sera ensuite utilisée, avec d'autres valeurs obtenues de la même façon par les autres prédicteurs, pour solutionner le système d'équation et connaître les trois concentrations recherchées. À noter que la concentration combinée figurant dans les graphiques 3, 4, 6, 7 et 8 est adimensionnelle.

$$C_{\delta} = 6,3629 \cdot P_{\delta} - 3,0143 \quad (32)$$



Graphique 3. Droite de régression linéaire permettant de lier l'absorbance UV d'une liqueur inconnue à une valeur de concentration combinée propre à ce prédicteur.

5.2.2 LA DÉRIVÉE SECONDE DE L'ABSORBANCE DANS L'ULTRAVIOLET

Les valeurs d'absorbances du Tableau 7 précédent permettent également de déterminer la dérivée seconde de l'absorbance dans ce domaine, ce qui admet les valeurs du

Tableau 9. L'équation quadratique de la concentration combinée, relativement à ce prédicteur et après optimisation, est :

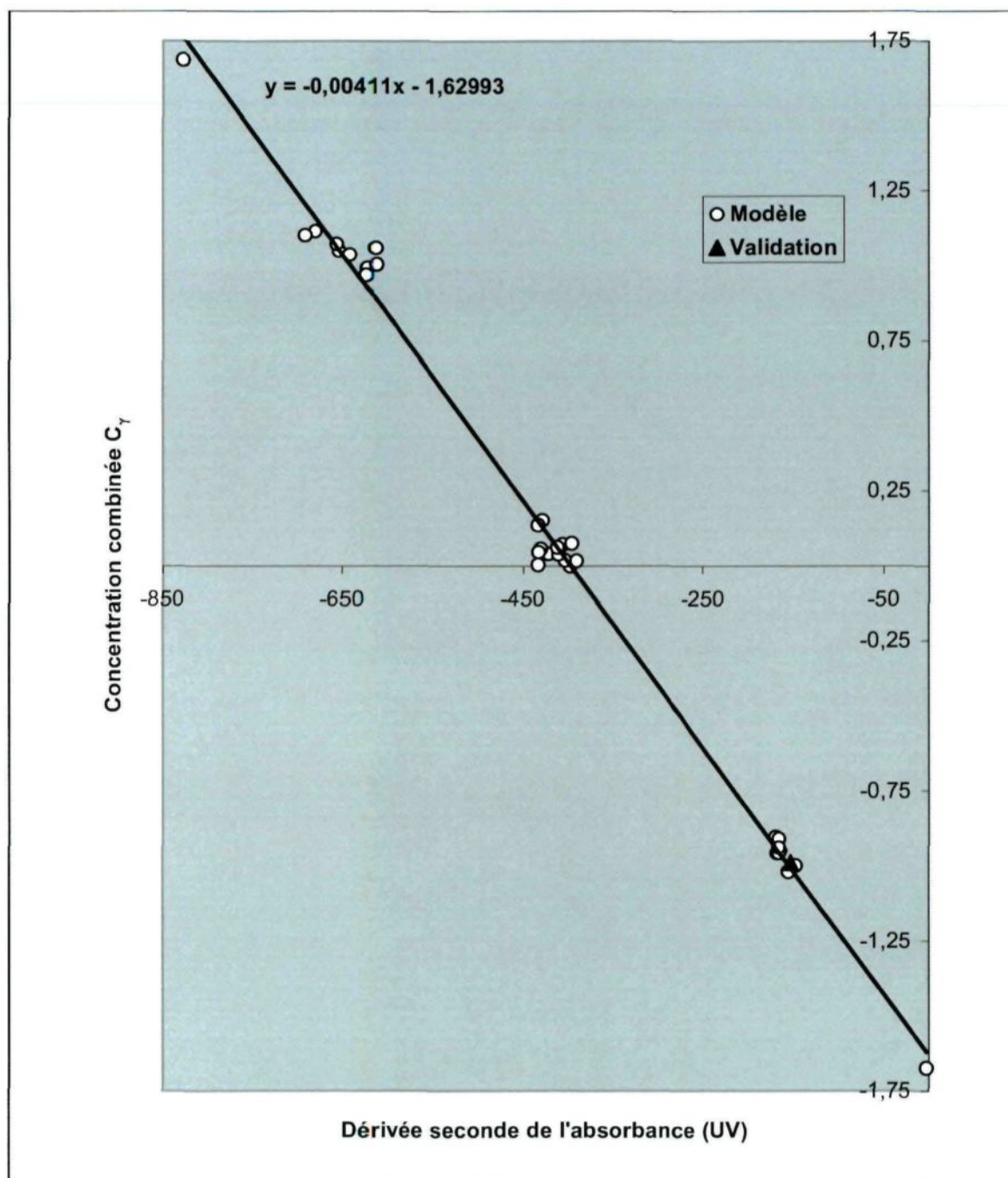
$$C_r = \begin{pmatrix} -0,00468x + 0,00652y + 1,00000z \\ +0,05081x^2 + 0,01027y^2 + 0,00240z^2 \\ +0,01137xy + 0,03776yz - 0,01329zx \end{pmatrix} \quad (33)$$

La droite de régression linéaire de cette concentration combinée en fonction de la dérivée seconde de l'absorbance est illustrée par le Graphique 4, et admet l'équation suivante, qui sera utilisée pour la validation du modèle :

$$C_r = -0,00411 \cdot P_r - 1,62993 \quad (34)$$

Tableau 9. Valeurs de la dérivée seconde de l'absorbance UV pour les 35 liqueurs synthétiques.

