



HAL
open science

Conditions hydrodynamiques et organisation structurale dans le dépôt formé lors de l'ultrafiltration tangentielle : application à la bioraffinerie

Candice Rey

► To cite this version:

Candice Rey. Conditions hydrodynamiques et organisation structurale dans le dépôt formé lors de l'ultrafiltration tangentielle : application à la bioraffinerie. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI124 . tel-01820653

HAL Id: tel-01820653

<https://theses.hal.science/tel-01820653>

Submitted on 22 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, Energétique, Procédés**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Candice REY

Thèse dirigée par **Frédéric PIGNON**, Directeur de recherches, et
codirigée par **Alain DUFRESNE**, Professeur,

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés**
dans **l'École Doctorale I-MEP²**

Conditions hydrodynamiques et organisation structurale dans le dépôt formé lors de l'ultrafiltration tangentielle : application à la bioraffinerie.

Thèse soutenue publiquement le « **19 décembre 2017** »,
devant le jury composé de :

Mr Christian CARROT

Professeur, Lab. IMP, St Etienne, (Président)

Mme Geneviève GESAN-GUIZIOU

DR, Laboratoire STLO, Rennes (Rapporteur)

Mr Patrice BACCHIN

Professeur, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse (Rapporteur)

Mr Erwan PAINEAU

CR-CNRS, Lab. de Physique des Solides, Orsay (Examineur)

Mr Frédéric PIGNON

DR-CNRS, Lab. Rhéologie et Procédés, Grenoble (directeur de thèse)

Mr Alain DUFRESNE

Professeur, Lab. LGP2, Grenoble (co-directeur de thèse)

Mr Nicolas HENGL

MCF, Lab. Rhéologie et Procédés, Grenoble (co-encadrant)

Mr Stéphane BAUP

MCF, Lab. Rhéologie et Procédés, Grenoble (co-encadrant)



*A mes parents,
à mon frère.*

Résumé

Les procédés de séparation membranaire, utilisés couramment dans de nombreux domaines industriels, comme l'agro-alimentaire, le traitement des eaux ou les biotechnologies, sont de plus en plus mis en œuvre dans le domaine des bioraffineries. L'ultrafiltration tangentielle, par exemple, montre un fort potentiel dans l'étape de séparation des matières premières comme les nanocristaux de cellulose pour les transformer en biomasse. Cependant, l'augmentation de la concentration en particules à la surface de la membrane limite ce procédé, entraînant la formation des phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage, réduisant les performances de filtration. Ces travaux de thèse ont pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes de formation de ces phénomènes. Deux méthodes de caractérisation couvrant les échelles nanométriques à micrométriques ont été mises au point, grâce au développement de cellules de filtration couplant l'ultrafiltration à la diffusion de rayons X aux petits angles d'une part, et à la micro-vélocimétrie par images de particules d'autre part. Ces mesures effectuées *in-situ* lors de la filtration tangentielle de suspensions de nanocristaux de cellulose et d'argile de Laponite, ont permis de caractériser l'organisation structurale et le champ hydrodynamique au sein des couches de polarisation. La corrélation de ces résultats avec les lois de comportement rhéologique des suspensions ont permis d'accéder pour la première fois aux champs de contraintes dans les couches de polarisation de concentration et de colmatage lors du procédé.

Mots clé : ultrafiltration, SAXS, PIV, champs de vitesse, contrainte, bioraffinerie, colloïdes, cellulose, Laponite, colmatage.

Abstract

Membrane separation processes commonly used in several industrial applications, like bio and agro industries, waste water and clean water treatments, are more and more exploited in biorefinery. As an example, cross-flow ultrafiltration process shows a high potential in separation protocol of raw feed components like cellulose nanocrystals to produce biomass. This process is limited by the increase of particles concentration at the membrane surface, which conducts to phenomena named concentration polarization and fouling, which decrease the filtration performance. The PhD work objective is to bring a better understanding of the mechanisms involved in the formation of these phenomena. Two characterization methods covering length scales from nanometer to micrometer have been developed thanks to new designed tangential ultrafiltration cells allowing to link the ultrafiltration process to small angle X rays scattering and to micro particle image velocimetry. These measurement performed *in-situ* during ultrafiltration of nanocrystal celluloses and Laponite clay suspensions have allowed characterizing the structural organization and the velocity field within the concentration polarization layers. The correlation of these results with the rheological behavior properties of the suspensions, have permitted to access for the first time to the stress field within the concentration polarization and fouling layer during the tangential ultrafiltration process.

Key words: ultrafiltration, SAXS, PIV, velocity field, shear stress, biorefinery, colloidal particles, cellulose, Laponite, fouling.

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire Rhéologie et Procédés de Grenoble. Pendant ces 3 ans, de nombreuses personnes ont contribué à l'aboutissement et au bon déroulement de mon travail de thèse. Je tiens donc, non sans une certaine émotion, à les remercier à travers ces mots, qui ne reflèteront jamais assez toute ma gratitude.

J'adresse premièrement de sincères remerciements à mes directeurs et encadrants, M. Frédéric Pignon, M. Nicolas Hengl, M. Stéphane Baup et M. Alain Dufresne, pour m'avoir confié ce projet, et pour toute la richesse scientifique qu'ils m'ont apporté au cours de ces années. Je les remercie pour leurs implications et la passion scientifique dont ils regorgent, ainsi que leur sympathie, la disponibilité, la patience dont ils ont fait preuve, le courage et la détermination qu'ils ont su me donner. C'est un plaisir de travailler avec vous, et toujours dans une bonne ambiance. Après ces 3 années où je me suis vue grandir à vos côtés, je vous considère comme un morceau de famille. Vous m'avez apporté énormément de choses, que ce soit scientifiquement, ou humainement, je vous en suis très reconnaissante !

Je remercie Mme Nadia El Kissi, directrice du laboratoire, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein de son unité, à l'intérieur de laquelle j'ai évolué. Je la remercie également pour l'attention et le soutien qu'elle m'a porté au cours de ma thèse.

Je tiens à remercier sincèrement tous les membres de mon jury de me faire l'honneur de leurs présences et de l'intérêt qu'ils portent à mes travaux. J'exprime ma sincère gratitude envers Mme Geneviève Gésan-Guiziou et M. Patrice Bacchin d'avoir accepté de m'apporter leurs expertises à travers le travail de rapporteur. Je remercie également profondément M. Christian Carrot d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et M. Erwan Paineau d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Ma thèse s'est déroulée de la meilleure façon possible en partie grâce à « la fine équipe ». J'ai donc de chaleureuses pensées pour Mme Hélène Galliard (tes supers astuces et ta bonne humeur), M. Mohamed Karrouch (les discussions, le calme que tu rayannes, la vision de la vie que tu m'as apportée), M. Frédéric Hugenell « the pathhh » (tous les moments importants partagés ensemble, la chaleur que tu m'as apportées, les SOB, toi-même tu sais), M. Didier Blésès (ton aide, tes blagues et le moon walk !), et M. Eric Faivre (cette douceur que tu apportes, ta bienveillance, presque paternelle, et l'amélioration de mon répertoire d'injures !). Je vous remercie tous pour votre extrême sympathie, votre bonne humeur permanente tout au long de ma thèse, et toutes les discussions que nous avons pu avoir, qu'elles aient été scientifiques, au sujet de ruches, ou à base de réplique du film « Les

valseuses » (promis, je vais rattraper mon retard !). Merci pour le temps que vous m'avez toujours accordé. J'aimerais également vous remercier sincèrement pour le soutien d'enfer, la force et l'énergie que vous m'avez apportés lorsque j'en ai eu besoin, vos paroles et sourires me resteront en mémoire. Je vous dois l'excellent moral que j'ai eu au cours de cette aventure.

Je tiens à remercier Mme Sylvie Garofalo, Mme Louise Infuso et M. François Bergerot pour leur sympathie et leur bonne humeur à toute épreuve ! Merci pour toute votre aide, et toute l'énergie que vous dépensez pour nous aider dans nos tâches administratives, même lorsqu'on ne s'y prend pas toujours très en avance... (mea culpa !)

Je tiens à remercier profondément Mme Henda Djeridi et M. Jean-Jacques Lasserre pour leur aide précieuse d'experts, leurs conseils et leur soutien tout au long de ma thèse. Merci pour tout, je vous suis très reconnaissante ! Dans la même lignée, je remercie sincèrement M. François Bonnel pour ses conseils et le courage, le regard nouveau, qu'il me donne à chaque discussion.

Si ma thèse s'est déroulée dans de bonnes conditions, c'est également grâce à Mme Anne-Cécile Philippe, Mme Céline Castellani, Mme Fleur Devillat, Mme Isabelle Gabelle Flandin et M. Hervé Curé. Merci à vous pour votre disponibilité, le calme et le soutien que vous m'avez apporté, ainsi que vos sourires qui m'ont donné beaucoup de force. Merci pour tout.

Je ne peux écrire ces remerciements sans penser à mes ami(e)s et collègues rencontré(e)s au laboratoire. Je pense aux « anciens » (et ouais !) qui étaient là lors de mes débuts : Monica (« ma poule », la chère amie que tu es, ta joie de vivre), Alexis (« Gégé », tous ces bons moments, l'ami sincère), Yao (« wo ai Jin », tes conseils, ton amitié, et ce grain de folie), Nori et Keiko (votre chaleur, votre amitié sincère), Ouattara (mon fidèle compère, ma petite poule, à ton tour !), Chourouk (Aziziti, l'amour que tu m'as porté, ton sourire, et ton couscous que je n'oublierai jamais !), Erin (thank you for every good moments B. !), Fiacre (« Mr Popo », le sourire et que tu m'as donné), Nabil (« Roya », la force que tu as, et les cours d'arabe de couloir !), Khawla (toutes tes attentions). Je pense également à vous, William, Ayoub, David, Louis et Hugues (l'équipe de choc, les moments sincères passés avec vous, la détente au bureau et en dehors, *bras*), Erwan (tes encouragements, tes conseils touristiques ou scientifiques, ta bonne humeur), Gary (toute ton aide, les rigolades), Essa (ton sourire et ta bonne humeur), Enrico (ton aide, ton calme pendant ma phase de rédaction), Floriane (les manips ESRF et les bons moments) et je n'oublie pas Moctar, Amélie, Adriana, Christian, Ahlem, Sihem, Xabel, Kaili, Antoine... J'ai passé de supers moments avec vous tous ! Parmi vous se trouvent ceux qui ont partagé mon bureau et qui se reconnaîtront, merci à vous très sincèrement ! Vous êtes de la Famille !

Un grand merci à vous tous pour le soutien, la force et l'énergie que vous m'avez donné dans la dernière ligne droite ! Je n'oublierai pas vos attentions et paroles réconfortantes quand j'en ai eu besoin. Je vous remercie tous pour le sourire et la chaleur que vous me donnez chaque jour, votre

bonne humeur et votre sympathie, les rigolades, l'atmosphère familiale dans laquelle vous m'avez plongé et l'amitié sincère que l'on a développée. Vous étiez mon carburant.

J'ai également une grosse pensée pour tous ceux qui ont fait en sorte que ces 3 années de thèse se soient déroulées dans une bonne ambiance. Merci à M. Denis Roux, M. François Caton, M. Nicolas Gondrexon, M. Pascal Jay, M. Frédéric Bossard, Mme Emeline Talansier pour votre bonne humeur et vos petits mots sympas chaque fois que je vous ai croisé, que ce soit en salle de manip, à la cafet', ou dans les couloirs.

Je tiens à remercier chaleureusement Etienne, Guillaume, Martinien (B-Daddy), Christelle, Yann, Antoine, Jean, pour les discussions animées à la pause du midi, et le partage de vos « cultures » (les vrais sauront) ! Merci pour tous les bons moments passés avec vous, que ce soit autour d'un verre et d'un plateau charcuterie/fromage, ou d'un rhéomètre, merci également pour le soutien que vous m'avez apporté !

Merci à vous tous, qui de près ou de loin avez contribué à la bonne ambiance générale qui règne dans ce laboratoire, et avez fait en sorte que ces 3 années écoulées, je le crois sincèrement, comptent parmi les meilleures années de ma vie. Je ne vous remercierai jamais assez pour tout.

Je profite de cet exercice que sont les remerciements de thèse, pour témoigner à mes amis toute la reconnaissance que j'ai envers eux : Aurore (bien plus qu'une amie), Matthieu (ta bienveillance et ton amitié), Marion (Tttj), Priscilla (T), Mégane (BM), Lucile (TDA), Béné (BBB), Adeline, Jérémy, Alison, Pablo, Antoine, Soumaya, Marie, Ardèche... Tous mes amis de Grenoble (master, licence) et de Savoie ! Merci à vous tous pour tout votre soutien et l'amitié que vous m'apportez, les moments de décompressions, de joies passés avec vous mais aussi le stress que vous m'avez aidé à surmonter. « Trop d'amour ! ». Merci d'être ces chers amis et d'être là pour moi, les mots ne sont pas assez forts pour vous dire combien je vous aime.

Enfin, Je tiens à remercier profondément mes parents, pour tout le soutien, le courage et l'amour inconditionnel qu'ils m'apportent tous les jours, et ce même pendant ma phase de rédaction (c'est dire !). Merci à vous d'être comme vous êtes ! Je vous aime.

Pour finir, j'adresse de chaleureux remerciements à mon frère qui a été présent dans les moments compliqués mais également dans les bons. Merci pour tout ton soutien, à n'importe quelle heure du jour ou de la nuit, merci pour la force et le courage que tu me donnes, pour les bêtises que tu me racontes (GCLP, LK, D, GLP, IML, TCHDDD), pour la confiance que tu m'accordes, ainsi que de m'avoir écouté et conseillé quand j'en ai eu besoin (pour dire, quoi). Merci d'être le frère que tu es.

Table des Matières

RESUME	2
ABSTRACT	3
REMERCIEMENTS	4
INTRODUCTION GENERALE.....	12
DESCRIPTION GENERALE ET ETAT DE L'ART	18
1. BIORAFFINERIE ET CELLULOSE	19
1.1 <i>Une matière première prometteuse : la cellulose.....</i>	20
1.2 <i>Applications des nanocristaux de cellulose (NCC).....</i>	22
2. LES PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRE	25
2.1 <i>Présentation générale.....</i>	25
2.2 <i>Mode de filtration</i>	27
2.3 <i>Les membranes de filtration</i>	29
2.4 <i>Perméabilité de la membrane.....</i>	30
2.5 <i>Sélectivité de la membrane.....</i>	30
2.6 <i>Mécanisme de transport.....</i>	31
2.6.1 <i>Modèle théorique de film et couche de polarisation de concentration</i>	32
2.6.2 <i>Modèle du gel</i>	34
2.6.3 <i>Modèle de pression osmotique</i>	34
2.7 <i>Colmatage de la membrane.....</i>	35
2.7.1 <i>Mécanisme de colmatage</i>	36
2.7.2 <i>Modèle de résistances au transfert de matière</i>	40
2.7.3 <i>Nettoyage des membranes.....</i>	40
3. RHEOMETRIE.....	42
3.1 <i>Principe</i>	42
3.2 <i>Comportements rhéologique de différents types de systèmes</i>	43
3.2.1 <i>Fluides Newtoniens.....</i>	44
3.2.2 <i>Fluides non-Newtoniens</i>	44
4. EXPERIENCE DE DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS).....	47
4.1 <i>Principe du rayonnement synchrotron.....</i>	47
4.2 <i>Principe du SAXS.....</i>	49
4.2.1 <i>Facteur de forme.....</i>	50
4.2.2 <i>Facteur de structure.....</i>	51
4.2.3 <i>Intensité diffusée</i>	52
5. CARACTERISATION ET OBSERVATION DU COLMATAGE DES MEMBRANES.....	53
5.1 <i>Techniques d'observation optiques.....</i>	53

5.1.1	Observation directe à travers/au-dessus de la membrane (DOTM/DOAM)	53
5.1.2	Microscopie confocale à balayage laser (CLSM)	54
5.2	Techniques non optiques	56
5.2.1	Imagerie par résonance nucléaire magnétique (RMN)	56
5.2.2	Technique de l'Ellispométrie (Ellipsometry of Angle Resolved Scattering, EARS)	57
5.2.3	Techniques à diffusion de lumière : diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) / Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)	58
6.	OBSERVATION DES CHAMPS DE VITESSE AU SEIN DE LA COUCHE DE POLARISATION ET DE COLMATAGE : MICRO-PIV	59
6.1	Présentation des techniques de visualisation existantes : PIV / PTV	60
6.2	La vélocimétrie par images de particules (PIV / micro-PIV).....	60
6.2.1	Description générale des systèmes d'éclairage	61
6.2.2	Présentation des particules « traceurs ».....	61
6.2.3	Description des systèmes d'acquisition	62
6.2.4	Le traitement des images.....	63
6.3	Procédés de filtration et PIV.....	64
	MATERIELS ET METHODES.....	68
1.	SUSPENSIONS UTILISEES	69
1.1	Suspensions de Laponite	69
1.1.1	Description et propriétés structurales	69
1.1.2	Comportement rhéologique et propriétés structurales.....	70
1.2	Suspensions de nanocristaux de cellulose (NCC).....	72
1.2.1	Organisation des NCC.....	73
1.2.2	Comportement rhéologique des suspensions de NCC.	74
2.	MATERIELS	77
2.1	Préparation des suspensions de Laponite	77
2.2	Préparation des suspensions de NCC	77
2.3	Membranes utilisées	78
3.	EXPERIENCES DE FILTRATION	79
3.1	Ultrafiltration des suspensions	79
3.1.1	Cellules de filtration pour l'expérience de SAXS	79
3.1.2	Cellule de filtration pour l'expérience de micro-PIV	80
3.1.3	Protocole expérimental.....	81
3.1.4	Conditionnement de la membrane	82
3.1.5	Protocole de nettoyage.....	82
4.	LIGNE DE MESURE SAXS	83
4.1	Principe	83
4.2	Protocole de mesure SAXS couplée à la filtration	84

4.3	<i>Analyse des résultats SAXS</i>	85
4.3.1	<i>Analyse de l'anisotropie</i>	86
4.3.2	<i>Détermination de la calibration de concentration en particules</i>	86
4.4	<i>Caractérisation de la concentration en particules lors du procédé de filtration à partir du facteur de structure</i>	89
4.4.1	<i>Calibration de la distance inter-particulaire</i>	90
4.4.2	<i>Protocole expérimental de filtration mis en œuvre</i>	92
5.	COUPLAGE ULTRAFILTRATION – MICRO-PIV	95
5.1	<i>Premiers essais de résolution, choix du système d'éclairage et d'acquisition</i>	96
5.2	<i>Configurations utilisées lors des expériences de micro-PIV</i>	97
5.3	<i>Validation du nombre de couples d'images pour le couplage filtration / micro-PIV</i> <i>101</i>	
5.3.1	<i>Influence du nombre de couples d'images</i>	102
5.3.2	<i>Influence du calcul choisi</i>	103
6.	MESURES RHEOMETRIQUES	105
EXPERIENCES PREALABLES ET VALIDATIONS DE LA METHODE MICRO-PIV		108
1.	PHENOMENE D'AFFAISSEMENT DE LA MEMBRANE SOUS PRESSION	109
2.	SOLUTION AU PROBLEME D'AFFAISSEMENT DE LA MEMBRANE	113
3.	ENSEMENCEMENT DES SUSPENSIONS D'INTERET	116
3.1	<i>Flux de perméation</i>	116
3.2	<i>Influence sur le phénomène de formation de la couche concentrée</i>	117
4.	ETUDE DES PROFILS DE VITESSE SUR LA HAUTEUR TOTALE DE LA CELLULE AUX DIFFERENTES FENETRES D'OBSERVATIONS, F1, F2 ET F3.	118
4.1	<i>Suspension de NCC</i>	119
4.2	<i>Suspensions de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6</i>	120
4.3	<i>Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0</i>	121
COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET STRUCTURE DES SUSPENSIONS		124
1.	COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET STRUCTURE SOUS ECOULEMENT DES SUSPENSIONS DE NCC	125
1.1	<i>Structure au repos et diagramme de phase des NCC</i>	126
1.1.1	<i>Observations des différentes phases entre polariseurs croisés</i>	126
1.1.2	<i>Structure au repos analysée par SAXS</i>	128
1.2	<i>Comportement rhéologique des suspensions de NCC soniqués : organisation structurale sous écoulement de cisaillement (rhéo-SAXS)</i>	130
1.3	<i>Comportement rhéologique des suspensions de NCC non soniqués</i>	138
2.	SUSPENSIONS DE LAPONITE : INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE ET DE L'AJOUT DU PEPTISANT (TSPP)	141

