

Transitions sol-gel de colloïdes anisotropes sous champs de cisaillement, pression et ondes ultrasonores, caractérisées par diffusion de rayons x aux petits angles *in-situ*

Y. JIN^a, N. HENGL^a, S. BAUP^a, F. PIGNON^{a*}, N. GONDREXON^a,
A. MAGNIN^a, M. SZTUCKI^b, T. NARAYANAN^b, L. MICHOT^c,
B. CABANE^d

^a Univ. Grenoble Alpes, CNRS, U.J.F. Grenoble I, INP, Laboratoire Rhéologie et Procédés, UMR 5520, F-38000 Grenoble, France,

email : pignon@ujf-grenoble.fr, auteur correspondant*

^b European Synchrotron Radiation Facility, BP220 38043 Grenoble Cedex 9, France,

email : narayan@esrf.fr

^c Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux. PECSA UMR 7195 - CNRS - UPMC – ESPCI, 4 place Jussieu, case courrier 51 75005 Paris Cedex 5, France,

email : Laurent.Michot@ensg.inpl-nancy.fr

^d Laboratoire PMMH, ESPCI, 10 Rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5, France,

email : bcabane@pmmh.espci.fr

Résumé :

L'objectif de ce travail est de caractériser aux échelles mésoscopiques, l'effet combiné des champs de pression, hydrodynamiques et ultrasonores sur les mécanismes de transition sol-gel de colloïdes anisotropes d'argiles lors de l'ultrafiltration tangentielle. Pour cela, des cellules de filtration ont été développées en intégrant une lame vibrante sollicitée à 20 kHz par un générateur ultrasonore. Ces cellules de filtration permettent l'observation in-situ aux échelles nanométriques par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). Différentes suspensions aqueuses d'argiles ont été étudiées : des argiles naturelles de montmorillonite Wyoming-Na et des argiles synthétiques de Laponite en présence ou non d'un peptisant le tetrasodium diphosphate ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Par ailleurs l'effet des ultrasons sur le comportement rhéologique de suspensions a aussi été étudié.

L'effet du pré-cisaillement induit par la pompe du circuit de filtration et l'effet des ultrasons, sur les contraintes de cisaillement des suspensions de Laponite ont été mises en évidence. Les deux sollicitations réduisent les niveaux de contrainte et l'effet est plus marqué sur les suspensions avec peptisant (à interaction répulsive dominante) que sur les suspensions sans peptisant (à interaction attractive dominante). Les évolutions temporelles de la structure et de la concentration en colloïdes en fonction de la distance à la membrane ont ainsi été caractérisées sous différentes conditions de filtration et de sollicitations ultrasonores. Deux mécanismes principaux ont été mis en évidence lors

de l'application des ultrasons : soit un mécanisme de fracturation ou d'intensification locale de l'écoulement lorsque les colloïdes forment un réseau dense très anisotrope (cas des suspensions de Montmorillonite et de Laponite sans peptisant), soit un mécanisme d'érosion des couches concentrées pour les colloïdes assemblés en structures ouvertes (cas des suspensions de Laponite avec peptisant).

Abstract :

The dynamical phase transition from fluid to gel state of colloidal particles submitted simultaneously to shear flow, pressure and ultrasound has been investigated during ultrafiltration process assisted by ultrasound (US). A novel "SAXS Cross-Flow US-coupled Filtration Cell" has been developed to monitor in-situ the colloidal organization and sol-gel transition of anisotropic clay dispersion near the membrane surface by in-situ time-resolved small-angle X-ray scattering (SAXS). Several aqueous colloidal clays have been studied: natural plate-like Na-Wyoming montmorillonite and synthetic disk-like Laponite clay in the presence or absence of an added peptizer, polyphosphate ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Furthermore the effect of ultrasound on the rheological behavior of the suspensions has been characterized.