Liqueur	Dérivée seconde de l'absorbance UV
1	-397.5
2	-397.5
3	-397.5
4	-428.2
5	-433.1
6	-403.6
7	-421.8
8	-2.4
9	-826.9
10	-653.2
11	-679.1
12	-151.7
13	-168.3
14	-165.2
15	-163.8
16	-690.8
17	-622.6
18	-433.0
19	-430.4
20	-146.3
21	-432.5
22	-613.2
23	-390.3
24	-406.0
25	-166.4
26	-410.8
27	-624.1
28	-164.7
29	-165.2
30	-641.6
31	-655.7
32	-411.6
33	-153.9
34	-395.7
35	-614.0



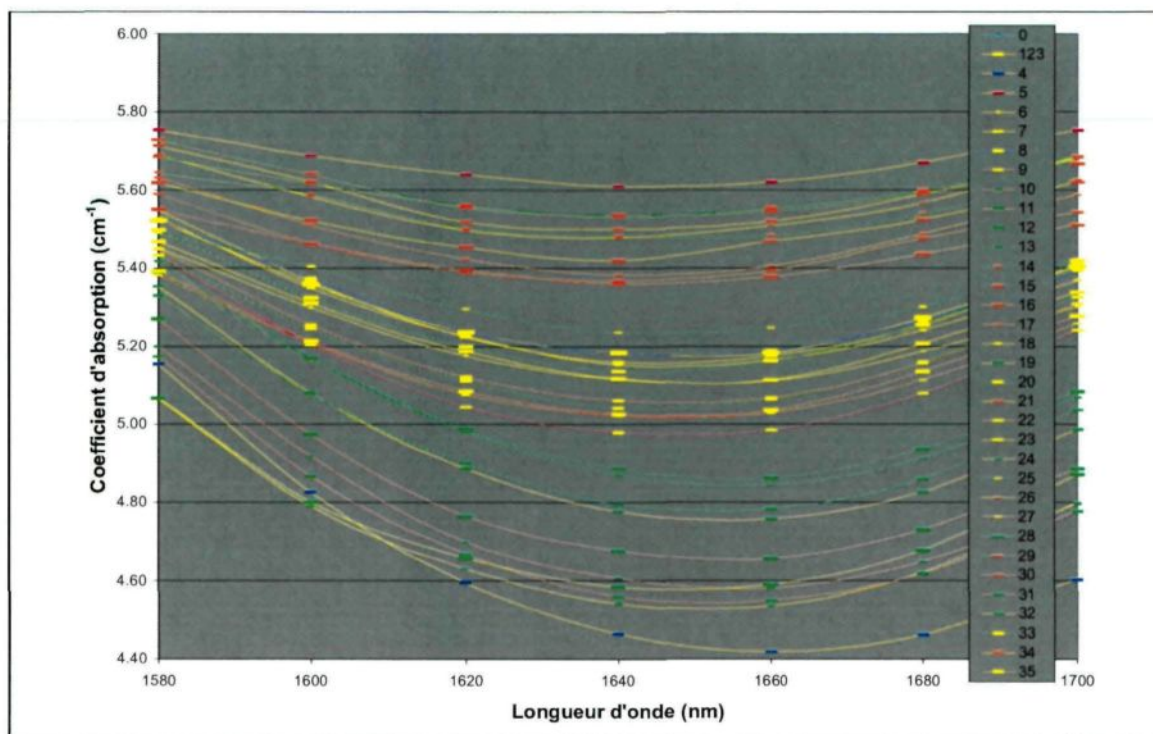
Graphique 4. Droite de régression linéaire permettant de lier la dérivée seconde de l'absorbance UV d'une liqueur inconnue à une concentration combinée.

5.2.3 L'ABSORBANCE DANS L'INFRAROUGE

Dans l'infrarouge, l'absorbance a été mesurée entre 1 580 nm et 1 700 nm à intervalles de 20 nm (Tableau 10). Le Graphique 5 montre un regroupement des courbes selon la couleur des points (concentration au caustique, selon le code établi). La moyenne des mesures a été utilisée pour établir une corrélation dominante pour le caustique, et une corrélation secondaire pour l'alumine.

Tableau 10. Valeurs d'absorbance dans l'infrarouge pour 35 liqueurs, et valeur moyenne.

Solution	1580	1600	1620	1640	1660	1680	1700	Moyenne
1	5,548	5,366	5,223	5,159	5,175	5,254	5,409	5,305
2	5,498	5,33	5,208	5,149	5,154	5,234	5,369	5,277
3	5,578	5,441	5,279	5,209	5,219	5,303	5,429	5,351
4	5,154	4,825	4,594	4,463	4,418	4,462	4,603	4,645
5	5,753	5,687	5,64	5,611	5,621	5,67	5,754	5,677
6	5,451	5,299	5,175	5,116	5,111	5,186	5,302	5,234
7	5,521	5,359	5,235	5,183	5,183	5,272	5,404	5,308
8	5,521	5,374	5,235	5,183	5,188	5,267	5,393	5,309
9	5,432	5,203	5,043	4,978	4,984	5,078	5,242	5,137
10	5,199	4,916	4,697	4,605	4,58	4,648	4,795	4,777
11	5,269	4,973	4,763	4,675	4,656	4,729	4,885	4,850
12	5,391	5,167	4,985	4,884	4,86	4,935	5,084	5,044
13	5,417	5,169	4,98	4,867	4,842	4,911	5,069	5,036
14	5,644	5,589	5,501	5,482	5,483	5,541	5,626	5,552
15	5,727	5,641	5,555	5,535	5,546	5,591	5,667	5,609
16	5,549	5,462	5,394	5,361	5,377	5,435	5,511	5,441
17	5,631	5,509	5,422	5,383	5,404	5,487	5,588	5,489
18	5,527	5,349	5,226	5,152	5,164	5,241	5,369	5,290
19	5,353	5,08	4,885	4,775	4,757	4,825	4,987	4,952
20	5,431	5,245	5,11	5,041	5,063	5,158	5,326	5,196
21	5,712	5,62	5,517	5,499	5,521	5,588	5,684	5,592
22	5,448	5,254	5,12	5,061	5,066	5,156	5,309	5,202
23	5,468	5,31	5,186	5,117	5,112	5,207	5,339	5,248
24	5,064	4,789	4,63	4,541	4,536	4,62	4,798	4,711
25	5,49	5,403	5,294	5,235	5,247	5,3	5,422	5,342
26	5,689	5,583	5,496	5,478	5,509	5,566	5,682	5,572
27	5,381	5,208	5,076	5,021	5,028	5,113	5,258	5,155
28	5,329	5,077	4,899	4,794	4,781	4,858	5,036	4,968
29	5,684	5,618	5,56	5,532	5,553	5,6	5,686	5,605
30	5,589	5,463	5,39	5,367	5,392	5,476	5,543	5,460
31	5,172	4,865	4,667	4,558	4,548	4,618	4,776	4,743
32	5,066	4,8	4,657	4,584	4,589	4,678	4,871	4,749
33	5,496	5,323	5,199	5,136	5,161	5,255	5,418	5,284
34	5,618	5,521	5,453	5,419	5,468	5,524	5,62	5,518
35	5,392	5,213	5,084	5,024	5,034	5,134	5,277	5,165