3.	CALCUL DES PARAMETRES RHEOMETRIQUES	142
APPROCHE LOCALE IN-SITU PAR SAXS ET MICRO-PIV DES COUCHES DE POLARISATION DE CONCENTRATION		
1.	PROPRIETES DE FILTRATION DES SUSPENSIONS ETUDIEES.....	149
1.1	<i>Influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméation.....</i>	149
1.2	<i>Relation entre la pression transmembranaire, le flux et le champ hydrodynamique mesuré</i>	150
1.2.1	Régime transitoire.....	151
1.2.2	Régime permanent	152
2.	EXPERIENCE DE SAXS <i>IN-SITU</i> : ORGANISATION STRUCTURALE ET CONCENTRATION.....	156
2.1	<i>Flux de perméation correspondants aux expériences SAXS des différentes suspensions</i>	157
2.2	<i>Etude des profils de concentration à la fenêtre d'observation au centre de la cellule</i>	159
2.2.1	Suspension de NCC.....	159
2.2.2	Suspension de Laponite avec tspp: Lap1-tspp6	161
2.2.3	Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0.....	163
2.2.4	Liens entre comportement rhéologique et croissance des couches de polarisation de concentration	165
2.3	<i>Effet de la filtration sur l'organisation structurale et l'orientation des particules dans les couches de polarisation de concentration</i>	166
2.3.1	Suspensions de NCC.....	167
2.3.2	Suspensions de Laponite : Lap1-tspp6	168
2.3.3	Suspension de Laponite : Lap1-tspp0.....	170
2.4	<i>Effet de la relaxation de la pression transmembranaire sur la concentration, l'organisation structurale et l'orientation des particules</i>	171
2.4.1	Suspension de NCC.....	171
2.4.2	Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6.....	173
3.	ETUDE DES CHAMPS DE VITESSE PAR MICRO-PIV	175
3.1	<i>Etude des profils de vitesse en régime permanent selon le protocole suivi à l'ESRF: influence du débit</i>	176
3.1.1	Suspension de NCC.....	176
3.1.2	Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6.....	178
3.1.3	Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0.....	179
3.2	<i>Etude du mécanisme de formation des couches concentrées en régime transitoire selon le protocole suivi à l'ESRF</i>	180
3.2.1	Suspension de NCC.....	182
3.2.2	Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6.....	184

3.2.3	Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0.....	185
3.3	<i>Etude de la formation des couches concentrée à un débit de 0,06 L.min⁻¹ dès le début du procédé de filtration avec support de membrane</i>	188
3.3.1	Evolution temporelle des profils de vitesse d'une suspension de NCC.....	188
3.3.2	Evolution temporelle des profils de vitesse d'une suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6 189	
3.4	<i>Profils de vitesse le long de la cellule de filtration</i>	191
 PHENOMENE DE POLARISATION DE CONCENTRATION : RELATION ENTRE CONCENTRATIONS, GRADIENTS DE VITESSE ET CONTRAINTES LOCALES193		
1.	MODELISATION ET CALCUL DES CONTRAINTES LOCALES	194
1.1	<i>Contraintes locales : relation entre la concentration et la vitesse.....</i>	194
2.	ETUDE DES GRADIENTS DE VITESSE LORS DU PROCEDE D'ULTRAFILTRATION.....	197
2.1	<i>Suspension de NCC.....</i>	197
2.2	<i>Suspension de Laponite avec tspp</i>	199
2.3	<i>Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0.....</i>	201
3.	ETUDE DES CONTRAINTES LORS DU PROCEDE D'ULTRAFILTRATION	204
3.1	<i>Suspension de NCC.....</i>	204
3.2	<i>Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6.....</i>	209
3.1	<i>Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0.....</i>	215
3.2	<i>Modélisation des contraintes.....</i>	223
3.3	<i>Etude des gradients de cisaillement et contraintes le long de la cellule.....</i>	225
4.	ETUDE DES GRADIENTS DE CISAILLEMENT POUR UN DEBIT INITIAL DE 0.06L.MIN⁻¹	226
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE229		
1.	CONCLUSION GENERALE	230
 NOMENCLATURE.....238		
 REFERENCES243		
 LISTE DES PUBLICATIONS.....253		

Introduction générale

Les procédés de séparation membranaire sont de nos jours utilisés dans de nombreux domaines, comme l'agro-alimentaire, ou encore les industries chimiques, ainsi que le traitement des eaux usées ou potables. Les procédés membranaires sont également de plus en plus utilisés dans le domaine des bio-raffineries, montrant un fort potentiel dans l'étape de séparation des différents composants des matières premières pour les transformer en biomasses utilisables dans plusieurs domaines d'application, comme la chimie et les bio-produits, le domaine alimentaire et la santé, le domaine des énergies et des bio-carburants. En effet, des procédés comme l'ultrafiltration permettent de séparer ou concentrer des suspensions colloïdales, telles que nanocristaux (NCC) et micro fibrilles (MFC) de cellulose, l'amidon, mais aussi bien d'autres matériaux naturels par exemple les argiles dans les applications cosmétiques ou encore les micelles des caséines en industrie laitière.

Les NCC font l'objet d'un grand intérêt dans la littérature car, en plus du caractère naturel recyclable et biodégradable, ainsi qu'une production peu onéreuse, ils présentent de nombreuses propriétés que ce soit pour renforcer une matrice polymère ou pour améliorer la stabilité thermique d'un matériau. Ils offrent donc de nombreux avantages à être utilisés en tant que matière première pour développer des matériaux composites bio-sourcés.

Cependant, la filtration de ces systèmes présente certaines limitations à dépasser pour améliorer la performance de ce procédé et développer de nouvelles applications industrielles. En effet, lors de la filtration membranaire, les particules sont soumises à des forces de pression induites par la pression transmembranaire appliquée et de cisaillement engendrées par l'écoulement du fluide dans le canal de filtration. Sous l'effet de ces deux forces les particules se concentrent à la surface de la membrane. Ainsi, une accumulation de matière a lieu au voisinage de la membrane lors de la filtration et engendre la formation de deux phénomènes qui limitent les performances du procédé : la polarisation de concentration et le colmatage.

Les épaisseurs de ces couches concentrées sont de l'ordre de grandeur de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres, suivant les conditions de filtration et les systèmes traités, et peuvent provoquer des diminutions de flux de perméation de plus de 50%. Par conséquent, la compréhension de l'organisation des particules à cette échelle ainsi que des évolutions de leurs interactions mutuelles à concentration croissante est primordiale pour appréhender et maîtriser les mécanismes physico-chimiques, physiques et mécaniques associés, et ce dans le but d'améliorer les performances de la filtration.

Les interactions colloïdales ont une grande influence sur les propriétés de transport des particules, ainsi que les propriétés d'écoulement, le gradient de diffusion, la pression

osmotique, ou encore le comportement rhéologique, qui jouent un rôle important lors du procédé de filtration.

Afin d'étudier les effets des interactions colloïdales des suspensions et de leur comportement rhéologique associé, sur les propriétés de filtration, nous avons choisi d'étudier deux systèmes possédant des types d'interactions et d'organisations structurales très différentes. Nous avons également choisi de travailler sur des particules colloïdales anisotropes afin d'évaluer l'effet de l'orientation induite par le cisaillement lors de la filtration sur les propriétés des couches concentrées. Par ailleurs, ces deux systèmes ont également été choisis parce qu'ils sont tous les deux suffisamment transparents à la lumière naturelle pour pouvoir effectuer des mesures de visualisation optiques, comme la micro vélocimétrie par images de particules (micro-PIV en anglais) mise en œuvre dans ce travail.

Le premier système étudié, présentant aussi un intérêt industriel marqué, est une suspension de NCC. Ces suspensions sont constituées de particules de forme parallélépipédique possédant une certaine polydispersité, avec des tailles moyennes de 150 à 200 nm de longueur et de 40 x 4 nm de dimensions latérales. Ces NCC sont dispersés de manière homogène dans l'espace et sont en interactions principalement répulsives et réparties en moyenne à égale distance les unes des autres. A concentration croissante, elles forment des phases chirales nématiques ce qui leur confèrent un comportement rhéologique qui s'apparente à celui d'un système de cristaux liquides. Il s'agit donc d'un système non agrégatif qui présente principalement un comportement rhéo-fluidifiant sans seuil d'écoulement sur une large gamme de concentration et de fractions volumiques inférieure à 10 wt % (6.25 vol%). Cependant, il peut aux plus fortes concentrations posséder des seuils d'écoulements.

En comparaison, le deuxième système, qui possède un intérêt plus fondamental de par les connaissances antérieures acquises, est une suspension de Laponite. Ces cristaux d'argiles de type hectorite sont de taille assez mono-disperse et en forme de disques de 30 nm de diamètre et d'1 nm d'épaisseur. Ces suspensions, dans le domaine de force ionique étudiée de 10^{-3} M NaCl, forment un système pour lequel les interactions colloïdales attractives entre les particules sont élevées, ce qui conduit à la formation de structures agrégatives sur des échelles allant jusqu'à quelques micromètres, qui induit la présence de seuils d'écoulement dès les plus faibles fractions volumiques de 1 vol%. Par ailleurs, ce système offre l'avantage de pouvoir moduler le niveau d'attraction entre les particules par l'ajout d'un peptisant qui permet de réduire les attractions entre les bords et les faces des disques, conduisant à une fluidification du système et des niveaux de seuils d'écoulement réduits et décalés vers les plus fortes fractions volumiques. L'ajout de peptisant permet ainsi de moduler le niveau

d'agrégation des particules afin d'évaluer l'influence de la nature agrégative des particules colloïdales sur le phénomène de polarisation de concentration.

Un grand nombre de travaux se consacrent à la compréhension des mécanismes de colmatage inhérent à l'ultrafiltration tangentielle ou frontale, investiguant le blocage des pores des membranes en fonction des conditions opératoires appliquées. Une grande quantité de recherches propose également de contrôler la formation de cette couche concentrée par des techniques diverses, comme l'application d'ondes ultrasonores lors de la filtration, dont l'efficacité a été récemment mise en évidence. Toutes ces recherches ont de forts intérêts que ce soit pour développer un modèle théorique prenant en compte les interactions entre des particules de tailles et formes différentes et le comportement rhéologique du fluide filtré, ou encore pour améliorer les performances des procédés de filtration industriels.

Cependant, les résultats de la littérature qui traitent de la filtration de suspensions colloïdales, apportent peu d'informations directes sur l'impact du comportement rhéologique sur les mécanismes de concentration ainsi que sur l'effet du champ hydrodynamique au voisinage et au sein des couches concentrées près des membranes. Jusqu'ici, quelques groupes de recherche se sont focalisés sur l'étude du champ de vitesse global dans les cellules de filtration, mais aucun d'entre eux n'a investigué la vitesse au niveau local dans la couche de polarisation de concentration et de colmatage lors du procédé. La caractérisation des champs de vitesse, reliés aux niveaux de concentration obtenus près de la membrane et au comportement rhéologique de la suspension, permettrait d'accéder aux niveaux de contraintes exercés au sein des couches concentrées lors du procédé. Au sein de la littérature disponible, aucune étude reliant ces 4 paramètres (champ de vitesse, concentration, rhéologie et contraintes) n'est actuellement disponible.

Afin d'analyser et de comprendre les phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage, une approche à l'échelle locale correspondant aux dimensions des couches de polarisation, a été développée. La difficulté est ici de pouvoir effectuer des mesures physiques et cinématiques *in-situ* dans la couche de polarisation, c'est-à-dire sur des distances depuis la membrane de filtration de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de micromètres. Les informations recherchées en fonction de la distance à la membrane sont notamment la concentration locale en particules, la structure qui s'établit à l'échelle pertinente nanométrique des particules colloïdales filtrées, et le champ de vitesse local.

Lors de ce travail de recherche, afin d'obtenir ces informations *in-situ* lors de la séparation membranaire, des cellules de filtration et des méthodologies originales ont été spécialement développées, pour premièrement la mesure de diffusion de rayons X aux petits

angles (SAXS) et deuxièmement la mesure de micro-vélocimétrie par images de particules (micro-PIV). L'analyse par SAXS donne accès à des informations sur la concentration et l'orientation des particules au sein des couches concentrées. Quant à la micro-PIV, elle permet d'accéder aux informations relatives au champ hydrodynamique au voisinage de l'accumulation de matière mais également au sein de la couche concentrée.

En associant les informations de concentrations et de vitesses en fonction de la distance à la surface de la membrane, avec les lois de comportements rhéologiques des suspensions en fonction de la concentration, il est possible de déduire de manière tout à fait originale le champ des contraintes dans les couches de polarisation de concentration. Ainsi, une analyse complète des évolutions de ces contraintes a été effectuée en fonction de la distance à la membrane, des conditions de filtration (pression transmembranaire et débit), du temps de filtration et du type de comportement rhéologique des suspensions étudiées. La **Figure 1** ci-dessous schématise le lien entre les informations obtenues lors des expériences qui seront présentées dans ce manuscrit.

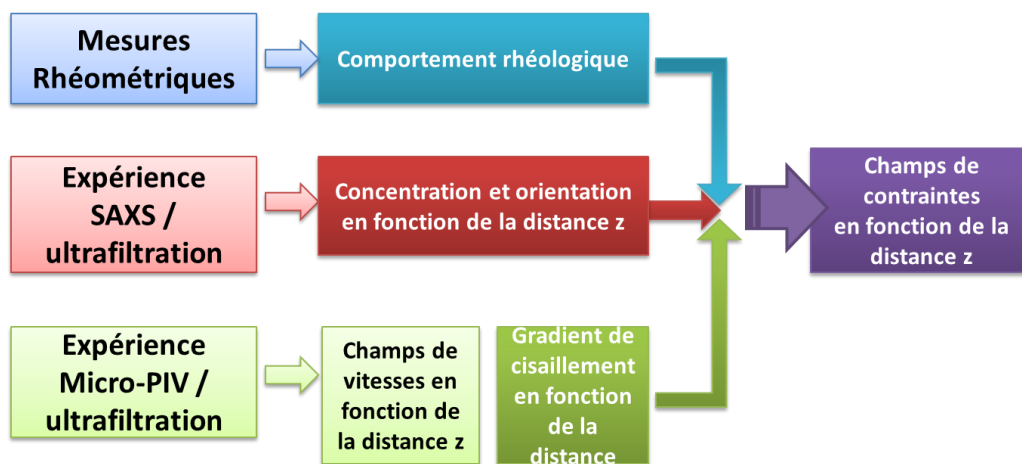


Figure 1 : Lien entre les résultats des expériences présentées dans cette étude.

Le contexte de ce travail sera présenté dans le **chapitre 1**, ainsi que le principe général des techniques qui ont été utilisées. Les éléments clés pour interpréter les résultats seront présentés ultérieurement. Ce chapitre fait également un état de l'art, basé sur les principales études précédemment menées dans les domaines abordés.

Dans le **chapitre 2**, les matériaux employés ainsi que les techniques de caractérisation appliquées seront décrits. Le comportement rhéologique des suspensions étudiées sera présenté grâce à la littérature actuelle sur ce sujet, ainsi que l'influence de la concentration et des interactions inter-particulaires sur le comportement rhéologique. Les deux méthodes phares de notre étude, à savoir le SAXS et la micro-PIV seront entre autres détaillées.

Le **chapitre 3** est consacré à la présentation des premières observations et à la phase de validation des méthodologies mises en œuvre. Une vue d'ensemble de l'écoulement dans la cellule de filtration sera détaillée par la présentation des profils de vitesse obtenus à différentes positions dans le canal de filtration le long de la membrane et ce pour chaque système étudié, afin de présenter l'écoulement global dans la cellule de filtration.

Dans le **chapitre 4**, une caractérisation des propriétés d'écoulement des suspensions investiguées sera présentée. Les mesures en rhéométrie et en rhéo-SAXS seront détaillées afin de donner une connaissance suffisante de leurs propriétés rhéologiques, indispensables pour l'interprétation des phénomènes mis en évidence lors de la filtration. L'influence des interactions entre les particules sera décrite, ainsi que l'impact de la concentration sur son comportement rhéologique. Il en découlera l'établissement de lois de comportement rhéologique en fonction de la concentration, indispensables à une compréhension globale du procédé de filtration.

Le **chapitre 5** est dédié à la présentation des résultats obtenus lors de l'ultrafiltration : pour les mêmes conditions opératoires (géométrie, conditions de filtration, protocoles), les mesures par SAXS (concentration et orientation des particules) et les mesures par micro-PIV (champs de vitesse) sont confrontées. Cette étude expérimentale est conduite sur les 3 types de suspensions investiguées (NCC, Laponite avec et sans peptisant).

Le **chapitre 6** permettra de combiner l'ensemble des informations rhéologiques, structurales et cinématiques présentées dans les chapitres 4 et 5. L'objectif final est de calculer les variations des contraintes locales pour décrire précisément les mécanismes responsables des phénomènes de polarisation de concentration et d'apporter ainsi des éléments de compréhension du fonctionnement du procédé de séparation membranaire.

Enfin, un dernier chapitre résumera les principales avancées apportées par ce travail, les préconisations générales qui en découlent, tout en proposant de futurs axes de travail.

1

Description générale et état de l'art

1.	BIORAFFINERIE ET CELLULOSE	19
2.	LES PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRE	25
3.	RHEOMETRIE	42
4.	EXPERIENCE DE DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS)	47
5.	CARACTERISATION ET OBSERVATION DU COLMATAGE DES MEMBRANES	53
6.	OBSERVATION DES CHAMPS DE VITESSE AU SEIN DE LA COUCHE DE POLARISATION ET DE COLMATAGE : MICRO-PIV	59

Ce chapitre expose le contexte de la thèse, le principe général des techniques qui ont été utilisées, ainsi que les éléments clés pour interpréter les résultats qui seront présentés. Il permet également de positionner cette étude par rapport à d'autres travaux menés et reportés dans la littérature en relation avec la visualisation (micro-PIV) et la caractérisation des couches concentrées (SAXS) au voisinage des membranes.

1. Bioraffinerie et cellulose

Selon les définitions données dans nos dictionnaires, une raffinerie est une installation industrielle permettant de transformer un produit entrant par le biais de plusieurs types de procédés (chimiques ou thermiques) pour formuler un produit fini pouvant être utilisé en tant qu'énergie, ou encore comme substance chimique. De nos jours les énergies fossiles tendent à s'épuiser. Dans ce contexte, une solution pour subvenir aux besoins industriels est de puiser dans les ressources fournies par la nature. Le produit entrant est donc d'origine naturelle, et on parle alors de bioraffinerie (Kamm *et al.*, 2016).

Les bioraffineries produisent un matériau d'origine naturelle (végétale ou encore animale), appelé biomasse, à partir d'une source d'origine naturelle également, de provenances différentes comme l'agriculture, ou les ressources végétales (bois, céréales, bactéries...). Les biomasses produites ont de nombreuses applications et peuvent être de natures différentes, comme des bio-carburants destinés à produire de l'énergie ou de la chaleur, des produits chimiques ainsi qu'une large gamme de matériaux composites biosourcés pour le domaine pharmaceutique ou agro-alimentaire.

Trois grands domaines d'application de bioraffineries sont distingués : le domaine chimique et des bio-produits, le domaine alimentaire et de la santé, et le domaine des énergies et carburants. La **Figure 1. 1** présente le fonctionnement général d'un cycle de bioraffinerie.

Les biomasses produites sont donc renouvelables, à l'inverse des énergies fossiles comme le pétrole. Plusieurs procédés sont utilisables pour séparer les différents composants des ressources entrantes pour ainsi les valoriser et les transformer en biomasses, tels que des procédés thermiques, chimiques, d'extraction par distillation ou fermentation, ainsi que les procédés de séparation membranaire (Huang *et al.*, 2008).



Figure 1. 1 : Principe de fonctionnement d'une bioraffinerie.

Les procédés membranaires sont de plus en plus utilisés dans le domaine des bioraffineries, montrant un fort potentiel dans ce domaine car des procédés tels que la microfiltration ou encore l'ultrafiltration, permettent de concentrer une matière et/ou de purifier un liquide (Novalin and Zweckmair, 2009), (Ecker *et al.*, 2012), à température ambiante, sans apport important d'énergie et sans utilisation de produits chimiques en grande quantité.

1.1 Une matière première prometteuse : la cellulose

La cellulose est le principal composant des parois des cellules végétales. Elle est une des matières premières les plus utilisées dans les bioraffineries, et applicable à plusieurs domaines. Etant le polymère le plus abondant que l'on puisse trouver dans la nature, la cellulose fait l'objet d'un grand nombre de recherches en raison des multiples propriétés que cette matière végétale offre, en plus de son bas coût (Dufresne, 2012). En effet, ce polysaccharide d'origine naturelle montre beaucoup d'avantages par rapport à un polysaccharide d'origine inorganique, entre autres une propriété de renforcement des matériaux (de Menezes *et al.*, 2009), (Boufi *et al.*, 2014), de perméation à certains gaz, ou encore de stabilité thermique (Lin *et al.*, 2012). Elle est également utilisée dans le biomédical concernant la libération contrôlée de médicaments (Lin and Dufresne, 2014).

Ce polysaccharide disponible en grande quantité, renouvelable et biodégradable est une matière première prisée pour produire des matériaux bio-sourcés. En fonction de l'origine de la cellulose, comme le coton, le bois mais aussi certains champignons (*Sopralegnia*), ou encore les algues (*Valonia*), la teneur en cellulose diffère (90% pour le coton, et 35-40 % pour le bois par exemple). La morphologie et la structure sont différentes.

Elle est un candidat de choix et souvent ajoutée à des matrices polymères pour ainsi augmenter les propriétés de renforcement d'un matériau, grâce à un module d'Young élevé (20-30 GPa, (Qiu and Hu, 2013)), mais également augmenter la stabilité thermique.