Effects of pre-shearing and US treatment on stress levels of Laponite sample were revealed. It shows that both treatments reduce their stress levels and Laponite dispersions with peptizer (6%) are more susceptible to shearing force or ultrasonic force than those without peptizer. From the scattered intensities of colloidal particles, the volume fraction evolutions as a function of the distance from the membrane surface have been deduced for different filtration conditions and with or without ultrasound. Thanks to the in-situ structural characterization, the mechanism of US actions within the fouling layers is revealed as an additional force. US leads to different changes in the structural organization near the membrane surface: i) no layer disruption but with a localized particle agitation phenomenon (case of a denser network of particles pertaining to an anisotropic accumulation of particles – Montmorillonite and Laponite without tspp) ii) a progressive disruption of the fouling layer (case of an open structural organization of the Laponite with tspp).

Mots clefs : Suspensions, Colloïdes, Anisotrope, Transition Sol-Gel, Ultrafiltration, Ultrasons, SAXS.

1 Introduction

Lors des procédés de séparation membranaires, largement utilisés pour concentrer, purifier ou éliminer des solutés d'une solution, les colloïdes sont concentrés près des membranes. Il s'agit d'une technologie largement éprouvée dans certains domaines, tels que les industries agro-alimentaires, laitières, la purification des eaux ou le traitement d'eaux. Cette augmentation de concentration au voisinage des membranes peut conduire à deux phénomènes : la polarisation de concentration ou le colmatage. Les suspensions traitées initialement dans la phase sol sont amenées à se concentrer au-delà de la phase gel au voisinage des membranes ce qui réduit alors fortement le flux de perméation et la performance du procédé. Il est alors nécessaire de comprendre et maîtriser les phénomènes de structuration induits lors de cette concentration lorsque les colloïdes sont soumis simultanément à un champ de cisaillement et un champ de pression. Par ailleurs pour réduire ces phénomènes d'accumulation de matière et de concentration l'application simultanée d'ultrasons a été développée. Concernant l'étude des couches de polarisation et du colmatage, des travaux ont pu mettre en évidence la formation de ces couches mais sans jamais pouvoir accéder réellement à un profil de concentration.

Pignon et al. 2012 [1] ont pour la première fois mis en évidence des profils de concentration d'argile aux voisinages de membranes planes utilisées en ultrafiltration tangentielle. A l'aide de mesures de diffusion de rayons X aux petits angles, ils ont pu montrer que les niveaux de concentration atteints pouvaient être supérieurs à la concentration de transition sol/gel et que l'organisation de la matière était différente en fonction de la distance à la surface de la membrane. Lors de cette étude, une nouvelle cellule d'ultrafiltration tangentielle assistée par ultrasons a été développée, et l'évolution de la structure des couches concentrées et de la transition sol-gel lors de la filtration, avec et sans ultrasons, a été caractérisée par diffusion de rayon X aux petits angles (SAXS) [2-5].

2 Matériel et Méthodes

2.1 Suspensions colloïdales d'argiles anisotropes

Les dispersions d'argile Laponite XLG (Laporte Industrie) ont été préparées sous forte agitation dans l'eau distillée (10^{-3} M NaCl) à 20 °C. Un peptisant, le diphosphate de tétrasodium $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (tspp) est ajouté à ces dispersions à une concentration de 6 % du pourcentage massique d'argile sèche. Son effet sur la structure, le comportement rhéologique, et la pression osmotique des dispersions de Laponite, a été étudié préalablement (Martin et al. 2002, 2006 [6,7]). Une réduction des forces d'attraction entre les particules a été mise en évidence lors de l'ajout du peptisant, ce qui conduit à une transformation des propriétés d'écoulement d'un comportement de fluide à seuil à celui d'un fluide rhéofluidifiant sans seuil de contrainte. Lors de la filtration la suspension initiale filtrée appartient au domaine sol en dessous du seuil d'écoulement, à savoir une fraction volumique de 0.48 % pour les suspensions sans peptisant et une fraction volumique de 1 % pour les suspensions avec peptisant.