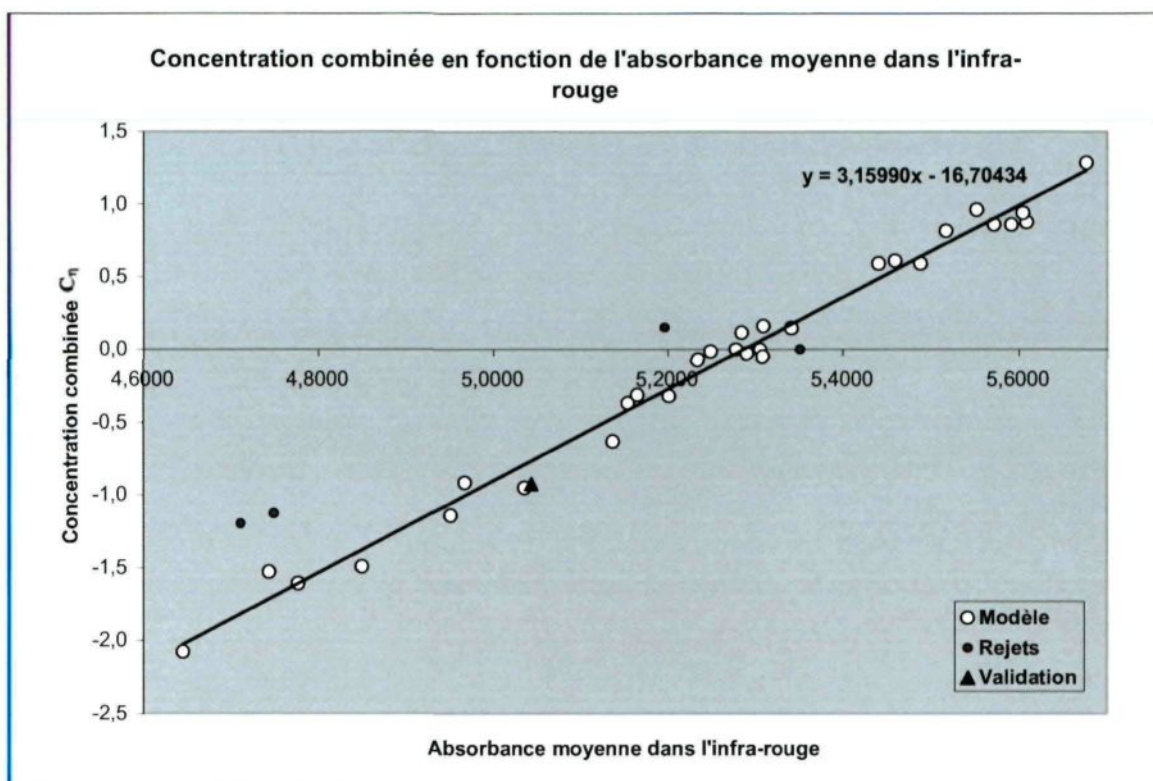
Graphique 5. Courbes de l'absorbance dans l'infrarouge pour les 35 liqueurs.

À partir des valeurs moyennes pour ces valeurs d'absorbance, pour les 35 liqueurs, une nouvelle équation de concentration combinée a pu être établie :

$$C_{\eta} = \begin{pmatrix} 1,00000x + 0,00686y - 0,23571z \\ -0,14008x^2 - 0,02090y^2 - 0,08331z^2 \\ -0,02848xy + 0,02151yz + 0,07043zx \end{pmatrix} \quad (35)$$

et la droite de régression linéaire donnée par le graphique associé (Graphique 6) est :

$$C_{\eta} = -0,00411 \cdot P_{\eta} - 1,62993 \quad (36)$$



Graphique 6. Droite de régression linéaire permettant de lier l'absorbance moyenne IR d'une liqueur inconnue à une concentration combinée.

5.2.4 L'INDICE DE RÉFRACTION MOYEN

L'indice de réfraction de chaque liqueur, a été mesuré à neuf longueurs d'onde différentes (Tableau 11). La moyenne de ces valeurs a été utilisée pour établir une nouvelle équation des concentrations combinées liée à l'indice de réfraction.