Deux types de matériaux à base de cellulose sont à distinguer : les matériaux thermoplastiques (dérivés cellulosiques) et les matériaux composites mécaniquement renforcés de fibres de cellulose (Dufresne, 2012). De nombreuses études sont disponibles dans la littérature concernant l'ajout de fibres de cellulose de diverses origines à des matrices polymères. Qiu et Hu font une revue des applications possibles de la cellulose, ainsi que de l'impact des méthodes de préparation (Qiu and Hu, 2013).

Par exemple, Dai et Si (2017) se sont intéressés au greffage de cellulose sur des nanoparticules dans le but de créer des médicaments à libération contrôlée. Les nanoparticules obtenues possèdent de forts potentiels pour une application dans les traitements contre le cancer. Les nanoparticules greffées montrent une meilleure efficacité contre les cellules cancéreuses lors de tests réalisés sur des rats (Dai and Si, 2017).

Guilhen *et al.* (2017) ont étudié les caractéristiques d'un bio-composite dit « vert » à base de polyéthylène renforcé par des fibres de cellulose (venant d'eucalyptus) et de la lignine (un autre composant végétal) comme antioxydant (Guilhen *et al.*, 2017). Ils montrent que le module élastique est augmenté de 240 % avec un apport de fibre de cellulose de 30 % du poids total. Leurs tests de tension et flexion révèlent des propriétés mécaniques qui font de ce bio-composite un substitut recyclable au talc, ou aux fibres de verre, utilisés pour renforcer des matériaux thermoplastiques dans plusieurs applications.

La cellulose est composée d'une chaîne linéaire d'unités glucoses liées entre elles par des liaisons β -(1 \rightarrow 4), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Azzam, 2012). Les molécules de cellulose s'associent par des liaisons hydrogènes pour former des structures cristallines, les microfibrilles, qui s'associent en feuillets pour former les parois d'une cellule végétale. Ces microfibrilles de cellulose sont constituées de nanofibrilles, elles-mêmes constituées d'un cœur cristallin entouré de chaînes de surface désorganisées, dites zones amorphes, comme illustré sur la **Figure 1. 2** (Azzam, 2012), (Lin *et al.*, 2012), (Dufresne, 2012).

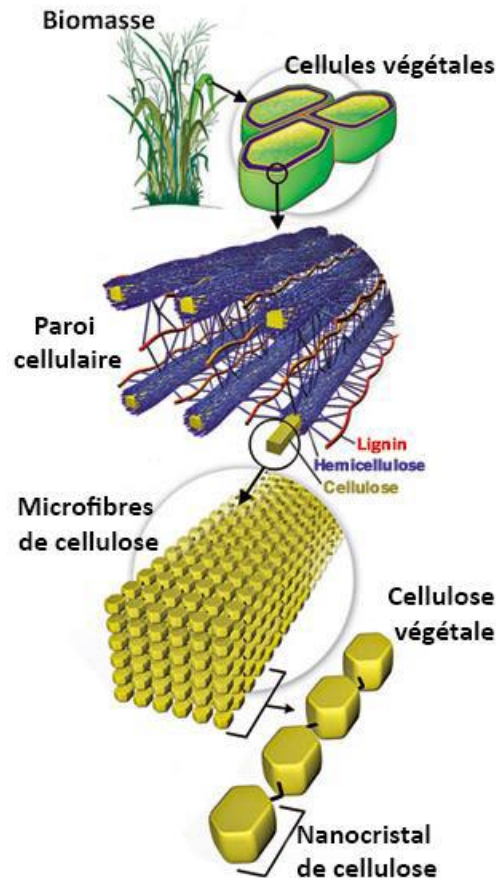


Figure 1. 2 : Représentation de la hiérarchie de structure d'une fibre cellulosique (Azzam, 2012).

Cependant, si la cellulose possède de nombreuses propriétés, ses différents composants peuvent également offrir de nombreux avantages lorsqu'ils sont ajoutés à d'autres composants. Les micro (MFC) et nanofibrilles (NFC) ainsi que nanocristaux de cellulose (NCC) font l'objet d'un grand nombre de recherches à ce sujet (Qiu and Hu, 2013), (Dufresne and Belgacem, 2013).

Ce sont les NCC qui font l'objet des travaux menés pendant la thèse et qui seront présentés et caractérisés dans les chapitres suivants.

1.2 Applications des nanocristaux de cellulose (NCC)

Les NCC sont généralement obtenus par un procédé chimique d'hydrolyse acide des nanofibrilles de cellulose. Cette hydrolyse permet de dissoudre les régions désorganisées pour ainsi libérer les parties cristallines, définies alors par le nom de NCC. Plusieurs procédés existent pour accéder aux NCC, comme l'hydrolyse à l'acide sulfurique (Revol *et al.*, 1992), l'acide hydrobromique ou l'acide phosphorique. L'hydrolyse à l'acide sulfurique introduit des

groupements chargés négativement à la surface des NCC, ce qui induit une stabilité colloïdale par répulsion électrostatique.

Pour ensuite isoler les NCC, des procédés physiques peuvent être utilisés, bien souvent des séries de centrifugations sont réalisées suivies de dialyses. Une solution innovante et de plus en plus utilisée est le recours à des procédés de séparation membranaire tels que l'ultrafiltration ou la microfiltration, avec des membranes céramiques par exemple (Lin *et al.*, 2012). La **Figure 1. 3** présente plusieurs images obtenues par TEM de NCC venant de sources différentes obtenus après hydrolyse à l'acide sulfurique (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008).

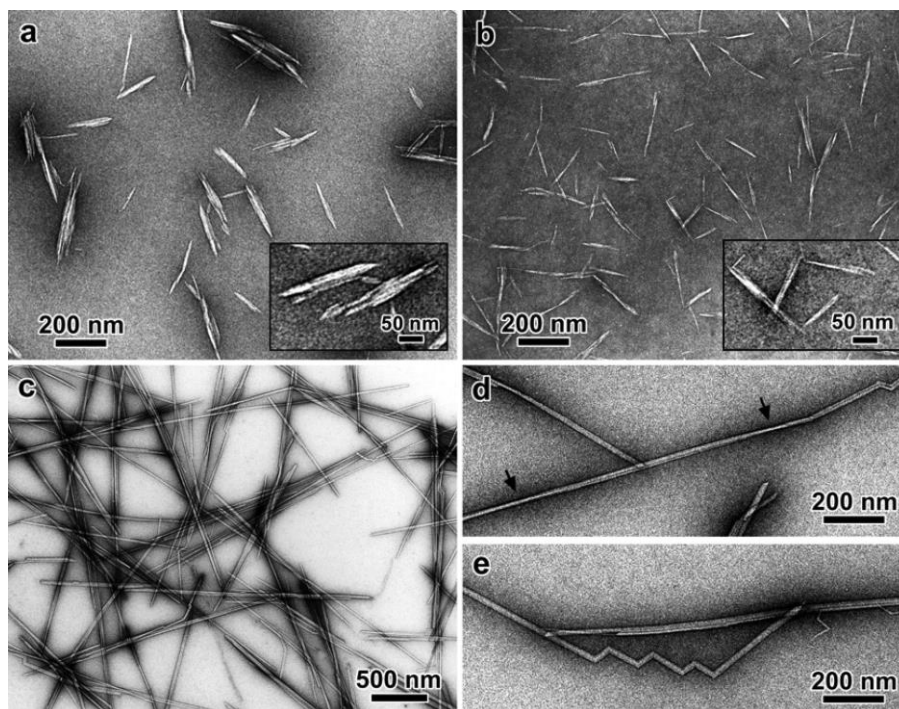


Figure 1. 3 : Photographies obtenues par TEM (Transmission Electron Microscopy) de NCC produits par hydrolyse à l'acide sulfurique de a) coton, b) avicel, c-e) tunicine (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008).

De nombreuses études mettent en avant les capacités de renforcement, l'effet sur la stabilisation thermique, ou encore sur la capacité de rétention de certains gaz, que peuvent engendrer l'ajout de ces composants à une matrice polymère.

L'avantage des NCC sur d'autres nanoparticules inorganiques a été mis en évidence dans de nombreuses publications (Lin *et al.*, 2012). L'utilisation des NCC offre un champ d'applications variées, comme le médical pour la libération contrôlée de médicament, la création de matériaux thermo-formables, le renforcement de matériaux polymères, de la même façon que la cellulose. Lin *et al.* (2012) font une revue des applications possibles des polymères renforcés par l'ajout de NCC (Lin *et al.*, 2012).

Nagalakshmaiah *et al.* (2017) étudient les performances thermo-mécaniques d'un polystyrène préparé par extrusion, à base de NCC ayant subi des modifications chimiques (Nagalakshmaiah *et al.*, 2017). Ils montrent les effets sur les propriétés thermiques et mécaniques des modifications chimiques opérées sur les particules de NCC, et l'impact sur le polystyrène transformé par extrusion. Ils ont pu mettre en évidence une diminution de l'agrégation lors de l'utilisation des NCC modifiés et une diminution de la température de transition vitreuse.

Kaboorani *et al.* (2017) utilisent des NCC pour améliorer les performances pour la réticulation UV d'un revêtement destiné à des environnements intérieurs (Kaboorani *et al.*, 2017). La surface des NCC est modifiée, puis les NCC sont mélangés au revêtement, ce qui d'après leur étude augmente les propriétés mécaniques, et améliore la stabilité thermique du matériau.

Au vu du potentiel des NCC de par leur origine naturelle et leur abondance sur la planète et de par la large gamme d'applications que ces particules offrent, ils apparaissent comme une matière première prometteuse pour produire des matériaux composites biosourcés.

Si les procédés membranaires tels que l'ultrafiltration permettent de séparer les composants de la cellulose brute, pour en extraire entre autres les NCC, ce procédé peut également permettre de concentrer un matériau. En effet, les procédés membranaires tels que l'ultrafiltration tangentielle sont de plus en plus utilisés pour remplacer les centrifugations et dialyses qui étaient auparavant employées en majorité pour isoler les NCC, une fois l'hydrolyse des microfibrilles effectuée. Ils fournissent l'avantage de permettre de traiter des plus gros volumes en un temps plus court. Par exemple, aux Etats-Unis, le centre Forest Products Laboratory a mis au point en 2012 une installation composée de plusieurs modules d'ultrafiltration tangentielle capables de produire 50 kg de NCC par semaine sous forme de dispersion aqueuse (Reiner and Rudie, 2013).

Wallberg *et al.* (2003) utilisent l'ultrafiltration pour purifier et concentrer de la lignine, un autre composant des cellules végétales, également utilisée comme matière première en bioraffinerie (Wallberg *et al.*, 2003). Ils ont pu augmenter la pureté de 36 % à 78 % après ultrafiltration.

Daraei *et al.* (2016) se sont intéressés à la modification de la surface de membranes en polyéthersulfone (PES), en ajoutant une couche de NCC à la surface des membranes, à partir d'une suspension de NCC à 0.1 wt%. Ceci permet aux membranes d'être plus hydrophiles et

d'avoir une surface plus lisse, ce qui engendre une augmentation de la capacité à éviter le colmatage lors de l'ultrafiltration de suspension, un impact intéressant des NCC aux regards de l'intérêt industriel des procédés membranaires (Daraei *et al.*, 2016).

Dans ce contexte, cette thèse se concentre donc sur l'utilisation de l'ultrafiltration tangentielle pour la concentration d'une suspension de NCC. Le but est de comprendre les mécanismes de colmatage et de polarisation de concentration qui interviennent au cours du procédé, pour son application dans le domaine de la bioraffinerie. Dans le but de comparer les effets du comportement rhéologique sur les mécanismes de formation des couches concentrées, des suspensions d'argile de Laponite seront également étudiées. Ces systèmes composés de nano particules en forme de disques et d'un rapport d'aspect proche de celui des NCC, ont fait l'objet de nombreuses études dans la littérature sur leur propriétés d'écoulement et de structure (Pignon *et al.*, 1997, 1998), (Martin *et al.*, 2006), (Ruzicka *et al.*, 2011), (Paineau *et al.*, 2011), ainsi que sur leurs propriétés de structuration en procédés de séparation membranaire (Jin *et al.*, 2014a; Pignon *et al.*, 2000a, 2012), (Jin *et al.*, 2014b). Ces systèmes présentent l'avantage de pouvoir moduler les forces d'interactions colloïdales de globalement attractives à répulsives, par l'ajout d'un peptisant (Martin *et al.*, 2002)

2. Les procédés de séparation membranaire

2.1 Présentation générale

La séparation membranaire est un procédé de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz faisant intervenir une force motrice qui permet la séparation d'éléments au moyen d'une membrane semi-perméable et sélective. Cette force motrice peut être un gradient de pression, de concentration, ou encore de potentiel électrique (Romdhane, 2014). Le fluide qui passe à travers la membrane est appelé perméat, et la partie de fluide qui est retenue, constituée de particules dépassant la taille des pores ou le seuil de coupure de la membrane, s'appelle le rétentat. La séparation membranaire peut donc être utilisée pour purifier ou pour concentrer une suspension diluée en s'intéressant au perméat ou au rétentat.

Parmi les forces motrices mises en jeu, les procédés membranaires faisant intervenir une différence de pression sont les plus utilisés à l'heure actuelle. Cette différence de pression est appelée pression transmembranaire (PTM). Il existe quatre principaux procédés baromembranaires : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, et l'osmose inverse.

Ils peuvent être classés en fonction de la taille des objets à filtrer ou de la taille des pores comme présenté sur la **Figure 1. 4**.

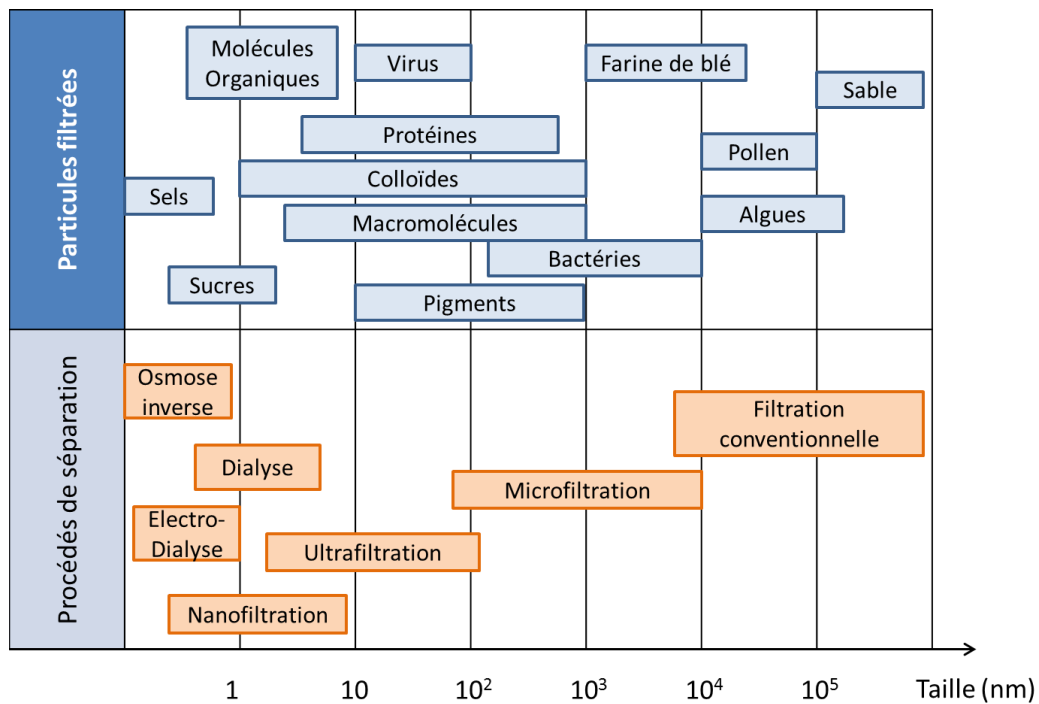


Figure 1. 4 : classification des procédés membranaires en fonction des éléments filtrés et de la taille des pores.

L'osmose inverse est généralement employée pour le dessalement de l'eau de mer et est la technique de séparation membranaire la plus ancienne. Elle consiste à utiliser des membranes denses qui retiennent la majorité des solutés et ne laissent passer que le solvant (généralement de l'eau). Sous l'application d'une pression du côté alimentation supérieure à la différence de pression osmotique du rétentat et du perméat, le fluide passe à travers la membrane, d'une taille de pores inférieure à 0.5 nm.

La nanofiltration met en jeu des membranes d'une taille de pores légèrement supérieure, de 0.5 à 2 nm ; ce procédé permet de retenir des molécules de petites tailles et certains ions.

La microfiltration est utilisée pour la clarification de suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules, avec des membranes de tailles de pores comprises entre 0.1 et 10 μm . Ce procédé peut également concentrer des suspensions colloïdales ou des bactéries, et nécessite une faible pression transmembranaire (inférieure à 2 bar) (Cheryan, 1998).

L'étude présentée concerne principalement le procédé d'ultrafiltration (UF). Ce procédé met en œuvre des pores de tailles moins importantes que la microfiltration, entre 1 et 100 nm de diamètre. Pour les membranes d'UF, on parle de « seuil de poids moléculaire » plutôt que de taille de particule. Ce procédé est utilisé tant pour purifier une suspension que pour concentrer, spécifiquement des solutions de protéines. Cette technique est très populaire dans le domaine du traitement des eaux, en raison de sa capacité à retenir les virus, et autres micro-organismes, et donc fournir une eau potable en sortie de procédé. Des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 5 bars sont nécessaires pour ce procédé, ce qui limite le coût d'exploitation lié à la consommation énergétique du procédé.

2.2 Mode de filtration

Il existe deux modes de filtration couramment utilisés : filtration frontale et tangentielle, représentés sur la **Figure 1. 5 a) et b)**.

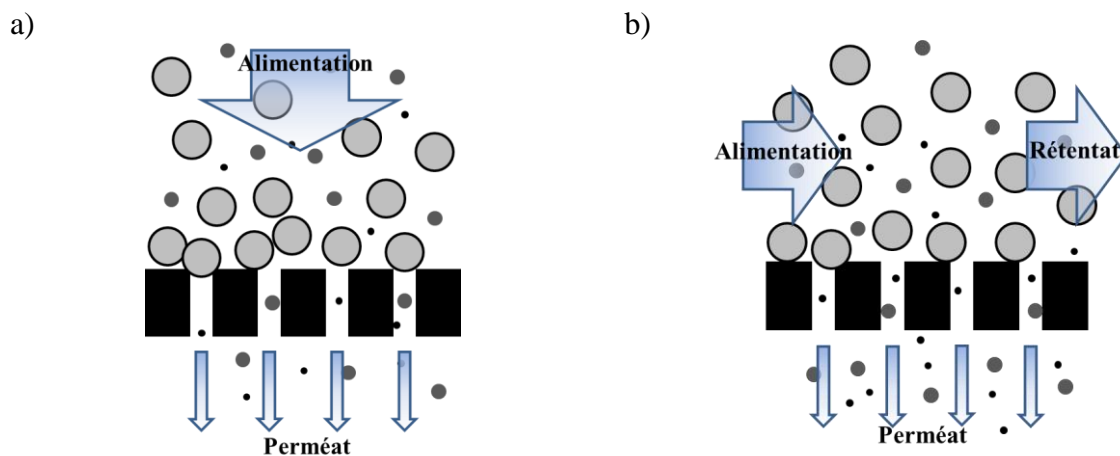


Figure 1. 5 : représentation des modes de filtration : a) frontale, b) tangentielle.

En filtration tangentielle, l'alimentation s'écoule à la surface de la membrane de façon perpendiculaire sous l'action la pression transmembranaire (PTM) défini de la façon suivante :

$$PTM = \frac{(P_a + P_r)}{2} - P_p \quad \text{Eq 1.1}$$

avec :

- P_a la pression en alimentation (bar),
- P_r la pression au rétentat (bar),
- P_p la pression au perméat (bar).

Dans cette configuration, le flux convectif vers la membrane de filtration conduit à une accumulation en continu des particules en suspension, réduisant ainsi la performance et la productivité du procédé. Ce phénomène peut être atténué en ajoutant une agitation dans le canal d'alimentation. Cependant, en raison de cette diminution instantanée du taux de productivité, ce mode de filtration présente l'inconvénient de nécessiter des opérations de nettoyage fréquentes.

En filtration tangentielle, le fluide circule de façon parallèle à la membrane sous l'action d'un débit imposé, et se décompose en deux parties : le perméat est la partie qui traverse la membrane sous l'action de la PTM et le rétentat est la portion de fluide non filtré. L'avantage de ce mode de filtration est que le dépôt formé au cours du temps de filtration est moins épais que pour le mode frontal. Le rétentat circulant de façon tangentielle à la membrane peut également exercer un rôle de prévention à la formation du dépôt ce qui en fait un procédé très utilisé dans le domaine industriel.

Les **Figure 1. 6 a)** et **b)** présentent les flux au perméat obtenus à pression transmembranaire constante au cours du temps dans chacune des configurations énumérées précédemment.