Les dispersions d'argile de Montmorillonite ont été préparées par stress osmotique et ensuite centrifugées à différentes vitesses afin d'obtenir des tailles de particules sur une gamme de longueur plus restreinte (Paineau et al. [8,9]). Les particules étudiées ont une extension latérale de 100 nm et une épaisseur de 1 nm. Les suspensions sont préparées à une force ionique de 10^{-5} M NaCl.

2.2 Mesures rhéométriques

Le comportement rhéologique des dispersions a été étudié avec un rhéomètre rotatif à contrainte imposé (ARG2, TA Instrument) avec un cône en acier inoxydable et une géométrie plane (diamètre de 49 mm et angle de $4^{\circ}21'$). Afin d'éviter les effets d'interface et de glissement, les surfaces du dispositif ont été recouvertes de papier de verre d'une rugosité de 200 μm . Trois échantillons ont été prélevés lors de l'ultrafiltration tangentielle, à différentes conditions opératoires et leur comportement rhéométrique a été déterminé immédiatement après prélèvement.

2.3 Cellule d'ultrafiltration tangentielle sous SAXS couplée aux ultrasons et Procédure de filtration

Une "cellule d'ultrafiltration tangentielle sous SAXS" a été préalablement développée pour accéder aux mesures *in-situ* des concentrations et de la structure des couches de colloïdes en fonction du temps, à différentes distances z de la surface membranaire [1]. Afin de combiner cette cellule avec un système ultrasonore, une fine lame de titane a été placée dans le canal d'alimentation, au-dessus de la membrane, à une distance de 8 mm. Cette lame est reliée à un générateur d'une fréquence de 20 kHz et

d'une amplitude $1,6 \mu\text{m}$ (SODEVA TDS, France). Le canal d'alimentation, d'une longueur de 100 mm dans la direction du débit tangentiel, possède une section de passage de $4 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ (largeur \times hauteur). Trois fenêtres d'observation séparées de 43 mm permettent de caractériser la structure en amont, au milieu et en aval du canal dans le sens d'alimentation. La cellule de filtration est positionnée sur un dispositif motorisé afin d'autoriser des déplacements verticaux et horizontaux très précis (Figure 1). Cela permet d'effectuer des mesures de concentration et de structure par SAXS aussi bien à différentes distances de la membrane (déplacement vertical à l'intérieur d'une même fenêtre d'observation) qu'à différentes positions de la cellule (déplacement horizontal pour cibler une des 3 fenêtres d'observation) [2-5].

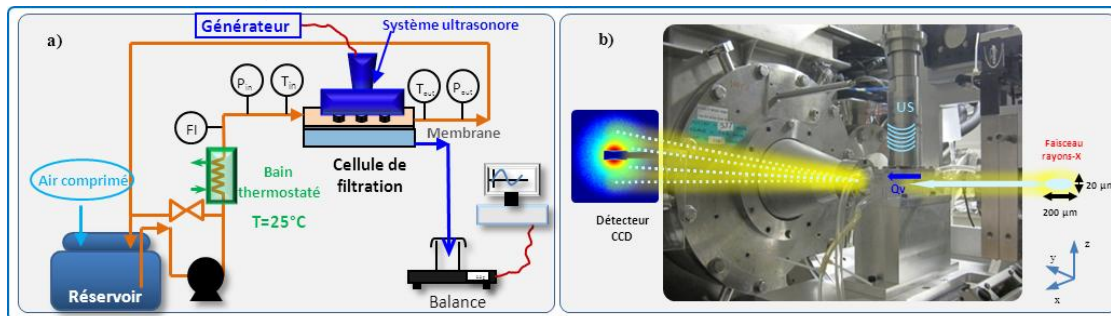


Figure 1. Installation expérimentale. a) Schéma de l'installation ; b) Montage de filtration sous SAXS

Lors des essais, la suspension d'alimentation est pompée (Mono pump LF series) depuis un récipient haute pression (Millipore) en direction de la cellule de filtration, et le débit tangentiel est mesuré en continu par un débitmètre magnétique (Optiflux 6300C, Krohne). La pression est appliquée par de l'air comprimé purifié, et est enregistrée en continu par 2 sondes de pression (FP 110 FGP Sensors&Instrument) à l'entrée et à la sortie de la cellule de filtration. La température est maintenue à 25°C par le biais d'un cryo-thermostat (Thermo &Scientific SC 150 A25, HAAKE) et est vérifiée en continu par 2 capteurs (YC-747D avec K thermocouples) disposés à l'entrée et à la sortie de la cellule de filtration. Le flux de perméat J_v ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) est enregistré via la mesure de la masse de perméat toute les 5 secondes, avec une précision de 0.001 g (Precisa 400M).