Une quatrième équation quadratique de concentration combinée a été obtenue, après optimisation des coefficients par ajustement sur une droite de régression (Graphique 7):

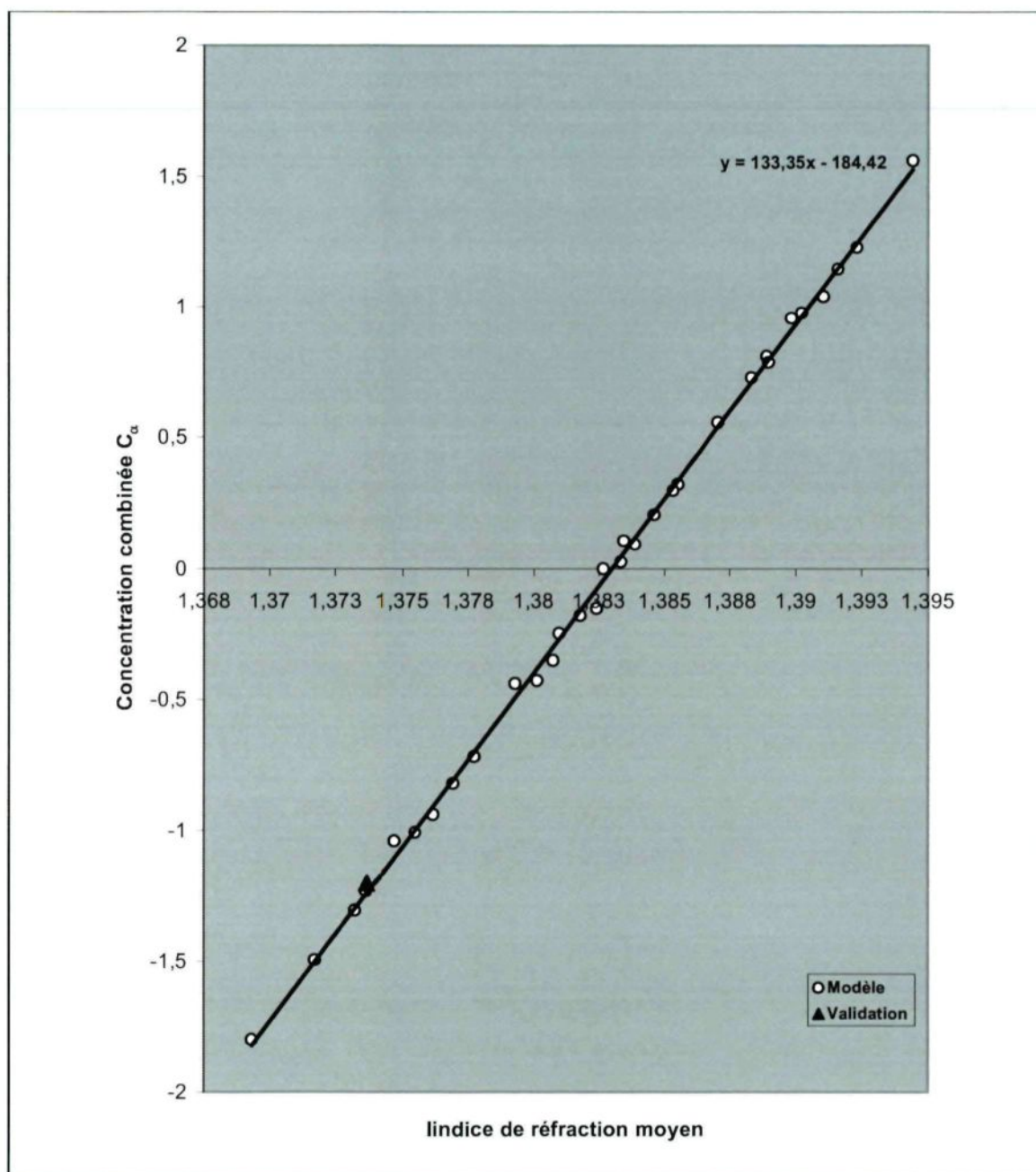
$$C_{\alpha} = \begin{pmatrix} 1,00000x + 0,13618y + 0,22580z \\ -0,04240x^2 - 0,04330y^2 - 0,02089z^2 \\ -0,00977xy - 0,00085yz - 0,01655zx \end{pmatrix} \quad (37)$$

L'équation de la droite de régression associée à ce prédicteur est :