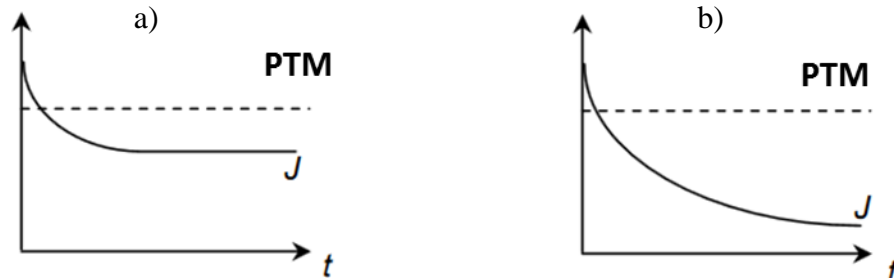


Figure 1. 6 : Flux de perméation (noté J) au cours du temps (noté t) à pression transmembranaire constante (notée PTM), a) lors de filtration tangentielle, et b) lors de filtration frontale (adapté de (Bessière, 2005)).

Il existe quatre types de module de filtration tangentielle sur le marché industriel : les modules plans, modules spiralés, à fibres creuses et tubulaires. De nombreuses études sont disponibles dans la littérature, comparant les divers avantages de ces modules (Daufin *et al.*, 1998), (Bacchin, 2005).

2.3 Les membranes de filtration

Plusieurs types de membrane existent. Elles peuvent être fabriquées à partir de polymères organiques (**Figure 1. 7 b**)), ou inorganique, à base de céramique par exemple (**Figure 1. 7 a**)) ou encore à partir d'une matière minérale. On distingue les membranes dites symétriques, dont les propriétés structurales sont constantes dans toute l'épaisseur, et les membranes dites asymétriques, dont la structure varie depuis la surface de la membrane jusqu'à l'intérieur. Les membranes doivent répondre à certaines demandes, comme une résistance aux fortes pressions et températures élevées, à des traitements chimiques et des pH agressifs, ainsi qu'une durée de vie importante.

Les membranes en matière minérale occupent une place importante dans les industries agroalimentaires et pharmaceutiques, en raison de leur résistance face aux conditions de nettoyages extrêmes et de stérilisation imposées par les normes de fabrications et d'hygiène dans ces domaines (Bessière, 2005). Les membranes organiques sont, par nature, moins résistantes à ces conditions, comme de fortes températures, pressions importantes et pH extrêmes, mais sont moins onéreuses.

Les membranes organiques proposent une gamme d'application plus grande que les membranes inorganiques, en raison du polymère présent à la surface. Ainsi différentes caractéristiques en terme de mouillabilité, charge de surface ou encore polarité peuvent être obtenues. Ceci permet d'adapter les propriétés séparatives propres de chaque polymère utilisé, au fluide à traiter (Espinasse, 2003).

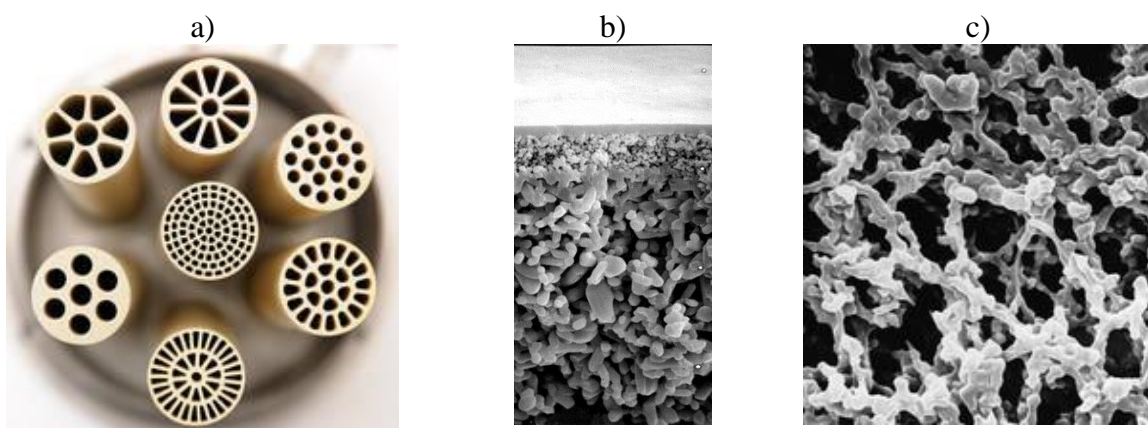


Figure 1. 7: Images de membranes : a) vue globale de membranes en céramique (Tami Industrie), b) vue rapprochée d'une membrane céramique (Tami Industrie), c) vue rapprochée d'une membrane en polymère organique (ester de cellulose, MF-Millipore)

La plupart des membranes utilisées dans le domaine industriel présentent une structure asymétrique, composée de deux couches : la couche supérieure est une couche dense et fine, souvent d'une épaisseur comprise entre 0.1 et 1.5 μm ; la couche inférieure est une couche poreuse. La couche supérieure est un élément clé du procédé de filtration alors que la couche inférieure joue le rôle de support, apportant à la membrane une certaine résistance mécanique (Kulbe *et al.*, 2008).

2.4 Perméabilité de la membrane

La perméabilité de la membrane dépend principalement du matériau qui compose la couche supérieure, et peut être estimée expérimentalement en mesurant le flux de perméation lors d'une filtration avec un solvant pur (généralement de l'eau) et sous différentes pressions transmembranaires. La variation obtenue est linéaire et suit la loi de Darcy :

$$J_w = L_p \cdot PTM \quad \text{Eq 1.2}$$

avec

- J_w le flux de perméation d'eau pure récupéré lors de la filtration ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),
- PTM la pression transmembranaire (Pa),
- L_p la perméabilité hydraulique de la membrane testée ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

2.5 Sélectivité de la membrane

La sélectivité de la membrane correspond à son efficacité à retenir certaines substances ou solutés dans une suspension ou une solution. La distribution de taille des pores, la composition de la suspension à filtrer et la formation du dépôt sont des paramètres influents. La sélectivité peut être déterminée en calculant le taux de rejet, noté TR, de la substance concernée avec l'expression suivante :

$$TR = \left(1 - \frac{C_p}{C_b}\right) \cdot 100 \% \quad \text{Eq 1.3}$$

avec C_p et C_b la concentration de la substance respectivement dans le perméat et dans l'alimentation. Ce paramètre est important car il permet d'accéder à des informations sur le phénomène de colmatage qui peut modifier la sélectivité de la membrane et ainsi réduire la qualité de la filtration et l'efficacité du procédé.

2.6 Mécanisme de transport

En supposant que la partie supérieure de la membrane est composée de pores de formes cylindriques et de tailles identiques, le flux d'eau pure J_w à travers la membrane suit la loi de Poiseuille appliquée à un milieu poreux :

$$J_w = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot N_p}{8 \cdot \eta \cdot e_m} \cdot PTM \quad \text{Eq 1.4}$$

avec

- r le rayon des pores (m),
- N_p le nombre de pores par unité de surface (pores/m²),
- η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s) ,
- e_m l'épaisseur apparente de la membrane (m).

Cette loi conduit à une proportionnalité directe entre le flux d'eau pure et la pression transmembranaire appliquée et une proportionnalité inverse à la viscosité du fluide. La loi de Darcy propose également ce lien :

$$J_w = L_p \cdot PTM = \frac{PTM}{\eta \cdot R_m} \quad \text{Eq 1.5}$$

avec R_m la résistance hydraulique de la membrane (m⁻¹), paramètre constant en supposant que les propriétés physiques de la membrane ne varient pas.

Lorsque la solution en alimentation présente des substances retenues par la membrane, le flux convectif à travers la membrane, appelé flux de perméation (J_v) sera d'une valeur plus faible que celui obtenu pour une filtration d'eau pure, J_w (Figure 1.8 a)). Une baisse du flux de perméation est très souvent observée lors de la filtration d'une solution à PTM fixée. En microfiltration et ultrafiltration, cette baisse peut être importante, menant à un changement des propriétés de la membrane. Cette baisse provient de deux phénomènes bien connus dans le domaine de la filtration : la polarisation de concentration et le colmatage. Dans la littérature, un grand nombre d'études sont dédiées à la compréhension des mécanismes les gouvernant (Elimelech and Bhattacharjee, 1998), (Bacchin *et al.*, 2002).

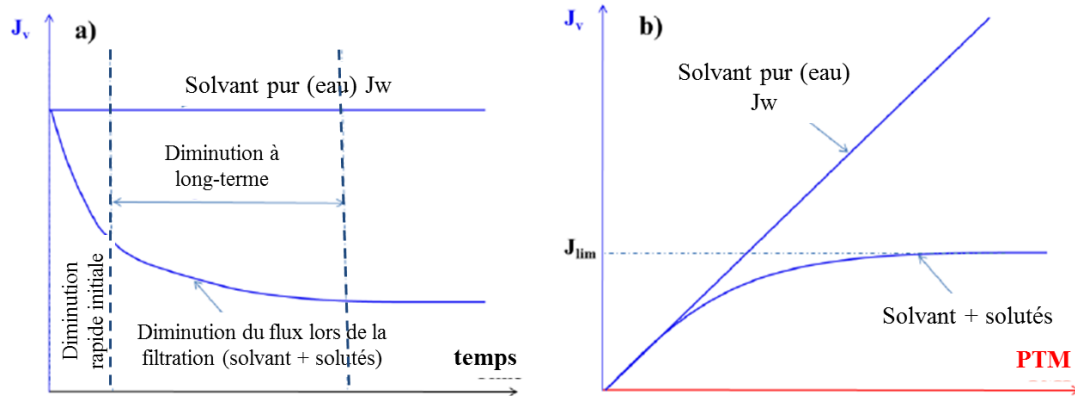


Figure 1. 8 : Comparaison du flux de perméation J eau ultra-pure et en solution réelle a) courbe de flux de perméation obtenu en fonction du temps de filtration pour une PTM imposée, b) courbe de flux de perméation obtenu en fonction de la PTM imposée (Viguié-Simon, 1999).

Un grand nombre d'études montre également que la valeur de J_v varie en fonction de la valeur de la PTM. La valeur de PTM appliquée, pour laquelle le flux limite J_{lim} est atteint (**Figure 1. 8 b**)), dépend des conditions d'opération du procédé et des caractéristiques de la solution et de la membrane utilisées. Il existe une notion de flux critique, défini comme étant la valeur de flux en-dessous de laquelle le colmatage de la membrane se forme. Le flux limite est alors décrit comme étant la valeur de flux maximal atteint à partir de l'obtention du flux critique, après un certain temps de filtration (Howell, 1995), (Gesán-Guizoiu *et al.*, 1999).

Gesán-Guizoiu *et al.* (1999) par exemple caractérisent l'évolution du flux de perméation lors de la microfiltration de lait écrémé, en fonction de différentes PTM (Gesán-Guizoiu *et al.*, 1999). Leurs résultats montrent l'existence d'un flux limite à partir d'une certaine valeur de PTM, au-delà de laquelle le flux de perméation ne varie plus. Quelques années plus tard, des résultats concernant la filtration d'une suspension de billes de latex confortent ces observations (Gesán-Guizoiu *et al.*, 2002).

2.6.1 Modèle théorique de film et couche de polarisation de concentration

Lorsqu'une suspension ou une solution est filtrée, les particules ou les solutés retenus vont s'accumuler à la surface de la membrane sous l'effet du flux convectif à travers la membrane, entraînant ainsi une hausse de la concentration (C_m) à sa surface, devenant supérieure à la concentration initiale de la suspension ou de la solution. Ce gradient de concentration engendre une diffusion depuis la membrane vers le reste de la solution en filtration (1^{ère} loi de Fick) (**Figure 1. 9**). Ce phénomène, appelé polarisation de concentration, se met en place rapidement dès le début du procédé de filtration et induit la baisse du flux de perméation. Après un certain temps de filtration, un régime stationnaire peut être atteint. Le

flux convectif du soluté en écoulement vers la membrane est compensé par le flux du soluté à travers la membrane et par le flux rétro-diffusif vers le reste de la suspension/solution en écoulement (Mendret, 2007).

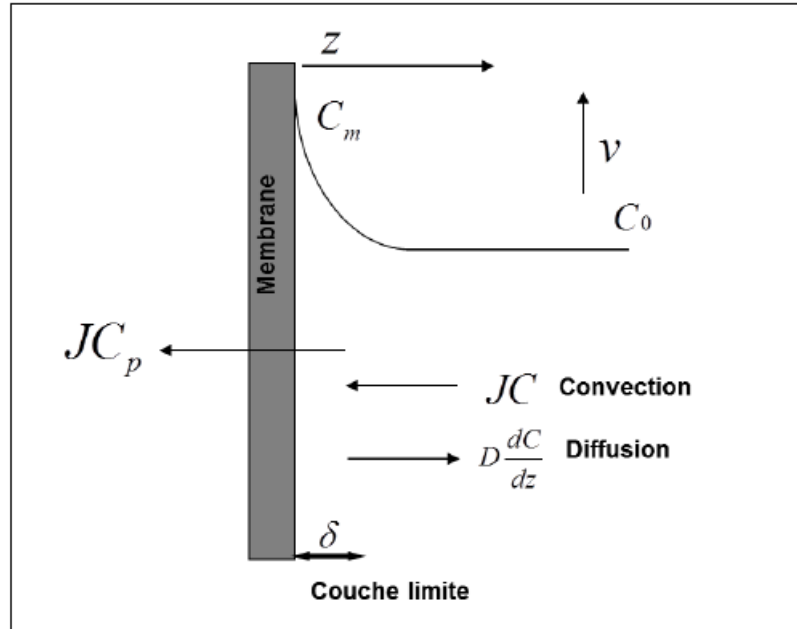


Figure 1. 9 : profils de concentration lors de la formation de la polarisation de concentration en régime stationnaire.

L'équilibre concernant la solution lors du procédé peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$J \cdot C(z) - D \cdot \frac{dC}{dz} = J \cdot C_p \quad \text{Eq 1.6}$$

où

- z est la distance au-dessus de la membrane (m),
- $C(z)$ la concentration de la solution dans la couche limite ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
- D le coefficient de diffusion de la solution ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- C_p la concentration de la solution dans le perméat ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Cette relation est appelée « le modèle du film », et représente le modèle le plus simple et le plus employé, ayant été proposé depuis les années 1960 (Michaels and Bixler, 1968).

En régime stationnaire, l'épaisseur de la couche limite de polarisation est $\delta(m)$, et avec les conditions limites suivantes :

$$z = 0 \rightarrow C(z) = C_m$$

$$z = \delta \rightarrow C(z) = C_b$$

Le modèle peut être exprimé de la façon suivante :

$$Jv = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) = M \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad \text{Eq 1.7}$$

Avec $M = D/\delta$, désignant le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$). En rétention totale, l'expression peut être simplifiée de la sorte :

$$Jv = M \cdot \ln \left(\frac{C_m}{C_b} \right) \quad \text{Eq 1.8}$$

2.6.2 Modèle du gel

Un modèle basé sur celui du film expliqué précédemment, a été proposé par Blatt *et al.* (1970) pour expliquer l'existence d'un flux limite lors de la filtration (Blatt *et al.*, 1970). Ce modèle se base sur le fait que l'accumulation de matière à la membrane durant le procédé peut atteindre une certaine concentration (C_g , $kg.m^{-3}$), menant à la formation d'une couche sous forme de gel. L'augmentation de la PTM va donc conduire à une augmentation de la taille de cette couche, le flux de perméation ayant atteint sa valeur maximum pour les conditions expérimentales appliquées. Cette couche réduit donc la perméabilité à la membrane, et de ce fait modifie la sélectivité. De plus, ce phénomène peut être irréversible et conduit souvent au phénomène de colmatage de la membrane. L'équation **Eq 1.8** peut alors s'exprimer ainsi :

$$Jv = M \cdot \ln \left(\frac{C_g}{C_b} \right) \quad \text{Eq 1.9}$$

Ce modèle stipule que la suspension/solution est entièrement retenue par la membrane et que la concentration à sa surface est constante. Selon Mulder (2000), la couche concentrée sous forme de gel dépend de la forme, de la taille et de la structure chimique de la suspension et des particules qu'elle contient, mais est indépendante de la concentration de la suspension initiale (Mulder, 2000).

2.6.3 Modèle de pression osmotique

Un modèle de pression osmotique a également été développé, et se base sur le fait qu'une pression osmotique est générée par les particules retenues et la faible masse moléculaire des composants passant à travers la membrane. Pour des concentrations élevées, comme celles à l'intérieur de la couche de polarisation de concentration sous certaines conditions expérimentales, la pression osmotique ne peut être négligée (Elimelech and

Bhattacharjee, 1998). Le modèle se base sur la loi de Darcy et le flux à travers la membrane est obtenu par la soustraction de la pression transmembranaire et de la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane, $\Delta\Pi$ (Pa) :

$$\mathbf{Jv} = \frac{\text{PTM} - \Delta\Pi}{\eta \cdot R_m} = \frac{\text{PTM}_{\text{eff}}}{\eta \cdot R_m} \quad \text{Eq 1.10}$$

avec PTM_{eff} la pression transmembranaire efficace (Pa).

2.7 Colmatage de la membrane

Comme mentionné dans les parties précédentes, l'accumulation de matière à la surface de la membrane mène aux phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage, sous certaines conditions expérimentales. Ces deux phénomènes sont généralement désignés par le nom générique de colmatage, et sont composés d'un dépôt non désirée, à la surface de la membrane et dans les pores, de particules en suspension, dissoutes ou chimiquement générées lors du procédé. Ces solutés vont obstruer les pores de la membrane et donc modifier les performances du procédé. Ce phénomène entraîne plusieurs mécanismes :

- L'accumulation des particules présentes dans la suspension filtrée à la surface de la membrane ;
- La précipitation chimique en raison d'un excès de solubilité pour certains composants de la suspension/solution d'alimentation dont la concentration augmente ;
- Le colmatage de réaction chimique : formation d'agglomérats par réaction chimique, soit dans l'alimentation, soit à la surface de la membrane ;
- Le colmatage colloïdal, qui consiste en une accumulation de matière à cause de la charge des particules colloïdales, ou leur taille ;
- Le colmatage biologique, qui se forme par l'attachement de micro-organismes à la surface de la membrane.

Si l'alimentation est faite à partir d'une suspension/solution complexe, plusieurs de ces mécanismes peuvent survenir en même temps (Evans and Bird, 2006). Le colmatage de la membrane dépend des conditions hydrodynamiques de la filtration et des interactions entre la membrane et les substances participant au colmatage (Marshall *et al.*, 1993).

2.7.1 Mécanisme de colmatage

Il existe deux types de mécanisme de colmatage : interne et externe (El Rayess *et al.*, 2012). Il est question de colmatage interne lorsque les pores de la membrane sont obstrués en interne ou de diamètre restreint, et de colmatage externe lorsque la surface externe de la membrane et des pores sont bouchés, entraînant une augmentation de l'épaisseur effective de la membrane (Tracey and Davis, 1994).

De ce fait, le colmatage de la membrane peut avoir des répercussions sur, d'une part la perméabilité de la membrane, et d'autre part sur les caractéristiques de transmission de la suspension/solution.

Quatre principaux mécanismes de colmatage sont représentés sur la **Figure 1. 10** (Shirato *et al.*, 1979), (Hermia, 1982), (El Rayess *et al.*, 2012) :

- Le blocage est dit complet lorsque les pores de la membrane sont obstrués par des particules de diamètre similaire ou plus important que celui des pores, empêchant le passage de n'importe quelle matière (**Figure 1. 10 a**).
- Lors d'un blocage standard, les particules sont directement agglomérées à la surface des pores lorsqu'elles les atteignent, contribuant ainsi au blocage et à l'accumulation d'autres particules, comme l'illustre la **Figure 1. 10 b**.
- Le blocage intermédiaire : dans cette configuration, le diamètre des pores est restreint par l'accumulation de particules de plus petit diamètre à l'intérieur de ceux-ci. Ce phénomène découle de l'adsorption directe des particules (**Figure 1. 10 c**).
- Formation de colmatage : dans cette configuration, les particules sont agglomérées à la surface de la membrane, sans entrer à l'intérieur des pores. La couche qui se forme contribue à la couche limite de résistance (**Figure 1. 10 d**).

La compréhension du mécanisme de colmatage fait l'objet d'un grand nombre de recherches pour établir des modèles basés sur des simulations numériques, mais aussi des cas pratiques en reliant le flux de perméation obtenu lors des procédés de filtration avec les conditions opératoires appliquées.