3 Résultats et Discussion

3.1 Effet des ultrasons sur les propriétés rhéologiques des dispersions de Laponite

Des dispersions de Laponite de fraction volumique 1% à 3 % ont été spécifiquement préparées pour l'étude et leurs propriétés d'écoulement après différents traitements (pré-cisaillement et traitement ultrasonore) ont été analysées. L'effet du pré-cisaillement et du traitement des US sur la contrainte seuil de l'échantillon de Laponite est mis en évidence (Fig. 2). Les deux traitements réduisent leurs niveaux de contrainte ainsi que le niveau de seuil de contrainte. La réduction est plus importante pour les suspensions de Laponite avec peptisant dont les contraintes seuil sont inférieures à celles sans peptisant. Ceci suggère que les dispersions de Laponite avec peptisant (6%) sont plus sensibles aux forces de cisaillement ou ultrasonores que celles sans peptisant, résultant de la réduction des forces attractives entre les particules. Cette différence dans le comportement aura quelques conséquences sur la transition sol-gel mise en évidence lors de l'accumulation de particules près de la surface de la membrane pendant le procédé d'ultrafiltration.

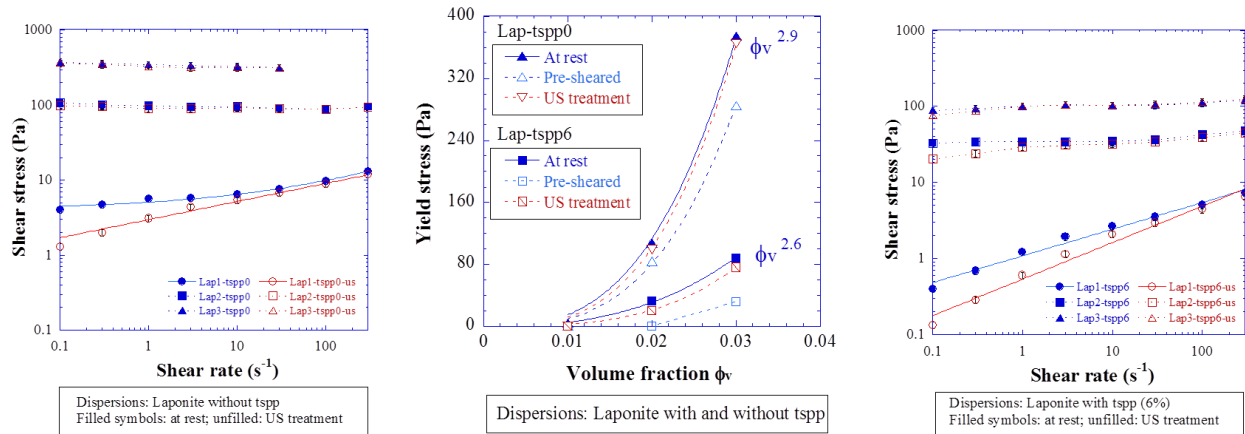


Figure 2. Effet du pré-cisaillement et des ultrasons sur le comportement rhéologique des suspensions de Laponite avec et sans peptisant (tspp). Lap1 tspp 6 signifie une suspension à une fraction volumique de 1 % et à une fraction massique de 6% en tspp.