$$C_{\alpha} = 133,35 \cdot P_{\alpha} - 184,42 \quad (38)$$

Tableau 11. Indices de réfraction et valeurs moyennes pour 35 solutions, à 9 longueurs d'onde différentes de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Solution	365 nm	400 nm	435 nm	486 nm	589.3 nm	656 nm	800 nm	978 nm	1084 nm	n moyen
1	1,39676	1,39210	1,38836	1,38461	1,37972	1,37755	1,37419	1,37102	1,36907	1,38149
2	1,39795	1,39325	1,38963	1,38591	1,38095	1,37870	1,37536	1,37221	1,37016	1,38268
3	1,39743	1,39264	1,38913	1,38535	1,38033	1,37820	1,37466	1,37158	1,36947	1,38209
4	1,38362	1,37914	1,37596	1,37229	1,36773	1,36565	1,36256	1,35946	1,35758	1,36933
5	1,41060	1,40568	1,40188	1,39778	1,39258	1,39031	1,38663	1,38330	1,38123	1,39444
6	1,39588	1,39131	1,38783	1,38392	1,37902	1,37680	1,37352	1,37027	1,36828	1,38076
7	1,39897	1,39410	1,39054	1,38667	1,38162	1,37940	1,37610	1,37287	1,37089	1,38346
8	1,39463	1,38996	1,38629	1,38248	1,37754	1,37539	1,37196	1,36872	1,36680	1,37931
9	1,40082	1,39607	1,39256	1,38874	1,38375	1,38151	1,37820	1,37487	1,37307	1,38551
10	1,39024	1,38572	1,38229	1,37859	1,37370	1,37167	1,36847	1,36535	1,36338	1,37549
11	1,39248	1,38793	1,38451	1,38082	1,37606	1,37387	1,37068	1,36760	1,36577	1,37774
12	1,38853	1,38383	1,38052	1,37684	1,37193	1,36989	1,36656	1,36351	1,36171	1,37370
13	1,38637	1,38190	1,37858	1,37479	1,37001	1,36800	1,36460	1,36164	1,35965	1,37173
14	1,40289	1,39809	1,39430	1,39020	1,38526	1,38302	1,37937	1,37621	1,37422	1,38706
15	1,40481	1,39988	1,39629	1,39220	1,38708	1,38483	1,38112	1,37806	1,37597	1,38892
16	1,40843	1,40353	1,39979	1,39563	1,39044	1,38811	1,38449	1,38132	1,37931	1,39234
17	1,40601	1,40118	1,39739	1,39353	1,38841	1,38620	1,38263	1,37938	1,37741	1,39024
18	1,39725	1,39249	1,38885	1,38498	1,38004	1,37788	1,37428	1,37116	1,36918	1,38179
19	1,38950	1,38495	1,38149	1,37775	1,37304	1,37092	1,36763	1,36455	1,36251	1,37470
20	1,39638	1,39159	1,38802	1,38415	1,37915	1,37706	1,37366	1,37043	1,36842	1,38099
21	1,40576	1,40072	1,39709	1,39315	1,38802	1,38582	1,38224	1,37893	1,37694	1,38985
22	1,39986	1,39515	1,39166	1,38785	1,38281	1,38069	1,37719	1,37412	1,37213	1,38461
23	1,39933	1,39451	1,39095	1,38708	1,38204	1,37993	1,37646	1,37325	1,37132	1,38388
24	1,38840	1,38380	1,38045	1,37673	1,37190	1,36989	1,36658	1,36353	1,36170	1,37366
25	1,39544	1,39073	1,38710	1,38337	1,37840	1,37617	1,37285	1,36957	1,36758	1,38013
26	1,40483	1,39983	1,39628	1,39221	1,38710	1,38489	1,38143	1,37812	1,37611	1,38898
27	1,39857	1,39390	1,39045	1,38648	1,38147	1,37932	1,37605	1,37291	1,37088	1,38334
28	1,38808	1,38355	1,38006	1,37640	1,37147	1,36947	1,36620	1,36310	1,36107	1,37327
29	1,40426	1,39934	1,39559	1,39171	1,38642	1,38416	1,38081	1,37736	1,37533	1,38833
30	1,40766	1,40249	1,39893	1,39483	1,38967	1,38747	1,38400	1,38067	1,37873	1,39161
31	1,39178	1,38713	1,38375	1,38001	1,37527	1,37315	1,36986	1,36673	1,36481	1,37694
32	1,39105	1,38637	1,38298	1,37926	1,37441	1,37239	1,36911	1,36599	1,36407	1,37618
33	1,39784	1,39302	1,38940	1,38573	1,38071	1,37848	1,37502	1,37174	1,36981	1,38242
34	1,40700	1,40197	1,39846	1,39434	1,38922	1,38696	1,38345	1,38010	1,37810	1,39107
35	1,40075	1,39595	1,39239	1,38854	1,38355	1,38128	1,37792	1,37476	1,37276	1,38532



Graphique 7. Droite de régression linéaire permettant de lier l'indice de réfraction moyen d'une liqueur inconnue à une valeur de concentration combinée associée à ce prédicteur.

5.2.5 LA DISPERSION LINÉARISÉE

L'indice de réfraction s'est avéré contenir un prédicteur supplémentaire, primordial pour évaluer la concentration en carbonate. Désigné par « dispersion linéarisée », il est obtenu par un calcul impliquant toutes les mesures d'indice de réfraction aux 9 longueurs d'onde investiguées. Plus précisément :

$$P_{\beta} = (n_{UV} - n_{IR})^4 \cdot (n_{vis} - 1)^{1/3} \quad (39)$$

où n_{UV} et n_{IR} sont les indices de réfraction aux extrémité du spectre étudié, et n_{vis} la moyenne des 9 valeurs d'indice mesurées.

Pour les 35 liqueurs, les valeurs de ce prédicteur sont données au Tableau 12 et permettent, à partir des concentrations normalisées, d'obtenir la cinquième équation quadratique du modèle :