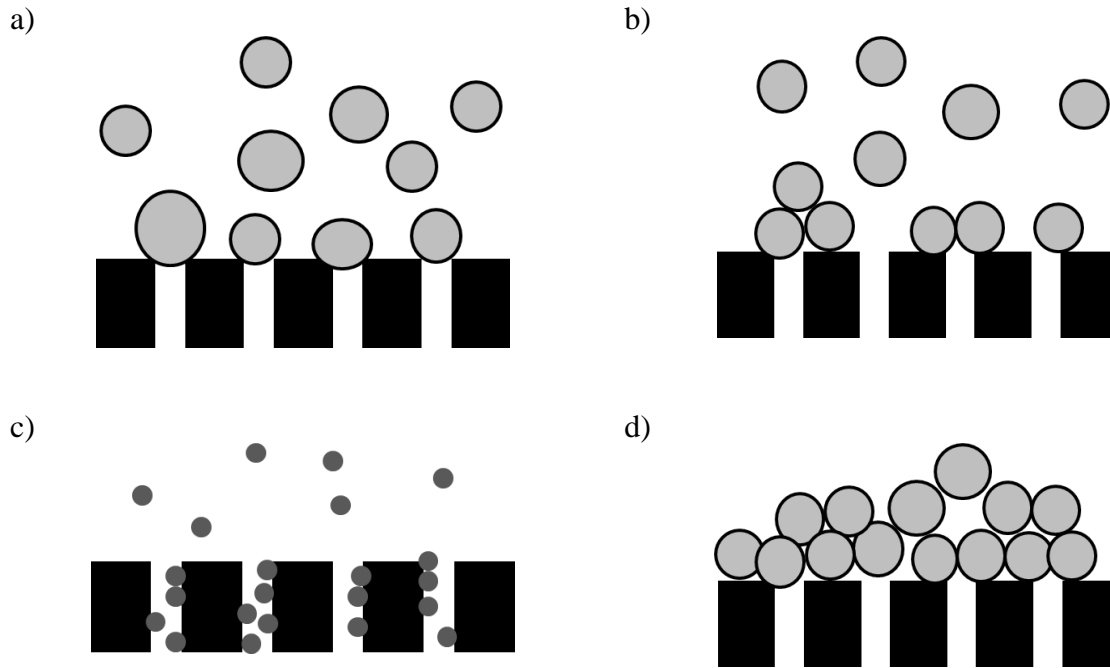


Figure 1. 10 : Présentation des différents mécanismes de colmatage (Bowen *et al.*, 1995), (El Rayess *et al.*, 2012).

El Rayess *et al.* (2012) présentent le mécanisme de formation du colmatage lors du procédé de microfiltration du vin rouge (El Rayess *et al.*, 2012). Ils montrent que les particules présentes dans le vin (tannins, pectines et mannoprotéines) influent sur la formation du colmatage de façon différente. Selon les auteurs, les mannoprotéines engendrent le moins d'impact sur la formation du colmatage, suivies par les tannins et pour finir les pectines qui interagissent le plus dans ce mécanisme en formant une couche gélifiée à la surface de la membrane. L'adsorption rapide des tannins participe au blocage des pores et peut entraîner une agglomération, ce qui induit la formation du colmatage. Un lien est également établi entre la diminution de la vitesse de filtration tangentielle, et la diminution du flux du perméat.

Espinasse *et al.* (2008) mettent en évidence le caractère irréversible du colmatage qui se forme lors de la filtration tangentielle d'une suspension de latex (Espinasse *et al.*, 2008). En faisant varier la vitesse d'écoulement, ils concluent que la valeur du flux critique augmente avec la vitesse, établissant un lien entre la formation de la couche polarisée et le débit tangentiel appliqué. Ils montrent également que la pression osmotique moyenne à la membrane augmente avec la vitesse tangentielle, car pour de fortes vitesses la valeur de la pression osmotique moyenne est proche de la pression osmotique critique, ce qui selon les auteurs entrainerait la formation d'une couche polarisée plus homogène le long de la membrane. Ils montrent également que l'ajout de sel à la suspension peut avoir une influence sur la formation du colmatage, car les interactions entre les particules diminuent avec l'ajout du sel. Le flux critique est donc atteint pour des pressions transmembranaires plus basses

lorsque la quantité de sel est plus faible. Cette observation met en évidence l'importance qu'ont les interactions inter-particulaires sur la formation du colmatage.

Sendekie et Bacchin. (2016) ont étudié le lien entre les conditions hydrodynamiques de filtration et les paramètres physico-chimiques de la suspension filtrée. Leurs dispositifs de filtration sont espacés d'une distance de 10 μm , et leur permet de visualiser le blocage des pores en temps réel. Ils font également varier la géométrie d'entrée des canaux de filtration, et comparent la formation du colmatage. De la même façon qu'Espinasse *et al.* (2008) ils concluent que les interactions colloïdales contrôlent la formation du colmatage lors de la filtration. Ils montrent également que pour une vitesse importante ainsi qu'une force ionique élevée, le procédé est dominé par le cisaillement exercé à l'entrée des pores, qui retarde la formation du colmatage (Sendekie and Bacchin, 2016).

De nombreuses simulations numériques de la formation du colmatage sont également disponibles dans la littérature, comme par exemple le modèle que proposent Bacchin *et al.* (2002) qui vise à décrire la formation du colmatage, et analyser le flux critique et le flux limite pour caractériser l'irréversibilité du dépôt formé (Bacchin *et al.*, 2002). Le modèle établi est capable de prédire la formation des couches de polarisation et de colmatage pour l'ultrafiltration de différentes suspensions colloïdales. Dans ce modèle, les interactions colloïdales interviennent dans le mécanisme de transfert et dans le procédé de formation du colmatage, permettant ainsi d'accéder à une description réaliste de l'accumulation de matière de la transition liquide/solide. La pression osmotique ainsi que la fraction volumique de la suspension sont des paramètres clés car ils indiquent la transition liquide/solide, et donc la formation du colmatage. Ils mettent en évidence l'impact des conditions opératoires, comme la pression transmembranaire, et des propriétés physico-chimiques des suspensions, sur le flux du perméat et la distribution de concentration par simulation numérique, concluant ainsi que la couche de colmatage se forme lorsqu'une valeur critique de la concentration à la membrane est atteinte, correspondant à un maximum de la pression osmotique et à la baisse du flux au perméat. Les auteurs mettent en évidence l'importance des interactions entre les particules colloïdales dans la formation d'agrégats à la surface de la membrane, engendrant ainsi une couche solide irréversible.

Gésan-Guiziou *et al.* (1999) étudient l'effet des conditions opératoires sur le flux limite lors de la microfiltration de lait écrémé avec des membranes en céramique pour séparer les micelles de caséines du soluté de protéines (Gésan-Guiziou *et al.*, 1999). Leur étude montre que la pression transmembranaire, le flux de perméation et le cisaillement à la surface de la membrane par le fluide en circulation jouent un rôle majeur dans la zone critique atteinte

lors de la microfiltration. Lorsque le flux critique est atteint, l'épaisseur du dépôt augmente à la surface de la membrane, et le dépôt devient de plus en plus consistant et irréversible.

Plus tard, Bacchin *et al.* (2011) investiguent de façon expérimentale l'interaction entre les particules colloïdales et l'influence sur le colmatage des membrane par la technique d'observation directe (DO) lors d'une filtration frontale (Bacchin *et al.*, 2011). Ils établissent un lien entre le flux critique et les interactions entre les particules et le substrat, et les particules elles-mêmes, comme vu dans le paragraphe précédent. Ils créent un dispositif en PDMS qui comprend une succession de 27 micro-canaux, remplaçant ainsi une membrane, et permettant une visualisation de côté complète par microscopie digitale. Ces micro-canaux présentent des constriction, dont la plus petite distance est de 20 μm , comme illustré sur la **Figure 1. 11**.

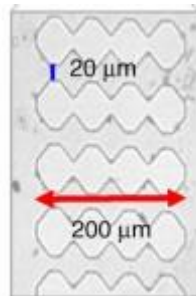


Figure 1. 11 : Illustration des micro-canaux en PDMS (adaptée de (Bacchin *et al.*, 2011)).

Ils mettent en évidence deux blocages de pores différents en fonction du caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface des micro-canaux. Lorsque le substrat est hydrophobe, le blocage des pores qui se forme, a d'importantes conséquences sur l'efficacité du procédé, l'amas de particules qui se forme à l'entrée des micro-canaux mène rapidement à la formation d'une couche de colmatage. Lorsque le PDMS est plus hydrophile, l'amas de particules formé est moins résistant à l'écoulement, et permet aux particules de circuler dans les micro-canaux.

Bacchin *et al.* (2014) examinent également l'impact de la structure des micro-canaux sur le mécanisme de blocage des pores (Bacchin *et al.*, 2014). Ils observent par microscopie le colmatage de micro-canaux de 20 μm d'épaisseur par une suspension de billes de latex de 5 μm de diamètre, et comparent trois configurations différentes de micro-canaux et font ainsi varier la tortuosité des micro-canaux. Ils concluent ainsi que plus la tortuosité est élevée, plus le blocage interne sera important, avant de bloquer l'entrée des micro-canaux. Une simulation numérique leur permet également de quantifier l'influence du nombre de particules. En revanche, celle-ci ne permet pas de caractériser la dynamique du blocage des pores principalement car les interactions inter-particulaires et l'entraînement des particules entre elles ne peuvent être pris en compte.

2.7.2 Modèle de résistances au transfert de matière

Selon la loi de Darcy, le flux de perméation est directement proportionnel à la PTM et inversement proportionnel à la viscosité de la solution et à la résistance de la membrane (R_m), la résistance de la couche gélifiée (R_g), de la couche de polarisation de concentration (R_{cp}) et du colmatage interne (R_{if}), comme décrit sur la figure ci-dessous (**Figure 1. 12**).

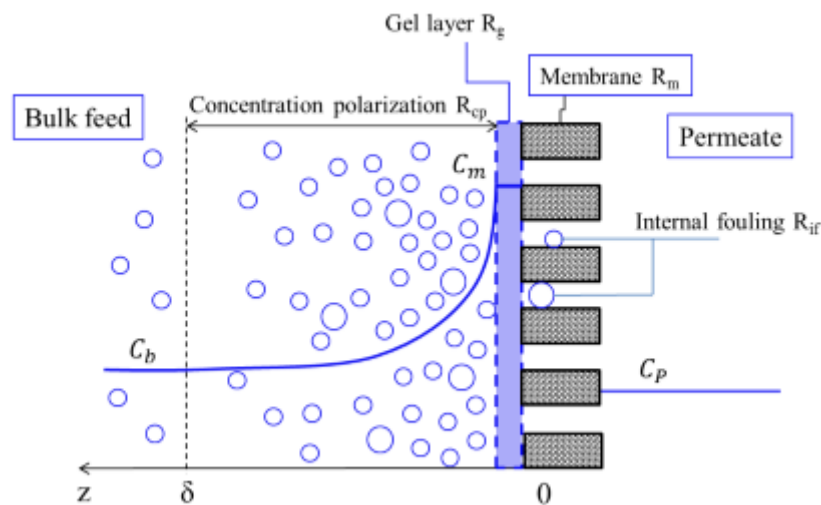


Figure 1. 12 : Description des différentes résistances au transfert de matière lors du procédé, adapté de (Jin, 2014).

Pour ce modèle, le flux de perméation s'exprime :

$$\mathbf{Jv} = \frac{\text{PTM}}{\eta \cdot Rt} = \frac{\text{PTM}}{\eta \cdot (R_m + R_g + R_{cp} + R_{if})} \quad \text{Eq 1.11}$$

avec :

- R_m la résistance de la membrane,
- R_g la résistance de la couche gélifiée,
- R_{cp} la résistance de la couche de polarisation de concentration,
- R_{if} la résistance du colmatage interne.

2.7.3 Nettoyage des membranes

Pour améliorer les performances de filtration et la perméabilité de la membrane, des procédés de nettoyage sont mis en place en industrie pour tenter d'enlever les couches se

formant lors de la filtration. Toutes les membranes sont soumises au phénomène de colmatage lors de la filtration d'un liquide, à plus ou moins grande importance. Bien que de nombreuses études se soient consacrées à l'influence des conditions expérimentales sur le colmatage, le nettoyage de la membrane reste inévitable pour maintenir les propriétés de filtration des membranes. Cependant, le nettoyage de la membrane ne pouvant pas s'effectuer lors de la filtration, il convient donc d'arrêter la filtration afin de le mettre en œuvre, ce qui est souvent long, compliqué et coûteux. Un autre inconvénient est qu'il n'existe pas une unique façon de procéder au nettoyage d'une membrane et chaque configuration doit être prise en considération en prenant en compte les propriétés physico-chimiques de la solution filtrée et la composition de la membrane. De nos jours, quatre méthodes se distinguent (Bowen *et al.*, 1989), (Daufin *et al.*, 1998), (Jin, 2014)) :

- Le nettoyage mécanique : cette méthode consiste à utiliser une force externe pour enlever le dépôt créé, comme de la turbulence, produire un écoulement inverse, utiliser une PTM inverse, des disques tournants ou encore des écoulements secondaires à vortex.
- Le nettoyage chimique : une solution détergente est utilisée pour produire une interaction hétérogène avec la couche colmatée et la surface de la membrane. En fonction de la solution filtrée, des détergents alcalins ou acides peuvent être utilisés.
- Le nettoyage biologique : une étape de nettoyage enzymatique qui peut être ajoutée au nettoyage chimique, nécessitant une adaptation des conditions opératoires pour optimiser l'action enzymatique (pH, température).
- Le nettoyage électrique : un courant électrique est produit à travers la membrane, dans lequel les particules chargées vont se déplacer dans la direction du champ électrique. Cette technique ne nécessite pas l'arrêt du procédé de filtration.

De nombreuses études s'intéressent aux phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage des membranes lors du procédé d'ultrafiltration. Cependant peu d'entre elles se sont intéressées aux contraintes qui s'exercent au sein de ces couches concentrées, en lien avec les interactions entre les particules colloïdes accumulées. La connaissance du comportement rhéologique des suspensions devient donc importante pour apporter des éléments de réponses aux questions qui se posent au sujet des mécanismes de formation des couches concentrées.

3. Rhéométrie

3.1 Principe

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière. Elle a pour objet d'analyser les comportements mécaniques et la structure des substances, ainsi que d'établir leurs lois de comportement.

Pour les corps solides, plusieurs déformations peuvent être rencontrées, les déformations élastiques dans le cas de solides parfaits, où le corps retrouve sa forme initiale après déformation, et les déformations plastiques dans les autres cas.

Pour les liquides et gaz parfaits, l'énergie dépensée lors de la déformation est dissipée dans le fluide sous forme de chaleur et ne peut être retrouvée lors de l'arrêt de la déformation (Gebhard, 1998). Seule une petite partie des liquides a un comportement qui se rapproche de celui d'un liquide parfait lorsque des efforts sont appliqués, le reste des liquides montrent un comportement rhéologique répertorié entre le comportement liquide et le comportement solide, en fonction du caractère élastique et visqueux qu'ils présentent. Certains peuvent présenter les deux comportements, et sont donc classifiés de fluides « visco-élastiques ».

Dans le but d'analyser les propriétés rhéologiques des fluides concernés, une technique expérimentale, appelée **rhéométrie**, consistant à mesurer la viscosité obtenue après l'application d'une déformation sous forme de cisaillement est mise en œuvre. Dans cette étude, seul le comportement de liquides va être détaillé. La mesure de la viscosité d'un liquide nécessite au premier abord la définition des paramètres intervenants lors de l'écoulement. Isaac Newton a été le premier à exprimer la loi qui décrit la viscosité d'un liquide lors d'un écoulement :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq 1. 12}$$

avec

- τ la contrainte au sein du liquide (Pa),
- η la viscosité (Pa.s),
- $\dot{\gamma}$ le gradient de cisaillement (s^{-1}).

Plusieurs types de mesures peuvent être effectuées à l'aide d'un rhéomètre, en appliquant soit une contrainte, soit un gradient de cisaillement, et en mesurant la grandeur non

appliquée, pour remonter à la viscosité. Voici les différentes configurations opératoires disponibles avec ce type d'instrumentation :

- Ecoulement entre deux plaques planes parallèles,
- Ecoulement entre une géométrie cône et une géométrie plane,
- Ecoulement dans l'intervalle entre deux géométries cylindriques coaxiales et de diamètres différents,
- Ecoulement à travers des tuyaux, tubes ou capillaires.

Dans le cas d'un écoulement entre deux plaques planes parallèles, lors de l'application d'une contrainte τ , une force F (N) est exercée sur une certaine surface de l'échantillon S (m²) à l'interface entre la plaque supérieure et le liquide, avec la formule suivante :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad \text{Eq 1. 13}$$

Une vitesse maximum d'écoulement V (m.s⁻¹) est donc trouvée entre la plaque supérieure et l'interface liquide, ainsi qu'un gradient de vitesses décroissantes jusqu'à la plaque inférieure immobile en traversant l'échantillon d'une hauteur H (m). La portion de vitesse produite sur la hauteur de l'échantillon est appelée gradient de cisaillement (s⁻¹) :

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dH} \quad \text{Eq 1. 14}$$

3.2 Comportements rhéologique de différents types de systèmes

A l'issue des mesures rhéométriques, un lien entre le gradient de cisaillement et la contrainte est obtenu, et représenté sous la forme d'une courbe de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement, appelé courbe d'écoulement. Ces courbes définissent le comportement rhéométrique du système concerné et permettent de différencier plusieurs domaines de comportement en fonction des valeurs de contraintes obtenues aux régimes permanents, lors de l'application de gradients de cisaillement.

La **Figure 1. 13 a) et b)** montre les différents comportements pouvant être obtenus :

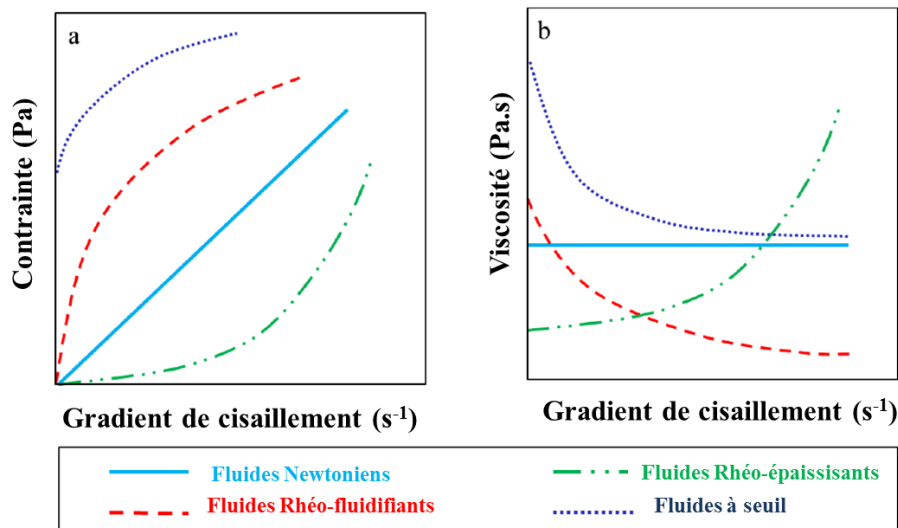


Figure 1. 13 : Comportements rhéologiques des différents fluides, a) courbe d'écoulement, b) courbe de viscosité

Deux grandes familles de comportement sont distinguées : les fluides Newtoniens et les fluides non-Newtoniens. Leurs spécificités vont être détaillées dans les parties suivantes.

3.2.1 Fluides Newtoniens

Pour les liquides dits Newtoniens, la contrainte visqueuse est proportionnelle au gradient de cisaillement appliqué (Bachelor, 2000). Quelques fluides communs comme l'eau, et certaines huiles minérales sont associés au comportement Newtonien, notamment pour des calculs sous des conditions ordinaires.

3.2.2 Fluides non-Newtoniens

Les liquides qui ne s'accordent pas à cette description rentrent dans la famille des liquides non-Newtoniens. Il y a trois types de comportements rencontrés dans cette famille : les liquides rhéo-fluidifiants (ou pseudo-plastiques) dont la viscosité diminue lorsque le gradient de cisaillement appliqué augmente, les liquides rhéo-épaississants (ou dilatants) qui montrent un comportement opposé au précédent avec une augmentation de la viscosité pour des gradients de cisaillement croissants, et les fluides à seuil d'écoulement, qui en-dessous d'une certaine valeur de cisaillement ne se mettent pas en écoulement. Cette valeur de contrainte exercée dans l'échantillon s'appelle la contrainte seuil, et lorsqu'elle est atteinte, le système se met en écoulement, et peut présenter un comportement de type Newtonien ou non-Newtonien.

Plusieurs modèles peuvent décrire les comportements non-Newtoniens, comme la loi puissance ou la loi Herschel-Buckley (Macosko, 1994) :

$$\text{Loi Puissance :} \quad \tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq 1. 15}$$

$$\text{Loi Herschel-Buckley :} \quad \tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq 1. 16}$$

avec

- τ_0 la contrainte seuil (Pa),
- τ la contrainte (Pa),
- K la consistance,
- n l'indice de comportement ($n > 1$ pour les fluides rhéo-épaississants, $0 < n < 1$ pour les fluides rhéo-fluidifiants, et $n = 1$ pour les fluides Newtoniens).

Les fluides rhéo-épaississants sont plutôt rares, et généralement évités dans le domaine industriel car ils engendrent certains inconvénients. En effet, des défaillances du moteur d'agitation à cause du surrégime occasionné, ou encore le colmatage de tuyaux peuvent être rencontrés en raison du passage d'un état stable à un état de floculation de ce type de fluide. Cependant, une quantité contrôlée de ce type de fluide peut parfois être utile (Barnes, 1989). Il existe certains domaines, comme dans l'armement, où utiliser ce genre de fluides peut présenter des avantages, notamment pour ce qui concerne la sécurité avec des matériaux qui se rigidifient lors de l'impact d'une balle (Wagner and Brady, 2009).