3.2 Transitions sol-gels lors de l'ultrafiltration tangentielle révélées par SAXS

Un exemple de structuration lors de l'ultrafiltration de suspensions de Laponite est présenté en figure 3. Partant d'une suspension initialement dans la phase sol, les particules s'accumulent au voisinage de la membrane sous l'effet conjugué de la pression transmembranaire et de l'écoulement de cisaillement. Il est mis en évidence qu'au cours du temps de filtration la fraction volumique en particules augmente en fonction de la distance à la membrane, en passant progressivement du domaine de concentration de la phase sol au domaine de concentration de la phase gel. Ces observations mettent en évidence que lors de la transition sol-gel de suspension, les contraintes de cisaillement imposées par l'écoulement tangentiel ne sont plus suffisantes pour s'opposer aux contraintes internes et à la contrainte seuil du matériau, ce qui entraîne l'initiation de leur accumulation sur la membrane.

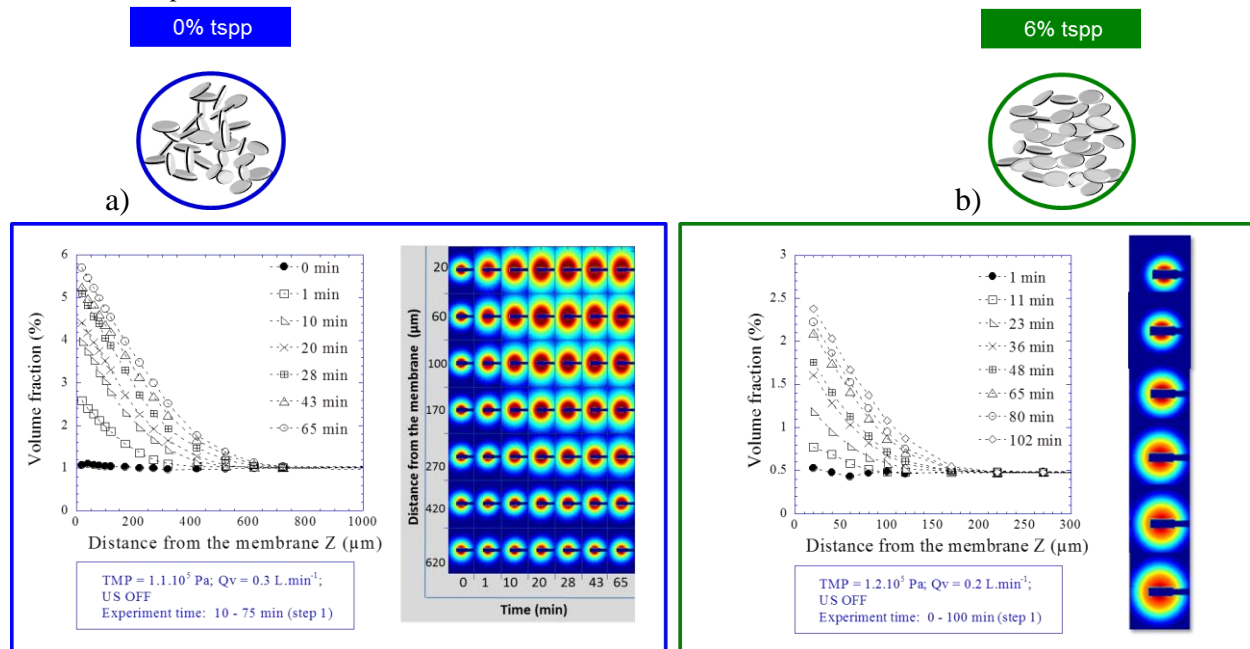


Figure 3. Profils de concentration et spectres de diffusion associés lors de l'ultrafiltration tangentielle de suspensions de Laponite sans peptisant a) et avec peptisant b).