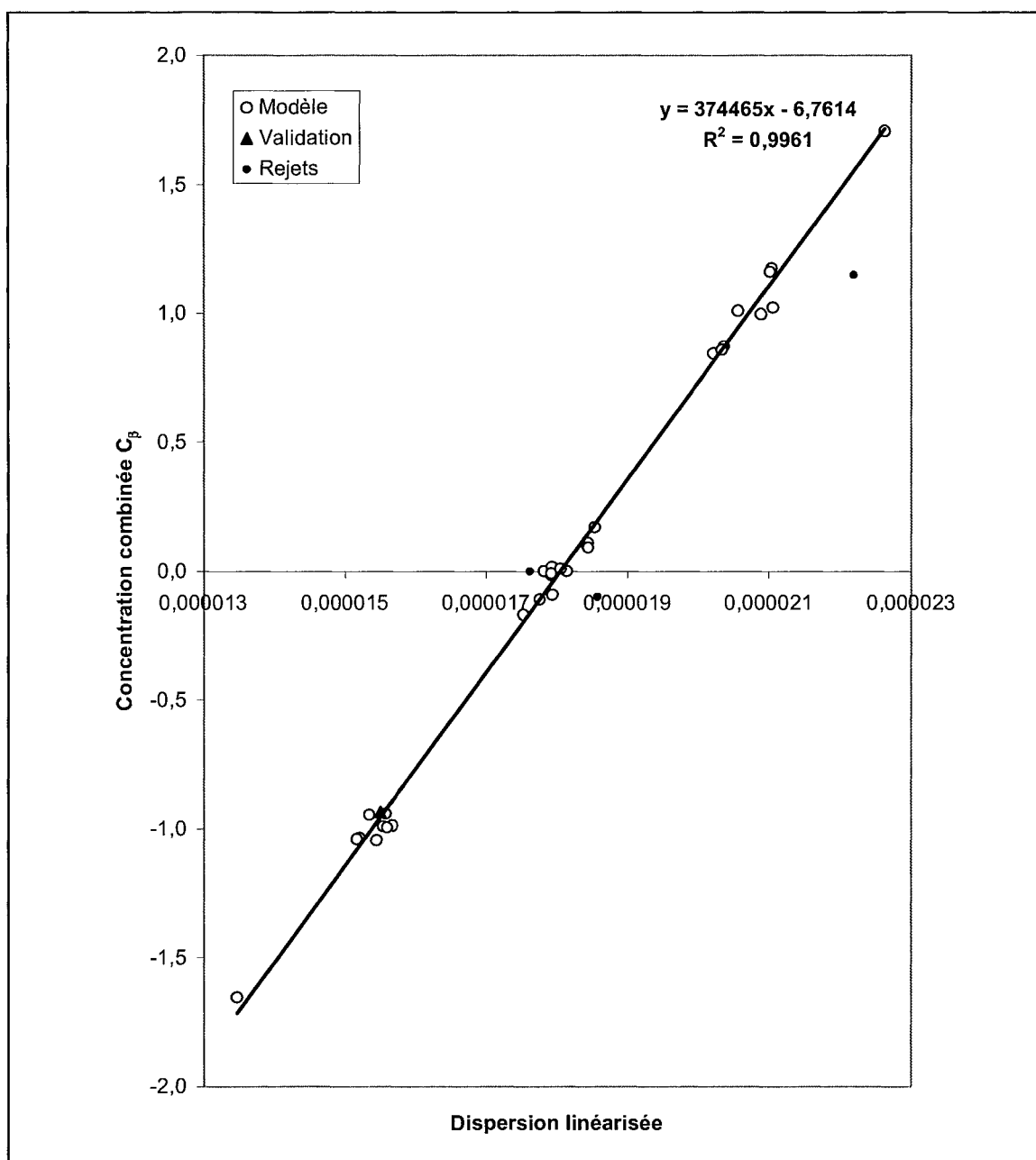
$$C_{\beta} = \begin{pmatrix} 1,00000x + 0,10074y - 0,00895z \\ + 0,00918x^2 + 0y^2 + 0z^2 \\ + 0,05074xy + 0yz - 0,00458zx \end{pmatrix} \quad (40)$$

Ces valeurs permettent de tracer une droite de régression (Graphique 8) et d'obtenir la cinquième relation entre prédicteur et concentration normalisée :

$$C_{\beta} = 374465 \cdot P_{\beta} - 6,7614 \quad (41)$$

Tableau 12. Valeurs de dispersion linéarisée des 35 liqueurs Bayer synthétiques.

Solution	Dispersion linéarisée
1	1,76E-05
2	1,78E-05
3	1,81E-05
4	1,35E-05
5	2,26E-05
6	1,75E-05
7	1,85E-05
8	1,79E-05
9	1,79E-05
10	1,54E-05
11	1,53E-05
12	1,55E-05
13	1,52E-05
14	2,04E-05
15	2,10E-05
16	2,22E-05
17	2,02E-05
18	1,86E-05
19	1,55E-05
20	1,81E-05
21	2,06E-05
22	1,79E-05
23	1,84E-05
24	1,52E-05
25	1,79E-05
26	2,03E-05
27	1,78E-05
28	1,57E-05
29	2,11E-05
30	2,09E-05
31	1,56E-05
32	1,56E-05
33	1,84E-05
34	2,10E-05
35	1,84E-05



Graphique 8. Droite de régression linéaire permettant de lier la dispersion linéarisée d'une liqueur inconnue à une valeur de concentration combinée associée à ce prédicteur.

5.3 LA VALIDATION DU MODÈLE

À partir des équations quadratiques obtenues et de la méthode de résolution décrite dans la section méthodologie, le modèle a été inversé pour retrouver la composition de plusieurs solutions du modèle. Sur les graphiques 3 à 8, la liqueur 12, identifiée par un triangle noir, a été omise du modèle pour servir de test de validation. Dans le but d'obtenir plus de liqueurs de validation, le modèle a été refait en soustrayant cette fois les liqueurs 4, 9 et 12. Cinq autres liqueurs ont été écartées du processus parce que, pour certains prédicteurs, elles donnaient des valeurs complètement erratiques, soit dû à des erreurs de mesure, soit dû à des substances de départ hors normes. Elles sont étiquetées comme "rejets" sur les graphiques 3 à 8. Les 6 tableaux qui suivent comparent les valeurs cibles et les valeurs calculées par le modèle pour les trois concentrations respectives en caustique, carbonate et alumine. Pour trois de ces tableaux (13,15 et 17), un échantillon de 12 liqueurs parmi les 27 ayant servi au modèle constitue le test d'autoconsistance. Elles donnent un aperçu de l'erreur statistique inhérente au modèle. Pour les trois autres tableaux (14,16 et 18), les liqueurs de validation constituent le test de performance.

Tableau 13. Concentrations en caustique calculées par inversion du modèle quadratique pour un échantillon de 12 liqueurs ayant servi à constituer le modèle.

TEST D'AUTOCONSISTANCE DU MODÈLE						
X : Concentration en caustique						
Liqueur	Concentration normalisée			Concentration (mol/l)		
	Cible	Calculée	Écart (%)	Cible	Calculée	Écart (%)
3	0	0,026	2,6	4,38	4,40	0,7
13	-1	-0,908	9,2	3,26	3,36	3,1
14	1	0,978	-2,2	5,49	5,47	-0,4
17	1	0,998	-0,2	5,49	5,49	0,0
20	0	0,025	2,5	4,38	4,40	0,6
21	1	0,897	-10,3	5,49	5,38	-2,1
23	0	0,156	15,6	4,38	4,55	4,0
26	1	0,974	-2,6	5,49	5,46	-0,5
27	0	-0,051	-5,1	4,38	4,32	-1,3
32	-1	-0,992	0,8	3,26	3,27	0,3
34	1	1,060	6,0	5,49	5,56	1,2
35	0	0,093	9,3	4,38	4,48	2,4
Moyenne	0,250	0,271	2,1	4,65	4,68	0,7
Erreur type			6,7			1,6

Tableau 14. Concentrations en caustique calculées par inversion du modèle quadratique pour les trois liqueurs de validation.