En ce qui concerne les fluides rhéo-fluidifiants, ils sont présents dans notre vie de tous les jours, comme par exemple les produits alimentaires de type ketchup, mayonnaise, mais également dans les produits d'hygiène (dentifrice, gel douche, etc), ainsi que certains produits de beauté et notre sang.

Selon Barnes (1997), tous les matériaux rhéo-fluidifiants présentent la caractéristique de retrouver leur structure initiale après avoir été déformé, appelée **thixotropie** (Barnes, 1997). Ces travaux affirment que la thixotropie intervient en raison d'un changement dans la structure des fluides concernés. Comme le montre la **Figure 1. 14**, le fluide qui présente un réseau organisé d'une façon au repos, va être soumis, lors des déformations, à une compétition entre le cisaillement dû à l'écoulement, qui va diminuer la viscosité du fluide, et entre le mouvement brownien des particules qui va amener les particules à se réorganiser au sein du fluide, et reprendre sa structure initiale (Barnes, 1997). Le temps de restructuration peut aller de quelques minutes à plusieurs heures.

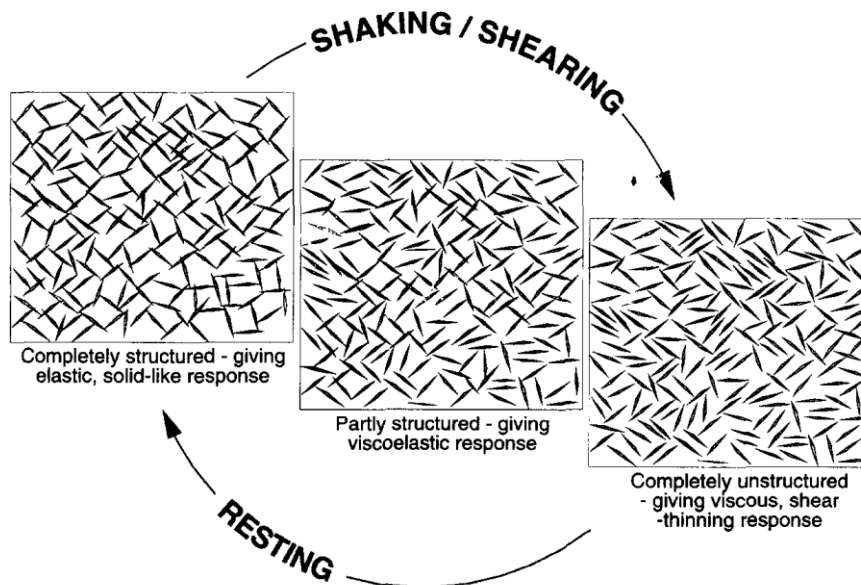


Figure 1. 14 :Organisation des particules au sein d'un fluide thixotrope lors d'un cisaillement (adapté de (Barnes, 1997)).

Les suspensions, en particulier les suspensions colloïdales, peuvent présenter les comportements rhéologiques exposés précédemment, allant du rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant et des comportements dépendants du temps (thixotropie) (Macosko, 1994) (**Figure 1. 15**). Ces comportements sont associés à des changements de structure pour différents régimes d'écoulement). Figure 1.16 (Wagner and Brady, 2009).

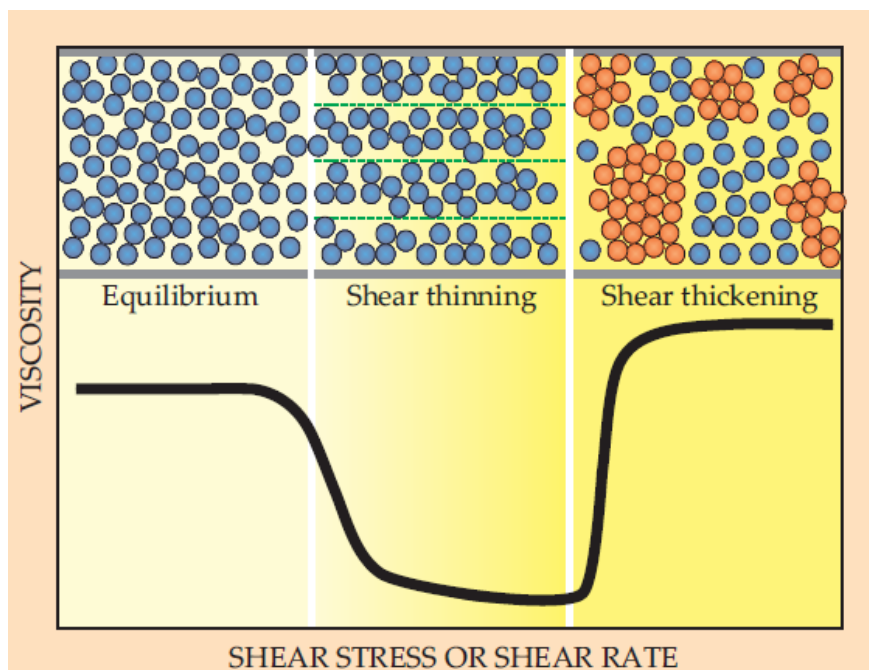


Figure 1. 15 : Comportement rhéologique en fonction de la viscosité du fluide considéré et du cisaillement et des contraintes exercés.

Une autre méthode de caractérisation permettant d'obtenir des informations sur la structure et l'organisation des particules colloïdales lors de l'ultrafiltration est utilisée. Les résultats obtenus permettront d'apporter des informations concernant la concentration au sein des couches de concentrations, qui est un paramètre important pour accéder à l'objectif final de cette étude. Cette méthode est présentée dans la partie suivante.

4. Expérience de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

4.1 Principe du rayonnement synchrotron

Les rayons X sont une forme de rayonnements électromagnétiques, comme la lumière blanche visible, mais sont situés à un niveau de longueur d'onde non visible, entre le rayonnement ultraviolet et les rayons gamma. La plupart des rayons X ont une longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 nm, ce qui est de l'ordre des distances inter-atomiques, et donc rend les rayons X particulièrement adaptés à l'étude des atomes.

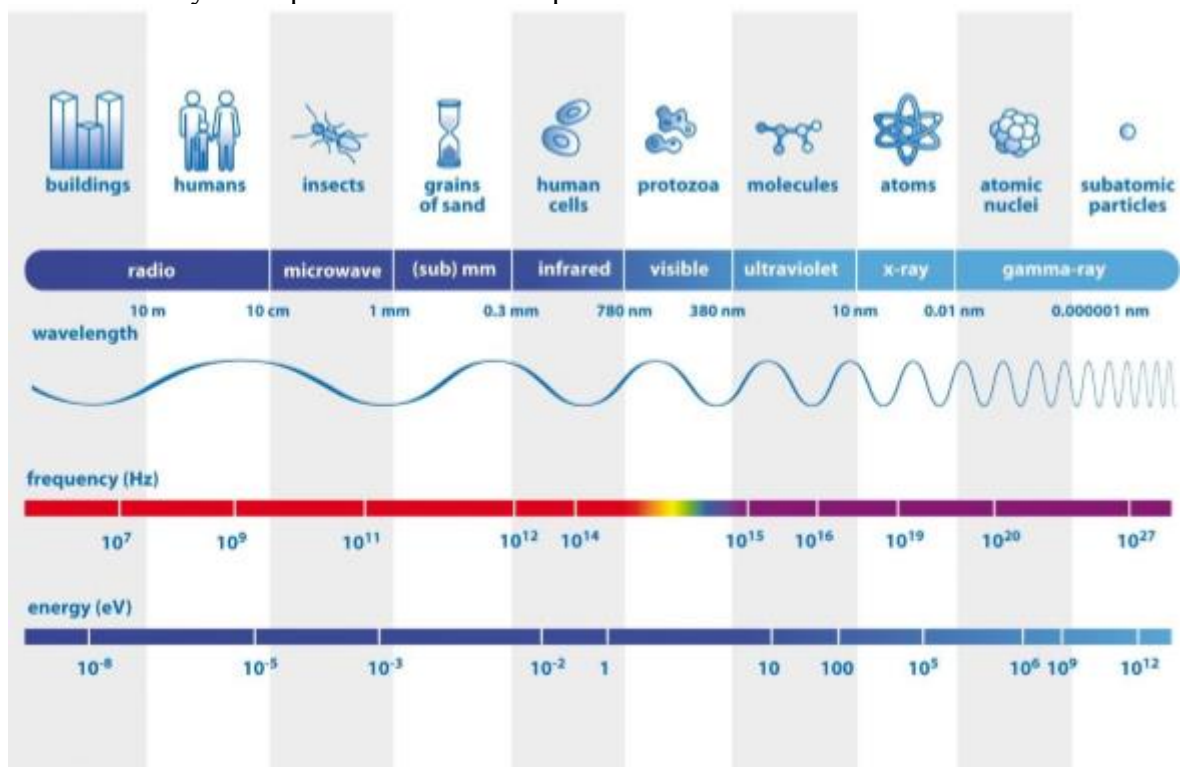


Figure 1. 16 : Spectre de lumière avec les longueurs d'onde associées.

Les rayons X sont très utilisés dans le domaine de l'imagerie médicale grâce à leur forte pénétration à travers un matériau, et sont absorbés par les parties du corps qui possèdent la plus grande densité d'électrons, comme les os par exemple.

Il existe une différence entre le rayonnement X utilisé dans le milieu médical et le rayonnement X synchrotron, ce dernier est cent milliards de fois plus fort que les rayons X en milieu médical.

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) produit des rayons X à haute énergie, appelés « hard X rays ». Les rayons X synchrotron possèdent une énergie comprise entre 10 et 120 keV, et ont une longueur d'onde de 0.10 à 0.01 nm. Les propriétés spécifiques des rayons X synchrotron en font un outil de mesures *in-situ* permettant une grande variété d'analyses en temps réel au cours des expériences.

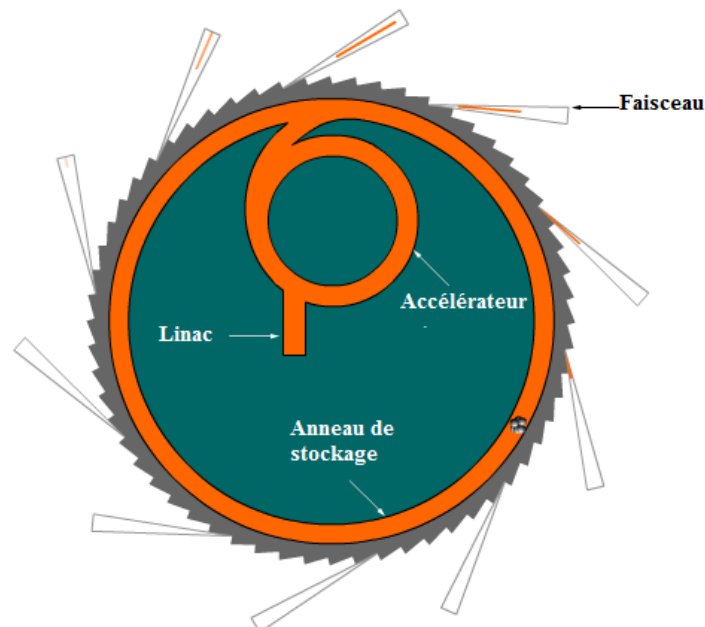


Figure 1. 17 : Explication du fonctionnement du synchrotron (source : www.esrf.eu)

Des électrons sont émis dans le Linac, et sont transmis à l'anneau d'accélération. Ils sont accélérés jusqu'à ce qu'ils atteignent une énergie de 6 GeV, et sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage, où ils circulent à énergie constante pendant plusieurs heures. Chaque fois que ces électrons passent à travers un onduleur, dispositif formé d'une série d'aimants en alternance, ils émettent un faisceau de rayons X dirigé vers les cabines d'expérience.

4.2 Principe du SAXS

L'absorption et la diffusion sont les deux interactions principales entre les rayons X et la matière. Il peut y avoir perte d'énergie, ou non, lors de la diffusion, selon si la radiation diffusée présente la même longueur d'onde que l'onde incidente, tel que lors de la diffusion de Compton (diffusion inélastique), ou si les deux radiations ont la même longueur d'onde, tel que pour la diffusion de Rayleigh ou Thomson (diffusion élastique) (Hubbell and Overbo, 1979).

La diffusion de rayons X aux petits angles, en anglais small angle X rays scattering (SAXS), est basée sur la diffusion élastique qui est souvent exploitée pour analyser la microstructure et la dynamique en état transitoire d'un matériau et des systèmes reliés.

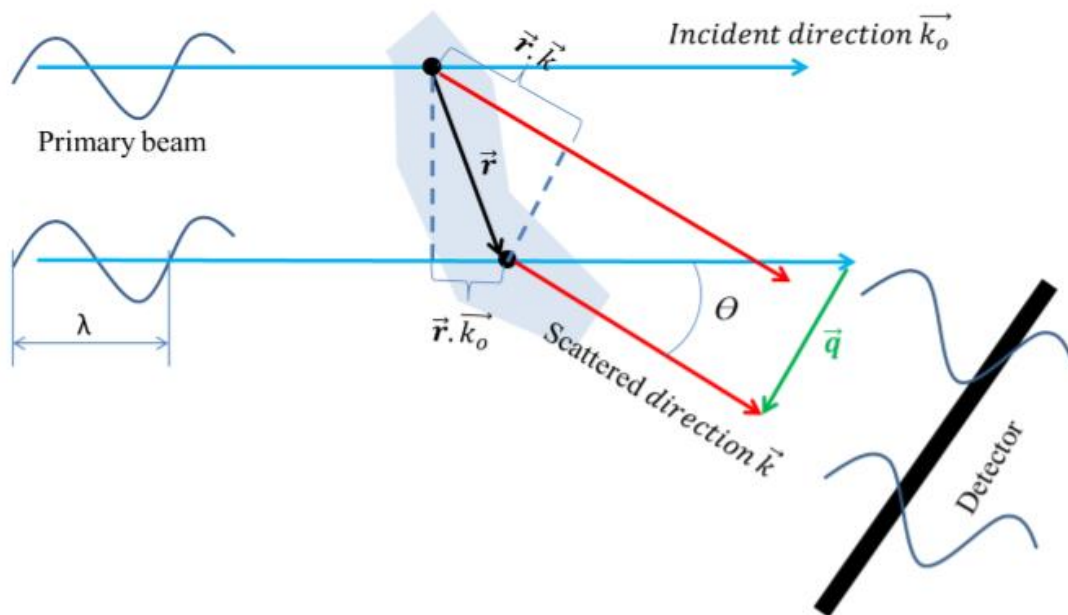


Figure 1. 18 : Représentation d'une diffusion élastique (adaptée de Heimo and Yashveer 2011)).

Lorsque les rayons X frappent les atomes, des électrons vont se libérer car l'énergie délivrée par le faisceau est bien plus importante que l'énergie de liaison d'un atome, et ils deviennent la source de l'onde diffusée. Chaque électron va diffuser une onde qui produit un spectre d'interférence sur le détecteur, comme le montre la **Figure 1. 18**. Comme les électrons proviennent de positions différentes, ils atteignent le détecteur avec un certain retard les uns par rapport aux autres en empruntant des chemins différents. La différence de chemin L peut s'exprimer de la façon suivante :

$$L = -\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \quad \text{Eq 1. 17}$$

avec \vec{k}_o et \vec{k} les vecteurs unitaires indiquant respectivement la direction incidente et diffusée.

Le retard de phase s'exprime de la façon suivante :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{L} = - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_o) = - \vec{q} \cdot \vec{r} \quad \text{Eq 1.18}$$

$$\text{Avec } \vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_o) \quad \text{Eq 1.19}$$

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Eq 1.20}$$

Plusieurs appellations définissent q dans la littérature, comme « longueur de vecteur de diffusion », ou « moment de transfert » ou « vecteur d'onde ». La dimension de q est en nm^{-1} , ce qui explique que le spectre de diffusion soit généralement appelé « structure dans l'espace inverse ».

4.2.1 Facteur de forme

La diffusion d'une particule peut être expliquée grâce au spectre d'interférence produit par toutes les ondes envoyées au détecteur depuis les électrons ou atomes à l'intérieur de la particule. Le spectre diffusé correspondant à un échantillon peut être simplement décrit en termes d'espace inverse. Si la densité électronique d'une particule en un point défini par le vecteur \vec{r} est désignée par $\rho_1(\vec{r})$, l'amplitude de la diffusion locale $A_1(q)$ est la somme de tous les électrons individuels et leur décalage correspondant noté $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ (Brumberger, 1994), (Guinier and Fournet, 1955).

$$A_1(\mathbf{q}) = \int_V \rho_1(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot d\vec{r} \quad \text{Eq 1.21}$$

Cette relation est la transformée de Fourier de la densité d'un électron. Plus les électrons sont présents dans le volume de l'échantillon, plus il y aura d'ondes diffusées.

Les ondes diffusées sont cohérentes, ce qui indique que les amplitudes des ondes sont ajoutées les unes aux autres. L'intensité est donc obtenue par le carré de la valeur absolue de la somme des amplitudes, $A_1(q)$. Par exemple, pour une particule de volume V_1 dotée d'un électron de densité ρ_1 , l'intensité totale diffusée est donnée par l'équation suivante :

$$I_1 = |A_1(\mathbf{q})|^2 = \rho_1^2 \cdot V_1^2 \cdot P(\mathbf{q}) \quad \text{Eq 1.22}$$

où $P(q)$ est le facteur de forme de la particule.

En pratique, plusieurs particules sont illuminées au même moment. Le spectre de diffusion observé correspond au facteur de forme d'une seule particule, si toutes les particules possèdent la même forme et la même taille, dans le cas d'un échantillon monodisperse, et si les particules sont assez éloignées les unes des autres (échantillon dilué) (Glatter and Krakty, 1982), (Narayanan, 2008).

Pour un échantillon dilué, l'interaction inter-particulaire peut être négligée, l'intensité diffusée dépend donc uniquement de la forme et de la taille des particules. Dans le cas particulier d'une sphère de rayon R , d'une densité uniforme, l'intensité diffusée est donnée par Rayleigh (Glatter and Krakty, 1982):

$$I_1(\mathbf{q}) = \rho_1^2 \cdot V_1^2 \cdot \left[3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad \text{Eq 1.23}$$

Le facteur de forme s'exprime de la façon suivante :

$$P(\mathbf{q}) = \left[3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad \text{Eq 1.24}$$

4.2.2 Facteur de structure

Quand un système de particules se concentre, les particules se rapprochent les unes des autres, et la distance inter-particulaire est alors du même ordre de grandeur que les distances à l'intérieur des particules. Le spectre d'interférence contient les diffusions provenant des particules voisines. Ce spectre d'interférences additionnelles multiplié au facteur de forme d'une seule particule est appelé le facteur de structure (**Figure 1. 19**). Dans le cas particulier de particules sphériques et monodisperses, avec des interactions inter-particulaires identiques, l'intensité diffusée peut être séparée en deux termes, comme montré dans l'équation suivante (Lindner and Zemb, 2002) :

$$S(\mathbf{q}) = \mathbf{1} + \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle N \quad \text{Eq 1.25}$$

Où N est le nombre de particules, \vec{r}_i et \vec{r}_j la position des particules i et j .

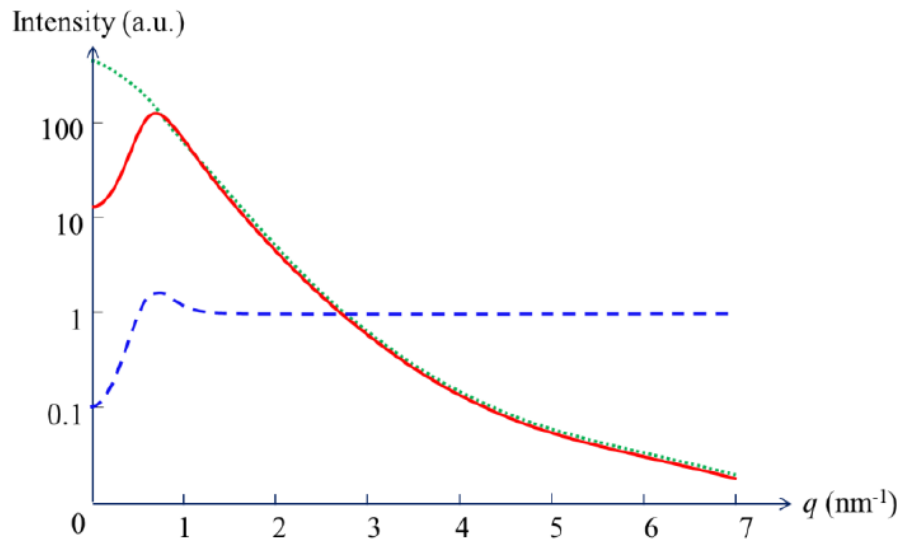


Figure 1.19 : profil obtenu par SAXS (courbe rouge) d'une dispersion concentrée de particules ; courbe verte : facteur de forme d'une seule particule ; courbe bleu : facteur de structure des particules environnantes.

Dans le profil obtenu par SAXS, les effets de structure commencent à être visibles pour de faibles valeurs de q grâce à la formation d'une onde additionnelle, et lorsque $q \rightarrow \infty$, $S(q) = 1$.