Il est aussi mis en évidence que l'organisation structurale des particules n'est pas la même pour les dispersions à interactions répulsives dominantes (avec tspp) qui s'accumulent de manière isotrope près de la membrane, alors que les dispersions à interactions attractives dominantes (sans tspp), s'accumulent de manière anisotrope, avec une anisotropie croissante avec la fraction volumique et à des distances décroissantes de la membrane. Il est ainsi montré que les modifications des interactions entre les particules conduisent à des transitions de phase différentes (la fraction volumique de transition sol-gel est déplacée) liées à des organisations structurales modifiées par l'effet simultané du cisaillement et de la pression. Ainsi pour une même fraction volumique on peut atteindre une organisation en structure anisotrope dense sans tspp et une structure plus ouverte et isotrope avec tspp.

3.3 Effet des ultrasons sur la structure et la concentration lors de l'ultrafiltration tangentielle

Partant de l'état d'équilibre décrit dans le paragraphe précédent, pour lequel un équilibre de l'accumulation des particules sur la membrane est atteint (65 min sans tspp) et (102 min avec tspp) (figure 3) on s'est intéressé à l'effet des ultrasons sur l'organisation des particules près des membranes pour ces deux types de structures formées.

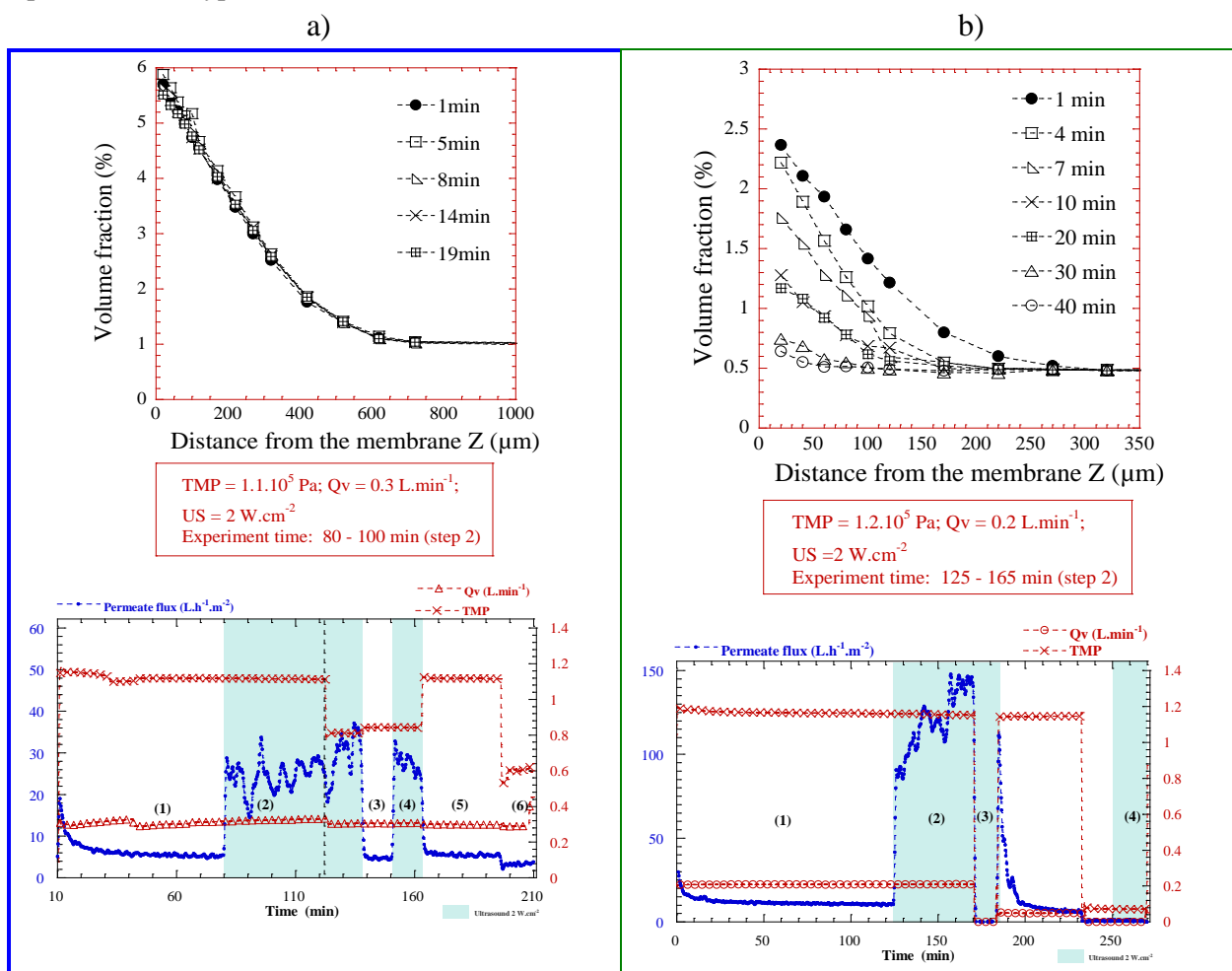


Figure 4. Effet des ultrasons sur les profils de concentration et flux de perméation associés lors de l'ultrafiltration tangentielle de suspensions de Laponite sans peptisant a) et avec peptisant b) pour des conditions de pression transmembranaires (TMP) débits tangentiels (Q_v) et puissance ultrasonore (US) fixées.

Sur la figure 4 est représentée l'évolution temporelle de la concentration déduite des spectres de SAXS, lors de l'application des ultrasons partant de l'état d'équilibre de la figure 3. Deux mécanismes ont ainsi été identifiés : soit un mécanisme de fracturation ou d'intensification locale de l'écoulement lorsque les colloïdes forment un réseau dense très anisotrope (cas des suspensions de Montmorillonite et de Laponite sans peptisant) figure 4a, soit un mécanisme d'érosion des couches concentrées pour les colloïdes assemblés en structures