TEST D'AUTOCONSISTANCE DU MODÈLE						
X : Concentration en caustique						
Liqueur	Concentration normalisée			Concentration (mol/l)		
	Cible	Calculée	Écart (%)	Cible	Calculée	Écart (%)
4	-1,68	-1,706	-2,6	2,5	2,47	-1,2
9	0	-0,054	-5,4	4,38	4,31	-1,4
12	-1	-1,017	-1,7	3,26	3,24	-0,6
Moyenne	-0,893	-0,926	-3,2	3,379	3,343	-1,0
Erreur type			1,7			0,5

Tableau 15. Concentration en carbonate calculées par inversion du modèle quadratique pour un échantillon de 12 liqueurs ayant servi à constituer le modèle.

TEST D'AUTOCONSISTANCE DU MODÈLE						
Y : Concentration en carbonate						
Liqueur	Concentration normalisée			Concentration (mol/l)		
	Cible	Calculée	Écart (%)	Cible	Calculée	Écart (%)
3	0	0,040	4,0	0,368	0,372	1,0
13	-1	-1,400	-40,0	0,278	0,242	-12,9
14	-1	-0,670	33,0	0,278	0,308	10,7
17	-1	-0,630	37,0	0,278	0,311	12,0
20	0	0,086	8,6	0,368	0,376	2,1
21	0	0,300	30,0	0,368	0,395	7,3
23	1	0,740	-26,0	0,458	0,435	-5,1
26	-1	-0,895	10,5	0,278	0,287	3,4
27	-1	-0,947	5,3	0,278	0,283	1,7
32	1	0,958	-4,2	0,458	0,454	-0,8
34	1	1,380	38,0	0,458	0,492	7,5
35	1	0,530	-47,0	0,458	0,416	-9,2
Moyenne	-0,083	-0,042	4,1	0,361	0,364	1,5
Erreur type			29,3			7,3

Tableau 16. Concentrations en carbonate calculées par inversion du modèle quadratique pour les trois liqueurs de validation.

TEST D'AUTOCONSISTANCE DU MODÈLE						
Y : Concentration en carbonate						
Liqueur	Concentration normalisée			Concentration (mol/l)		
	Cible	Calculée	Écart (%)	Cible	Calculée	Écart (%)
4	0	0,430	43,0	0,368	0,407	10,5
9	0	0,100	10,0	0,368	0,377	2,4
12	1	0,973	-2,7	0,458	0,456	-0,5
Moyenne	0,333	0,501	16,8	0,398	0,413	4,1
Erreur type			23,3			5,3

Tableau 17. Concentrations en alumine calculées par inversion du modèle quadratique pour un échantillon de 12 liqueurs ayant servi à constituer le modèle.

TEST D'AUTOCONSISTANCE DU MODÈLE						
Z : Concentration en alumine						
Liquueur	Concentration normalisée			Concentration (mol/l)		
	Cible	Calculée	Écart (%)	Cible	Calculée	Écart (%)
3	0	0,016	0,016	0,449	0,453	1,0
13	-1	-1,028	-0,028	0,182	0,174	-4,1
14	-1	-0,974	0,026	0,182	0,189	3,8
17	1	0,955	-0,045	0,716	0,704	-1,7
20	-1	-1,034	-0,034	0,182	0,173	-5,0
21	0	0,074	0,074	0,449	0,469	4,4
23	0	-0,018	-0,018	0,449	0,444	-1,1
26	0	-0,064	-0,064	0,449	0,432	-3,8
27	1	0,933	-0,067	0,716	0,698	-2,5
32	0	0,016	0,016	0,449	0,453	1,0
34	0	-0,100	-0,100	0,449	0,422	-5,9
35	1	0,850	-0,150	0,716	0,676	-5,6
Moyenne	0,000	-0,031	-0,031	0,449	0,440	-1,6
Erreur type			5,6			3,4

Tableau 18. Concentrations en alumine calculées par inversion du modèle quadratique pour les trois liqueurs de validation.

TEST D'AUTOCONSISTANCE DU MODÈLE						
Z : Concentration en alumine						
Liquueur	Concentration normalisée			Concentration (mol/l)		
	Cible	Calculée	Écart (%)	Cible	Calculée	Écart (%)
4	0	0,020	2,0	0,449	0,454	1,190
9	1,68	1,700	2,0	0,897	0,903	0,595
12	-1	-1,072	-7,2	0,182	0,163	-10,574
Moyenne	0,227	0,216	-1,1	0,509	0,506	-2,930
Erreur type			4,7			2,4

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Le présent travail de recherche avait comme objectif premier de développer une méthode et un appareillage permettant de mesurer les concentrations des trois constituants principaux de la liqueur Bayer, en exploitant le lien entre les propriétés optiques de la liqueur et des solutés qu'elle contient.