4.2.3 Intensité diffusée

Le spectre de diffusion d'un échantillon est le résultat de toutes les ondes diffusées par les particules de celui-ci. Il est aussi bien influencé par l'interaction des particules entre elles, que par le milieu les contenant. Les particules contenues dans le milieu doivent avoir une densité d'électron différente de celle du milieu, pour pouvoir être visibles dans le spectre de diffusion. Plus la différence de densité d'électron entre les particules et le milieu est forte, plus la visibilité de celles-ci sera importante. Si la densité est la même pour les deux phases, les particules ne peuvent pas être distinguées dans le spectre de diffusion. Pour un échantillon monodisperse, l'équation précédente s'écrit de la façon suivante :

$$I(\mathbf{q}) = N \cdot \Delta\rho^2 \cdot V_1^2 \cdot P(\mathbf{q}) \cdot S(\mathbf{q}) \quad \text{Eq 1.26}$$

où $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_m$, appelé « contraste », représente la différence de densité d'électron entre les particules et le milieu. Ainsi, pour un système particule-solvant défini à de fortes valeurs de q , où $S(q)=1$, l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de particules par unité de volume.

5. Caractérisation et observation du colmatage des membranes

Dans le but de comprendre le mécanisme de colmatage, de le prévenir ou du moins limiter sa formation, de nombreuses études sont dédiées à l'investigation de trois régions : la membrane, la couche limite de concentration et le fluide en écoulement dans le module membranaire (Chen *et al.*, 2004). De nombreuses études ont déjà été faites sur la caractérisation de la concentration au sein des couches de colmatage et de polarisation de concentration qui se forment lors du procédé d'ultrafiltration. En revanche, il existe un manque d'information dans la littérature concernant les niveaux de contraintes atteints au sein de couches concentrées, ainsi que le champ hydrodynamique au voisinage de la membrane. Caractériser la vitesse dans une cellule de filtration lors du procédé de filtration donne accès au gradient de cisaillement au voisinage de la membrane de filtration, phénomène qui peut être utilisé pour le décolmatage des membranes.

Des méthodes d'observation *in-situ* présentent l'avantage de permettre la caractérisation du dépôt formé en conditions réelles de filtration sans extraire l'échantillon concentré près de la membrane. Deux types de caractérisation *in-situ* sont distingués : les méthodes optiques et les méthodes non-optiques (Chen *et al.*, 2004). Ces techniques, ainsi que leurs applications dans le domaine de la filtration, vont être détaillées dans la section suivante.

5.1 Techniques d'observation optiques

5.1.1 Observation directe à travers/au-dessus de la membrane (DOTM/DOAM)

Cette technique fait partie des moyens d'observation *in-situ* non invasifs. Elle repose sur l'utilisation d'un microscope monté en association avec une caméra. L'objectif du microscope focalise sur la membrane du côté du canal de perméation, à travers une fenêtre de visualisation transparente positionnée dans la cellule de filtration à l'endroit voulu. Cette technique est applicable uniquement à l'aide d'une membrane qui devient transparente lorsqu'elle mouillée et qui permet donc une visualisation du dépôt qui se forme au cours du procédé. Li *et al.* (1998) ont utilisé cette technique au cours du procédé de filtration tangentielle d'une suspension de levures d'un diamètre de 5 μm et de billes de latex d'un diamètre allant de 3 à 11.9 μm , à une concentration comprise dans une gamme de 0.05 à 0.057 wt% dans la suspension d'alimentation (Li *et al.*, 1998). Cette technique permet une visualisation à l'interface entre la surface de la membrane et le dépôt qui se forme au cours du

temps. Le flux critique est lié à la vitesse tangentielle et la taille des particules concernant le dépôt formé en analysant la surface de membrane couverte au cours du procédé. Cette méthode est donc qualitative, et non quantitative.

Marselina *et al.* (2008) se sont servi de cette méthode pour caractériser le colmatage d'une membrane en fibre creuse, en analysant la quantité de gel restant sur la membrane après avoir procédé à des opérations de nettoyage (Marselina *et al.*, 2008). De la fluorescence peut être ajoutée à cette technique, pour permettre une meilleure visualisation et l'utilisation d'un microscope confocal (Chen *et al.*, 2004).

Une seconde technique sensiblement identique à la DOTM existe, mais met en jeu cette fois-ci une observation en plaçant un microscope du côté du canal de filtration, nommée visualisation (ou observation) directe au-dessus de la membrane (désignée DVAM ou DOAM). Cette technique a été utilisée pour la première fois par Mores et Davis dans le but de caractériser la formation du dépôt lors de microfiltration tangentielle avec des membranes planes en forme de disque en acétate de cellulose et en aluminium anodisé, et l'efficacité du procédé de nettoyage qui suit (Mores and Davis, 2001). Le dispositif optique est composé d'une caméra couleur (Victor Company, Japon, TK-1270-U), reliée à un microscope Nikon dotée d'une lentille Olympus de grossissement x20 ou d'une lentille Nikon de grossissement x10. Le grossissement final obtenu est respectivement de 700 ou de 350. L'avantage de cette configuration est qu'elle est réalisable avec n'importe quel type de membrane, en revanche la solution en alimentation doit être assez limpide pour permettre la visualisation (Mendret *et al.*, 2007).

Knutsen et Davis (2006) ont utilisé cette technique pour investiguer le lien entre le débit tangentiel, le flux de perméation et la quantité de particules accumulées sur la membrane, avec le même montage que celui utilisé précédemment. Ils ont pu observer deux types de transport au sein du colmatage au cours du procédé. D'un côté, les particules s'écoulent au-dessus de la membrane à cause du flux convectif vers le perméat avec une certaine décélération, et d'un autre côté, les particules circulent à la surface avec une vitesse réduite (Knutsen and Davis, 2006).

5.1.2 Microscopie confocale à balayage laser (CLSM)

La microscopie confocale à balayage laser est une autre technique permettant d'obtenir des images de haute résolution du dépôt se formant lors d'un procédé de filtration, en capturant des images à l'aide d'un microscope focalisé sur la membrane dans le canal

d'alimentation. Cette technique offre l'avantage d'un plan focal avec une faible profondeur de champ grâce à l'objectif du microscope utilisé (Mendret, 2007).

Le principe de ce moyen d'observation repose sur l'éclairage laser qui est envoyé au-dessus de la membrane dans le canal de filtration, et sur des marqueurs fluorescents, qu'ils soient introduits dans la suspension d'alimentation ou qu'ils soient les particules filtrées elles-mêmes possédant des propriétés de fluorescence, naturelles ou obtenues par modification chimique. La longueur d'onde émise par les marqueurs fluorescents est détectée par des photo-multiplieurs, et convertie en signal numérique permettant la création d'une image. La microscopie confocale en fluorescence offre une meilleure qualité que la microscopie en fluorescence classique. En effet, cette dernière méthode présente l'inconvénient d'une contamination des images par le bruit produit par la fluorescence venant des particules en dehors du plan focal observé. Une configuration de microscopie confocale à balayage laser permet donc d'éviter que la lumière des plans entourant le plan focal n'apporte une pollution aux images obtenues (Mendret, 2007). Un autre avantage est que la technique permet de visualiser plusieurs espèces, avec des émissions de longueurs d'ondes différentes. En revanche, l'inconvénient est que le caractère fluorescent des traceurs ajoutés, ou la modification chimique des particules investiguées pour obtenir la fluorescence, peut modifier les paramètres physico-chimiques de la suspension d'alimentation, et de ce fait les propriétés de formation du dépôt (Mendret *et al.*, 2007).

Wu *et al.* (2014) ont utilisé la microscopie confocale à balayage laser pour investiguer le dépôt formé lors de l'ultrafiltration d'une suspension de nanomatériaux artificiels (Wu *et al.*, 2014a). Pour cela, des traceurs fluorescents en tellure de cadmium (CdTe quantum dots, nommés CdTeQDs) ont été introduits à une suspension d'alimentation pour observer le colmatage de la membrane lors du procédé. Les auteurs comparent les tailles de CdTeQDs, allant de 1 à 5 nm avec cinq membranes de 1 à 100 kD, et sous deux pressions transmembranaires différentes, 0.6 et 1.2 bars. Chaque combinaison possible leur a apporté des informations sur la distribution des QDs à la surface des différentes membranes, ce qui leur a permis d'accéder à une meilleure compréhension de la rétention des nanomatériaux artificiels lors de leurs filtrations.

Le-Clech *et al.* (2007) ont utilisé la microscopie confocale, ainsi que d'autres moyens d'observation, pour observer le colmatage d'une suspension modèle d'alginate couplée à de la bentonite d'une part, et des bactéries d'une autre part, dans un bio-réacteur membranaire, et ainsi comprendre les mécanismes de colmatage de suspensions de polysaccharides (Le-Clech *et al.*, 2007). Ils sont arrivés à la conclusion que l'observation directe (DOTM/DOAM), expliquée précédemment, permet une meilleure expertise de l'apparition du colmatage de la

membrane, ainsi que son extraction par rétro-lavage, lors du procédé de filtration de ces différentes suspensions, en temps réel et *in-situ*.

Il existe encore d'autres techniques optiques telles que la triangulométrie laser, l'ombrométrie ou encore l'interferométrie pour caractériser le colmatage (Chen *et al.*, 2004).

5.2 Techniques non optiques

5.2.1 Imagerie par résonance nucléaire magnétique (RMN)

L'imagerie par résonance nucléaire magnétique (RMN) est habituellement utilisée dans le domaine médical afin d'identifier des modifications dans les tissus humains, mais depuis plusieurs années cette technique s'est ouverte à d'autres domaines, tels que les procédés membranaires (Chen *et al.*, 2004), (Mendret *et al.*, 2007).

La RMN est basée sur l'une des propriétés des noyaux d'un atome, appelée spin, qui peut être visualisée comme un mouvement de rotation du noyau autour de son axe. Ce mouvement produit un moment magnétique, qui engendre une force. La force de ce moment magnétique est propre à chaque noyau d'atome, l'hydrogène possédant le moment magnétique le plus fort (Mendret, 2007). Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué à l'échantillon investigué, les moments individuels vont s'aligner de façon parallèle ou anti-parallèle à ce champ. Une résonance est produite lorsqu'on applique une fréquence magnétique qui modifie alors l'alignement des entités chimiques, au même rythme que la variation de la fréquence magnétique (Chen *et al.*, 2004). Lorsqu'elles reviennent à leur état initial (relaxation), une onde électromagnétique est émise et reçue par la bobine du dispositif RMN. L'intensité du signal dépend du nombre de spin dans l'échantillon investigué. L'information est obtenue sous forme d'image dans laquelle chaque pixel correspond à un signal d'intensité provenant d'un élément de volume de base dans l'échantillon (appelé voxel).

Cette technique ne nécessite aucun traceur, bien que l'addition de CuSO_4 dans de l'eau est souvent utilisée car cela permet de réduire le temps de relaxation des éléments et de ce fait, permet d'acquérir des images plus rapidement (Chen *et al.*, 2004). Bien que cette technique offre de nombreux avantages (non-invasive, *in-situ*) elle est cependant limitée par la résolution que peut donner l'appareillage utilisé, ainsi que la difficulté d'extraire une information optimale et d'évaluer l'artéfact causé par la formation du colmatage (Chen *et al.*, 2004).

Airey *et al.* (1998) ont étudié la formation et l'éventuelle fluidité de la couche de polarisation de concentration formée au cours de la filtration d'une suspension colloïdale à base de silice avec des membranes tubulaires en polypropylène (Airey *et al.*, 1998). Les auteurs ont pu corrélérer les informations concernant la formation de la couche de polarisation avec les valeurs de pression transmembranaire utilisées et des débits appliqués.

5.2.2 Technique de l'Ellipsométrie (Ellipsometry of Angle Resolved Scattering, EARS)

Cette technique repose sur l'émission d'une onde avec un certain angle vers un échantillon grâce à une source lumineuse, polarisée par un polariseur placé entre la source lumineuse et l'échantillon à analyser. Lorsque l'onde polarisée incidente atteint l'échantillon, elle interagit avec la structure de celui-ci et est réfléchie avec un certain déphasage qui est analysé par un détecteur (Gilbert, 2004). Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'état de l'échantillon analysé, comme la porosité, l'épaisseur ou encore la rugosité du substrat (Wyart *et al.*, 2008). L'avantage de cette technique est qu'elle permet une investigation non invasive en champ lointain.

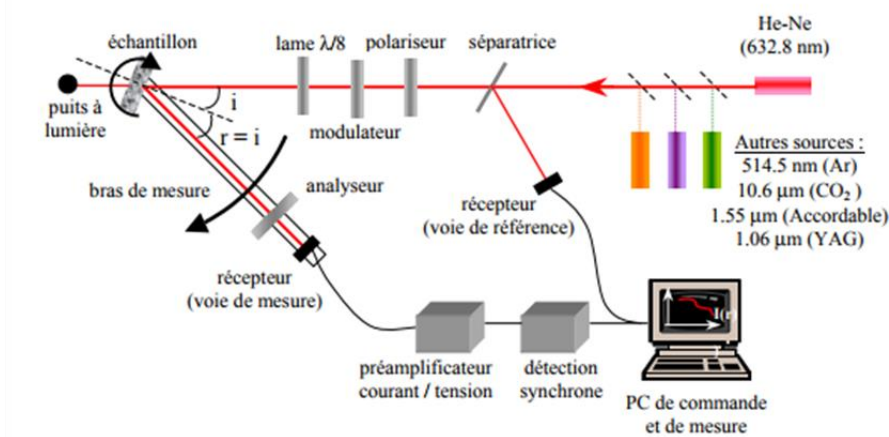


Figure 1. 20 : Schéma représentatif de la technique d'ellipsométrie, (adaptée de (Gilbert, 2004)).

Wyart *et al.* (2008) se sont servi de cette méthode de mesure pour caractériser des membranes céramiques de microfiltration et ultrafiltration, dans le but d'apporter des informations sur la structure des membranes pour mieux comprendre et maîtriser les mécanismes de colmatage qui interviennent lors des procédés de filtration (Wyart *et al.*, 2008). Le but de leur étude est de montrer l'efficacité de cette technique de mesure non invasive qui leur a permis de montrer que la diffusion de la lumière vient essentiellement de la matière de la membrane, et que l'angle de réflexion de l'onde augmente avec la porosité de la membrane.

Rouessac *et al.* (2008) utilisent également cette technique pour caractériser la porosité ainsi que la variation de l'épaisseur d'un film mince, ou de membranes améliorées par déposition de vapeur de plasma, lors de l'adsorption de gaz (Rouessac *et al.*, 2008). Ils dressent un récapitulatif des divers avantages et inconvénients de cette méthode vis-à-vis d'autres méthodes de caractérisation utilisées.

5.2.3 Techniques à diffusion de lumière : diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) / Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

Des techniques tels que le SAXS, SANS ou encore SLS (Static Light Scattering) peuvent être utilisées lors de procédés membranaires. Un faisceau, de rayons X (SAXS) ou de neutrons (SANS), initialement parallèle, est diffusé à travers l'échantillon à investiguer, qui présente une certaine hétérogénéité, que ce soit en concentration, en densité ou en magnétisation. Ces méthodes permettent d'accéder aux niveaux de concentration près de la membrane (Jin, 2014). L'interaction entre le faisceau et la matière étudiée, traversée par celui-ci, diffuse une intensité recueillie sur un détecteur 2D qui enregistre la répartition de l'intensité sur sa surface, et qui définit ce qu'on appelle un spectre de diffusion. L'analyse de cette répartition de l'intensité diffusée permet d'obtenir des informations sur la taille des particules en suspension, leur forme ou encore leur orientation (Chen *et al.*, 2004), (Mendret, 2007). Les neutrons ont moins d'interaction avec la matière que les rayons X, ils sont plus pénétrants, et sont donc plus avantageux lorsque l'échantillon présente une forte épaisseur, au-dessus de la membrane, à condition que la cellule de filtration laisse passer les neutrons. Ces deux méthodes offrent de très bonnes résolutions, dépendantes des caractéristiques du faisceau incident, mais nécessitent d'avoir accès à un équipement spécifique et des connaissances suffisantes pour extraire et interpréter les informations à partir des spectres de diffusion obtenus.

Su *et al.* (1998) ont mis en évidence le lien entre les performances de filtration et la formation d'une couche concentrée lors de l'ultrafiltration tangentielle d'une suspension de protéines avec des membranes céramiques (Su *et al.*, 1998). Les spectres de diffusion SANS ont permis de caractériser la croissance de la concentration en protéine sur la surface interne de la membrane au cours du temps de filtration.

Pignon *et al.* (2000) ont utilisé la technique SANS pour investiguer le mécanisme de formation des couches concentrées lors du procédé de filtration frontale d'une suspension de Laponite (Pignon *et al.*, 2000a). Les auteurs ont pu mettre en évidence un arrangement anisotrope des particules parallèlement à la membrane sous l'effet de la filtration, associé à

mécanisme d'agrégation qui se met en place. Ils ont également montré l'effet de l'ajout d'un peptisant (qui modifie les interactions entre les particules) sur la structuration du dépôt.

Ces mêmes auteurs ont pu affiner leurs observations avec des expériences SAXS de filtration frontale de suspensions d'argile différentes (Pignon *et al.*, 2003), et de micelles de caséine (Pignon *et al.*, 2004). Plus récemment, ils ont développé une cellule de filtration tangentielle dédiée à une investigation par SAXS de la couche concentrée de suspension d'argile qui se forme lors de ce procédé (Pignon *et al.*, 2012). Dans un travail de thèse précédent Ils ont pu mettre en évidence, l'efficacité d'une technique se basant sur l'application des ultrasons lors de la filtration, pour réduire la couche concentrée qui se forme lors de l'ultrafiltration tangentielle d'argiles de Laponite (Jin *et al.*, 2014b), de suspensions de lait écrémé (Jin *et al.*, 2014a) ainsi que de nanocristaux d'amidon et de cellulose (Jin *et al.*, 2015).

Ce travail de thèse fait suite à cette dernière étude, et il vise à comprendre et mettre en évidence les mécanismes de formation des couches de polarisation et de colmatage formées lors du procédé d'ultrafiltration tangentielle de suspensions d'argile et de nanocristaux de cellulose. Dans ce contexte, des expériences SAXS seront réalisées au cours de ce travail.

6. Observation des champs de vitesse au sein de la couche de polarisation et de colmatage : micro-PIV

De nombreuses études sont dédiées à la compréhension du phénomène de colmatage des membranes lors des procédés de filtration membranaire. En revanche, un manque d'information est à noter concernant l'étude des champs de vitesse au voisinage des membranes lors des procédés, qui pourrait pourtant fournir des informations essentielles. En effet, un lien peut être établi entre la vitesse et le comportement rhéologique des suspensions filtrées, et ainsi donner des informations concernant les niveaux de contrainte et de cisaillement au voisinage de la membrane, ainsi qu'au sein des couches concentrées.

Cette partie présente quelques techniques qui permettent de visualiser les champs de vitesse.

6.1 Présentation des techniques de visualisation existantes : PIV / PTV

Plusieurs techniques sont capables de calculer les champs de vitesse lors d'un écoulement, qu'il soit turbulent ou laminaire : la vélocimétrie par image de particules, en anglais « Particle Image Velocimetry » (PIV) ou vélocimétrie par suivi de particules, « Particle Tracking Velocimetry » (PTV). Ces techniques reposent sur l'acquisition d'images successives lors de l'écoulement, espacées d'un temps Δt connu, par le biais de traceurs introduits dans l'écoulement pour permettre une visualisation sous l'action d'une source lumineuse extérieure (lumière blanche ou laser), en réfléchissant la lumière (particules recouvertes d'argent par exemple) ou en émettant une longueur d'onde précise (particules fluorescentes).

La différence entre ces deux techniques est que la PTV produit plus de « bruit » que la PIV, car elle analyse la vitesse en corrélant le déplacement d'une particule d'une image à l'autre (Gollin *et al.*, 2017). Si d'autres particules que celle analysée apparaissent sur les images successives, cela va entraîner un « bruit » et des calculs biaisés. L'avantage de la PIV est de permettre de caractériser la vitesse de l'écoulement en analysant le déplacement d'un nuage de particules (Ajay K., 2000). Lors d'un écoulement, il n'est pas possible de contrôler le nombre de particules qui seront présentes dans les images acquises, par conséquent la technique de PTV sera écartée au profit de la PIV.

La problématique de cette étude est de visualiser les écoulements des zones proches de la surface des membranes et de dimension très petite 2 mm x 2 mm. Seules des techniques comme la PIV ou la micro-PIV (lorsque les échelles de mesures sont de l'ordre du micromètre) peuvent permettre de relever actuellement ce challenge après une longue phase d'optimisation.

6.2 La vélocimétrie par images de particules (PIV / micro-PIV)

La vélocimétrie par images de particules (PIV) est une technique de mesure du champ de vitesse non-intrusive en 2D. Le principe est basé sur l'illumination de particules d'ensemencement (traceurs) par un plan laser et sur l'acquisition de doublets d'images à l'aide d'une caméra.

Quatre paramètres jouent un rôle majeur dans la qualité des images de l'écoulement qui seront ensuite traitées :

- Le système d'éclairage

- Le choix des particules traceurs
- Le système d'acquisition des images
- Le traitement des images

La PIV est de plus en plus utilisée et ne cesse de s'améliorer. De nombreuses recherches sont destinées à faire un répertoire de tous les paramètres influents cette méthode de calcul et ses diverses applications (Adrian, 2005), (Wereley and Meinhart, 2010). Ces paramètres vont être présentés dans la section qui suit.