ouvertes (cas des suspensions de Laponite avec peptisant) figure 4b. Les flux de perméation mesurés simultanément montrent alors une augmentation des flux lors de l'application des ultrasons avec un facteur plus élevé lorsque les particules sont érodées près de la membrane (avec tspp) que lorsque les particules restent en structure dense et compacte (sans tspp).

Références

- [1] F. Pignon, M. Abyan, C. David, A. Magnin, M. Sztucki, In Situ Characterization by SAXS of Concentration Polarization Layers during Cross-Flow Ultrafiltration of Laponite Dispersions, *Langmuir*. 28 (2012) 1083–1094.
- [2] Y. Jin, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, N. Gondrexon, A. Magnin, et al., Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ SAXS, *J. Membr. Sci.* 453 (2014) 624–635.
- [3] Y. Jin, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, N. Gondrexon, M. Sztucki, et al., Effects of ultrasound on cross-flow ultrafiltration of skim milk: Characterization from macro-scale to nano-scale, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 205–218.
- [4] Y. Jin, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, N. Gondrexon, M. Sztucki, et al., Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions: characterization at multi-scales, *Carbohydr. Polym.* 124 (2015) 66-76.
- [5] N. Gondrexon, L. Cheze, Y. Jin, M. Legay, Q. Tissot, N. Hengl, et al., Intensification of heat and mass transfer by ultrasound: Application to heat exchangers and membrane separation processes, *Ultrason. Sonochem.* 25 (2015) 40-50.
- [6] Martin, C, Pignon, F, Piau, J., Magnin, A, Lindner, P, Cabane, B, 2002. Dissociation of thixotropic clay gels. *Phys. Rev. E* 66, 021401.
- [7] Martin, Céline, Pignon, Frédéric, Magnin, Albert, Meireles, M., Lelièvre, V., Lindner, Peter, Cabane, Bernard, 2006. Osmotic Compression and Expansion of Highly Ordered Clay Dispersions. *Langmuir* 22, 4065–4075.
- [8] E. Paineau, L.J. Michot, I. Bihannic, C. Baravian, Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 2. Rheological Characterization, *Langmuir*. 27 (2011) 7806–7819.
- [9] E. Paineau, I. Bihannic, C. Baravian, A.-M. Philippe, P. Davidson, P. Levitz, et al., Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions, *Langmuir*. 27 (2011) 5562–5573.