Parallèlement à l'objectif principal, certaines conditions étaient requises en vue de destiner le concept développé à une utilisation en usine :

- Le schéma de concept doit être compatible avec une sonde qui pourra être installée sur des conduites de liqueur Bayer en usine. Une configuration principalement linéaire a été conçue à cet effet;
- L'interaction lumière-liqueur doit se faire selon un principe insensible à l'entartrage qui sévit dans l'environnement de la liqueur Bayer.
- La méthode développée doit s'accompagner d'un algorithme automatisable qui permettrait de fournir les valeurs recherchées en temps réel sur la chaîne d'opération;
- La précision recherchée sur les valeurs de concentration est de l'ordre de 1 % ou moins, pour concurrencer les méthodes d'analyse utilisées jusqu'à maintenant;

Les résultats obtenus ont confirmé l'existence de corrélations évidentes entre les propriétés optiques de la liqueur Bayer et les concentrations étudiées. Le schéma de principe a pu être élaboré dans la configuration d'une sonde rectiligne immergée, où les rayons lumineux reviennent sur leurs pas après leur interaction avec la solution analysée.

La précision sur la détermination des concentrations des liqueurs de validation va de très bonne (0,5 %) pour la concentration en caustique, à passable (5,3 %) pour la concentration en carbonate. Les niveaux de précision de quelques pourcents pour le carbonate et l'alumine nécessiteraient un raffinement de la méthode avant de la déclarer parfaitement satisfaisante pour une application industrielle. Les avenues envisageables face à cette réalité sont de plusieurs ordres :

- Les solutions étudiées ont été réalisées à l'aide d'échantillons secs de caustique, aluminat et carbonate préparés à l'aide d'une balance précise au centième de gramme. Cependant, la manipulation des solutions, qui sont chauffées lors de leur préparation, exigeait parfois l'ajout d'eau, pour corriger des pertes de poids par évaporation. De plus, la pureté du NaOH en pastilles pouvait varier si ces pastilles avaient absorbé de l'humidité ambiante avant d'être pesées. Conséquence : des solutions supposées identiques présentaient des différences après analyse aussi importantes que certains écarts planifiés entre solutions différentes. Une procédure plus sécuritaire serait de procéder à des analyses chimiques sur chaque solution immédiatement avant et après son passage dans le montage optique. Cela ralentirait considérablement les séances de mesures et nécessiterait en pratique que les

analyses et les mesures soient faites dans le même local. On réaliserait alors des valeurs de concentrations s'écartant légèrement de celles visées selon le plan central composite rotatable, mais il en résulterait néanmoins un gain dans la précision obtenue.

- Le domaine de longueurs d'onde étudié n'est pas aussi étendu que la technologie actuelle le permet. Il a été limité par les appareils disponibles lors des travaux. Allant de 250 nm à 1 700 nm en absorption, il couvre seulement l'intervalle 365 à 1080 nanomètres en indice de réfraction, alors qu'il pourrait s'étendre également de 250 nm à 1 700 nm grâce aux technologies plus récentes. Des prédicteurs supplémentaires de dispersion dans l'ultraviolet constitueraient définitivement une amélioration de la méthode.
- L'inversion du modèle mathématique, étape finale du traitement des données, faisait intervenir, pour chaque prédicteur, la résolution d'un système d'équations du deuxième degré à trois inconnues, avec des termes comportant des carrés de variables et des produits croisés entre variables. La résolution d'un tel système est à la fois très complexe et ne converge pas nécessairement vers une solution unique ou parfaite. Il est envisageable que des travaux plus élaborés sur cet aspect puissent mener à des algorithmes convergeant plus systématiquement. Par surcroît, une meilleure surveillance lors de la préparation des solutions et la découverte éventuelle de meilleurs prédicteurs dans un domaine plus étendu ajouterait à la robustesse de la méthode.

Globalement, ces travaux ont été un succès, car ils ont démontré l'existence indéniable de corrélations très fortes entre les concentrations des trois principales espèces chimiques de la liqueur Bayer et diverses propriétés optiques. Rien ne le confirmait avant le début des travaux. Un projet pilote préalable (Verreault *et al.* [1]) montrait tout au plus un pâle reflet des relations qui se sont confirmées ici.

RÉFÉRENCES

- [1]. Verreault René, Verreault Maxime, Simard Guy, Leclerc André et Gagnon Michel.
Faisabilité de la détermination de la composition de la liqueur Bayer par réfractométrie spectrale. Rapport GRUSSL-04-04, UQAC, Saguenay (Québec), Canada. 29 octobre 2004.
- [2]. Perron, A., *Mesure de vitesse dans une solution électrolytique à force ionique élevée par une méthode électrochimique*, Université du Québec à Chicoutimi, 2003, 152 pages.
- [3]. Pearson, T.G., *The chemical background of the aluminium industry*, Royal Institute of Chemistry, Londres, 1955, 103 pages.
- [4]. K-Patents process instruments, *process refractometer PR-01-S* (brochure), 6 pages.
- [5]. Fulford G.D. *Summary of results from preliminary study of near-infrared (NIR) spectroscopy as a means for determining caustic soda concentrations of Bayer liquors*. Report presented to Dr. J. Doucet, ARDC, Jonquière (Québec), Canada. June 10, 1993. 31 p.
- [6]. Moss, Trevor Simpson, *Optical properties of semi-conductors*, Butterworths Scientific Publications, 1959. 279 p.
- [7]. Benson Harris, *Physique 3, Ondes, optique et physique moderne*, 3^e édition, Saint-Laurent, Qc., Éditions du Renouveau Pédagogique Inc., 2005, 456 p.

- [8]. Takeishi, R.T., Gusken, E., Meirelles, B.M., Raizer, K., de Souza, H.G.E., Suzuki, C.K., *Détermination of the concentration ratios of bioethanol-gasoline mixtures for flexfuel vehicles by optical fiber sensor*, Publication, Brésil, 8 pages.
- [9]. Weast R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 65^e éd., CRC Press, Boca Raton, Fl, 1984.
- [10]. Mason R.L., Gunst R.F. and Hess J.L., *Statistical designs and analysis of experiments: with applications to engineering and science*. J. Wiley, N.Y., 1989, 692 p.
- [11]. Gunst, R.F., Mason R.L., *Regression analysis and its application: a data-oriented approach*, . M. Dekker, N.Y., 1980, 402 p.