6.2.1 Description générale des systèmes d'éclairage

L'éclairage peut être une source de lumière blanche, mais généralement un laser est employé en raison de la puissance d'éclairage qu'il est capable de fournir. La source lumineuse, continue ou pulsée, est placée de façon à éclairer perpendiculairement la partie d'expérience dont la vitesse doit être analysée. Les éclairages lors d'expérience de PIV, ou de micro-PIV (lorsque les échelles de mesures sont de l'ordre du micromètre) sont généralement associés à des optiques pour permettre un éclairage sous forme de plan, dit « tranche » ou encore « nappe » laser. L'épaisseur de la nappe laser décide donc de l'épaisseur sur laquelle la vitesse sera mesurée, et moyennée dans l'épaisseur de l'échantillon. Il convient donc d'avoir une nappe laser fine, ce qui permet de ne mesurer la vitesse que sur un plan d'écoulement, et d'obtenir donc une vitesse locale et non moyennée sur toute l'épaisseur d'un échantillon.

6.2.2 Présentation des particules « traceurs »

Ces particules sont incluses dans le fluide dont la vitesse est à investiguer. Elles doivent donc représenter le plus fidèlement possible l'écoulement, c'est-à-dire avoir une densité équivalente pour éviter le phénomène de sédimentation et ne pas modifier les paramètres physico-chimiques du milieu mesuré.

C'est grâce à ces traceurs, qui réémettent la lumière reçue par l'éclairage, que la vitesse peut être mesurée. Deux types de traceurs sont à distinguer : les traceurs qui réfléchissent la lumière, grâce à un recouvrement de film d'argent par exemple, et les traceurs fluorescents, qui réémettent la lumière reçue à une longueur d'onde qui leur est propre.

Une grande variété de traceurs existe dans ce domaine, en termes de nature, mais également de taille. Ils sont adaptés à chaque situation d'expérience. On trouve parmi eux des microbilles de verre, de latex, de polystyrène, mais également du pollen, du sable, de la fumée, parfois même de simples bulles d'air.

Les traceurs doivent cependant répondre à des caractéristiques bien précises concernant l'analyse des images, qui seront développées dans les parties suivantes.

6.2.3 Description des systèmes d'acquisition

Des images de l'écoulement, sur lesquelles figurent les particules traceurs, sont prises par des caméras, de fréquence adaptée à la vitesse de l'écoulement mesuré. Deux critères sont majeurs dans le choix de la caméra : la résolution et le temps de prise entre chaque image. La résolution de la caméra est à choisir en fonction du diamètre des particules traceurs, car le diamètre de celles-ci doit occuper en moyenne, et au minimum 2 pixels sur les images acquises, pour permettre une mesure optimum (Beaulieu, 2010). Concernant le temps espaçant deux images successives, il doit être imposé de façon à permettre aux particules de se déplacer d'environ 8 pixels pour permettre des calculs non bruités lors de l'analyse par logiciel (Kim *et al.*, 2014). Les caméras prennent alors des images seules « en rafale » de l'écoulement. Lorsque la vitesse des écoulements est trop élevée, des caméras dites rapides sont nécessaires, associées à un laser puissant pour délivrer un éclairage suffisamment fort. C'est dans de telles configurations que l'utilisation des lasers pulsés est avantageuse : ils délivrent une forte puissance lumineuse lors d'un « flash », d'une durée de l'ordre de la centaine de nanoseconde. Lorsqu'un laser pulsé est utilisé, la caméra montée est alors synchronisée à celui pour prendre des images par couple, appelées « doublets » ou « couples » d'images.

Pour bénéficier du grossissement souhaité, les caméras sont associées à des objectifs d'appareil photo, adaptées à la monture de la caméra, ou à des lentilles de microscope, permettant une observation à forts grossissements pour des échelles de longueur de l'ordre de micromètre. Le terme de micro-PIV est alors employé, et notamment appliqué en microfluidique. Santiago *et al.* développent pour la première fois en 1998 un système de micro-PIV pour mesurer le champs d'écoulement autour d'un cylindre de 30 μm de diamètre, doté d'une résolution de 6.9 x 6.0 x 1.5 μm , fournie par un microscope en fluorescence (Santiago *et al.*, 1998).

Un paramètre très influent sur la qualité des images et des résultats qui en découleront est la profondeur de champ de l'objectif, qui désigne la plage de distance sur laquelle l'image est nette. Si la profondeur de champ est trop épaisse devant les distances caractéristiques de l'écoulement investigué, de la même façon que pour la nappe laser, la vitesse sera moyennée sur cette épaisseur. Un point délicat à mentionner est que l'épaisseur de la nappe laser, et la profondeur de champ doivent être du même ordre de grandeur, si ce n'est de la même épaisseur. Si la nappe laser est considérablement plus épaisse que la profondeur de champ, les

images comporteront un plan de particules traceurs nettes, entourées par des particules traceurs floues, qui généreront du « bruit » lors des analyses d'inter-corrélation (Ajay K., 2000). Des traitements préalables pour optimiser la qualité des images seront alors nécessaires.

6.2.4 Le traitement des images

Les doublets d'images de l'écoulement pris par la caméra sont importés dans un logiciel de PIV. On distingue deux principaux concurrents commercialisant des logiciels et instrumentations pour la PIV : Dantec Dynamics et LaVision.

Les images acquises sont quadrillées et chaque zone de ce quadrillage représente une « zone d'interrogation ». Les particules y figurant peuvent ainsi être détectées par le logiciel en analysant les niveaux de gris des pixels de l'image. D'une image à l'autre dans un même couple d'images, un algorithme d'inter-corrélation implémenté dans le logiciel analyse le déplacement d'une particule selon les axes x et y de chaque particule entre les deux images prises aux instant t et t+ Δt , en corrélant chaque zone d'interrogation correspondante entre les deux acquisitions, et ce pour tous les couples acquis. Pour chaque zone d'interrogation, le champ de vitesse instantané est alors obtenu en calculant le produit d'inter-corrélation par la relation suivante :

$$\mathbf{V} = \frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta t} \quad \text{Eq 1. 27}$$

Le plus grand pic de corrélation obtenu correspond au déplacement statistique le plus probable. La **Figure 1. 21** présente un exemple de pic de corrélation entre deux images successives.

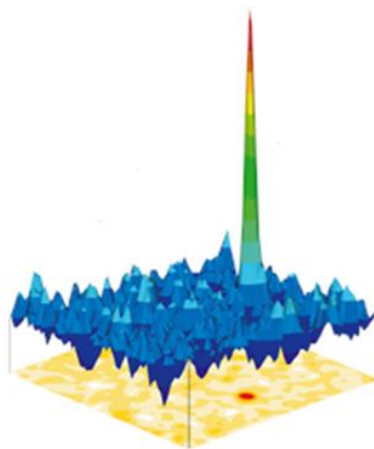


Figure 1. 21 : Exemple d'image du pic de corrélation entre deux images d'un couple d'image sur une zone d'interrogation, correspondant au déplacement de particules le plus probable.

Plusieurs tailles standards de zone d'interrogation sont suggérées, comme 128×128 pixels, 64×64 pixels, 32×32 pixels ou 16×16 pixels. La taille des zones d'interrogation est à choisir de façon à obtenir en moyenne 5 particules par zone d'interrogation. Ce paramètre est un critère clé dans la qualité et la finesse des résultats qui seront obtenus, car il décide de la précision du profil de vitesse qui sera obtenu. En effet, le calcul d'intercorrélation fournit une carte de vecteurs vitesses sur toute la hauteur des images (ou celle indiquée par l'utilisateur), avec un vecteur vitesse moyen correspondant à chaque zone d'interrogation. Plus les zones d'interrogation sont grandes, plus les vecteurs seront espacés les uns des autres, entraînant finalement un profil de vitesse avec des points de mesure séparés par des distances élevées sur la gamme de hauteur mesurée. Il existe différents algorithmes pour calculer le champ de vitesse, qui seront détaillés dans les chapitres suivants. Il est donc crucial d'adapter au mieux la résolution du système optique (caméra+objectif) de façon à obtenir une taille de zone d'interrogation suffisamment fine, aux vues des distances caractéristiques du champ observé.

Il existe différents algorithmes de calcul pour mesurer le champ de vitesse :

- la « cross-correlation » : la taille des zones d'interrogation est fixée par l'utilisateur, et ne varie pas.
- L' « adaptive-correlation » : la taille des zones d'interrogation varie en plusieurs itérations, et l'utilisateur fixe la taille de zone d'interrogation initiale, et la taille finale. Une taille de maille élevée discrétise les images une première fois, suivi d'une itération avec une taille de maille plus faible, jusqu'à atteindre la taille finale fixée, en un nombre de passes fixé également par l'utilisateur.
- L' « adaptive PIV » : cette méthode de calcul fonctionne comme la précédente, à la différence que l'ordinateur fixe lui-même le nombre d'itération et les tailles de maille en fonction de la qualité des images, et du mouvement mesuré.

Ces méthodes présentent chacune leurs avantages et inconvénients, mais le principal avantage des deux techniques itératives est qu'elles permettent de capter plus finement les déplacements lorsqu'un gradient de vitesse est présent dans l'écoulement mesuré.

6.3 Procédés de filtration et PIV

La micro-PIV, qui concerne les écoulements en micro-canaux, est très utilisée dans le domaine médical, des analyses biologiques et chimiques. Wang *et al.* (2009) ont utilisé la micro-PIV pour investiguer l'écoulement en micro-canaux et ainsi caractériser l'influence de paramètres comme la vitesse, et la section des micro-canaux (Wang and Wang, 2009). En

faisant varier le nombre de Reynolds entre 100 et 200, les auteurs ont trouvé des résultats en accord avec les modèles théoriques.

Barthes *et al.* (2015) ont utilisé la PIV pour caractériser l'interaction entre un liquide en circulation et la propagation d'une onde acoustique perpendiculaire (Barthes *et al.*, 2015). Le liquide circule dans une cellule rectangulaire, dont les dimensions de la section sont 35 x 40 mm, et d'une longueur de 40 cm. Grâce à la PIV, ils ont pu mettre en évidence que sans écoulement additionnel, une augmentation de la viscosité du fluide induit une légère augmentation de la vitesse, en raison de l'application des ultrasons. En revanche, avec un écoulement additionnel, les ondes ultrasonores sont déviées et les vitesses d'écoulement sont impactées pour de forts nombres de Reynolds (> 6000).

Une équipe de recherche chinoise a utilisé la PIV pour observer l'écoulement dans un module de filtration à membrane plane en ayant inséré une géométrie en dents de scie, sur la face interne du module, placée juste au-dessus de la membrane (Liu *et al.*, 2015). Ils utilisent un système composé d'un laser pulsé Nd :Yag et d'une caméra Hisense pour visualiser les champs de vitesse au voisinage des dents de scies. Cette géométrie leur permet d'augmenter les performances de filtration, en créant de la turbulence à l'intérieur du canal de filtration. Cette turbulence augmente la vitesse au sein du module, et donc le cisaillement sur la membrane, ce qui réduit la formation du colmatage. En revanche, dans cette étude les auteurs n'investiguent pas les champs de vitesse dans le colmatage.

Gimmelshtein et Semiat (2005) ont investigué l'écoulement entre deux poreux simulant des membranes de filtration (tous types de filtration confondus), séparées ou non par des écarteurs ayant pour but de créer de la turbulence dans l'espace dédié à l'écoulement (Gimmelshtein and Semiat, 2005). Ils utilisent une caméra CCD de 1360 x 1024 pixels synchronisée avec une lumière pulsée rouge, créée à partir d'une LED. Le temps entre les images varie de 2 μ s à 10 μ s selon la vitesse de l'écoulement, d'un nombre de Reynolds compris entre 240 et 4000. Un objectif VZM 1000 d'un grossissement de x2.5 à x10 est ajouté à la caméra, et les traceurs sont un diamètre de 5 μ m. Lors de leur expérience, les auteurs insistent sur le fait qu'aucune membrane n'est utilisée, les analyses sont performées seulement dans la chambre d'écoulement faite par les grilles d'écarteurs, qui simulent une membrane sans perméation à travers les parois, comme le montre la **Figure 1. 22**. Ils justifient de négliger la perméation pour leur expérience en expliquant que pour une membrane d'osmose inverse, la perméation attendue est de l'ordre de 0.02 % du débit. Or ils insistent sur le fait que la situation se passe différemment pour des membranes d'ultrafiltration, où une forte perméation existe, et engendre la polarisation de concentration qui affecte le champ de vitesse à la surface des membranes. La PIV a donné accès aux profils de vitesse au voisinage

de ces écarteurs et a pu mettre en évidence le changement de direction de la vitesse à cause de ces obstacles. Cette étude montre également que les écarteurs peuvent engendrer le colmatage des membranes près d'eux, en raison de la baisse de vitesse qu'ils occasionnent à leurs approches.

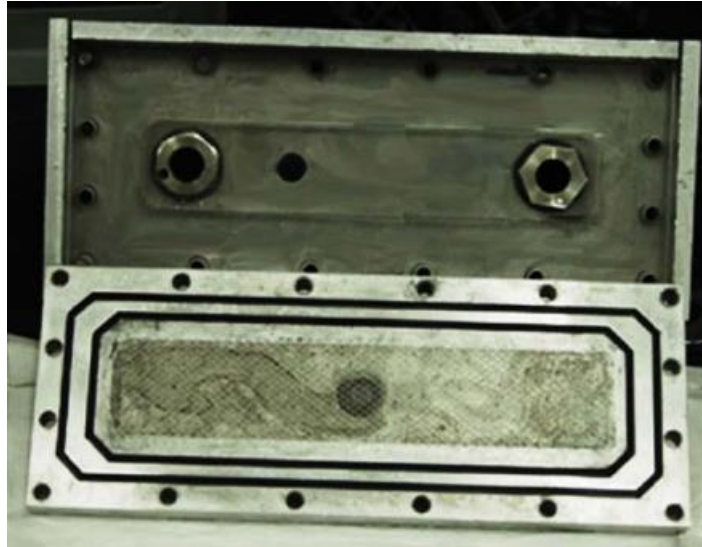


Figure 1. 22 : Photo de la chambre d'écoulement utilisée par Gimmelshtein et Semiat pour visualiser les champs de vitesse au voisinage des écarteurs (Gimmelshtein and Semiat, 2005)

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les principaux domaines en lien avec notre approche et nos travaux. L'importance de la compréhension du mécanisme de colmatage et de polarisation de concentration a été mise en avant à travers une revue de la littérature concernant les études qui se sont intéressées en détail à ces phénomènes. Malgré la richesse des avancées et des résultats concernant les modèles de comportement des couches concentrées, il persiste un manque d'information quant à l'observation de la formation de ces couches in-situ. Cette étude s'inscrit dans ce contexte.

Un autre aspect de la filtration membranaire a été exposé également : l'enjeu de l'application des nano cristaux de cellulose en bioraffinerie.

Les principes généraux des techniques de mesures qui ont été employées, ont été également présentés, comme la rhéométrie, la diffusion de rayons X aux petits angles, et la micro vélocimétrie par images de particules. Cette dernière technique est appliquée pour la première fois lors du procédé d'ultrafiltration, à l'interface de la membrane, ce qui amène un

challenge concernant la mise au point du système d'observation afin d'obtenir une résolution adaptée aux échelles de distances mesurées, de l'ordre de la centaine de micromètres.

Dans les paragraphes suivants, nous allons caractériser la vitesse au sein et au voisinage des couches concentrées formées lors du procédé d'ultrafiltration de plusieurs types de suspensions, avec des comportements rhéologiques différents pour mettre en évidence l'importance des interactions inter-particulaires, des conditions hydrodynamiques et de la concentration dans le mécanisme de formation du dépôt.

2

Matériels et Méthodes

1.	SUSPENSIONS UTILISEES	69
2.	MATERIELS.....	77
3.	EXPERIENCES DE FILTRATION	79
4.	LIGNE DE MESURE SAXS	83
5.	COUPLAGE ULTRAFILTRATION – MICRO-PIV.....	95
6.	MESURES RHEOMETRIQUES.....	105

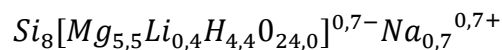
Ce chapitre présente les suspensions investiguées ainsi que les méthodes de caractérisation appliquées. Trois méthodes de caractérisation seront principalement détaillées : la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), la vélocimétrie par images de particules utilisée à échelle du micromètre (micro-PIV) et la rhéométrie. Ces méthodes permettent d'étudier les couches de polarisation de concentration qui se forment lors de la filtration, à différentes échelles et d'accéder à des informations concernant respectivement les niveaux de concentration et l'organisation structurale, les champs de vitesse, et le comportement rhéologique du fluide étudié.

1. Suspensions utilisées

1.1 Suspensions de Laponite

1.1.1 Description et propriétés structurales

L'argile synthétique Laponite XLG utilisée dans cette étude est produite par Laponite Industries, et sa composition chimique est la suivante : 66,2% SiO₂, 30,2% MgO, 2,9% Na₂O et 0,7% Li₂O, ce qui correspond à la formule chimique suivante :



Cette argile se présente sous forme de particules en forme de disques, d'un diamètre de 30 nm et d'une épaisseur de 1 nm. Ces particules ont une masse volumique de 2,53 g.cm⁻³. Les particules de Laponite sont chargées positivement sur les bords, et négativement sur les faces, de ce fait l'arrangement des particules dans un milieu aqueux est résistant et montre une forte dépendance à la fraction volumique en particules, au pH et à la force ionique du milieu suspendant. En fonction de ces trois paramètres, la suspension peut se présenter sous différents aspects : une suspension colloïdale stable, un gel élastique, et une séparation de phases solide et liquide (**Figure 2. 1**). L'état de gel est atteint lorsque la fraction volumique ϕ^* est atteinte, pour une force ionique et un pH donnés, et un temps t_p .

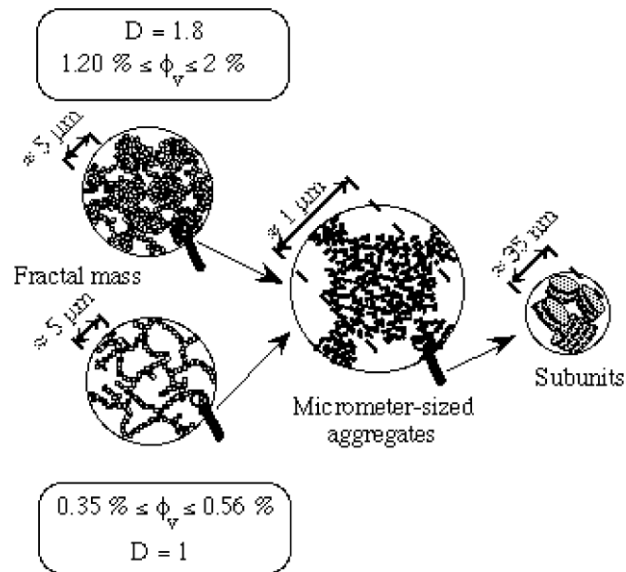


Figure 2. 1 : Schéma représentant la structure d'une suspension de Laponite au repos (Pignon *et al.*, 2000b).

Pour contrôler les interactions entre les faces et côtés des particules de Laponite, et les rendre ainsi globalement négativement chargées, du peptisant est ajouté lors du protocole de préparation des suspensions (Martin *et al.*, 2002). Celui utilisé au cours de cette étude est le tétrasodiumdiphosphate (tspp). Sa formule chimique est $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et sa masse molaire est de $446 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les forces d'attraction entre les particules sont donc réduites, engendrant la formation de réseaux moins consistants (**Figure 2. 2 a) et b)**). Dans cette étude, deux valeurs différentes de concentration en tspp seront utilisées (**Figure 2. 1)**.

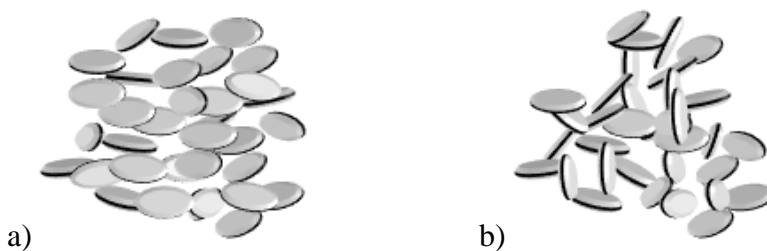


Figure 2. 2 : Influence du peptisant sur les interactions entre les particules de Laponite : a) particules avec peptisant, b) particules sans peptisant.

1.1.2 Comportement rhéologique et propriétés structurales

Différents comportements rhéologiques peuvent être obtenus en fonction de la concentration et du temps de repos de la suspension (Pignon *et al.*, 2012). La **Figure 2. 3** présente la courbe de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement, et montre l'effet de la différence engendrée par la modification des interactions inter-particulaires dans le comportement rhéologique des suspensions : σ représente la contrainte, σ_s la contrainte seuil, $\dot{\gamma}$ le gradient de cisaillement, K la consistance et n l'indice de rhéofluidification. Comme

expliqué dans le **chapitre 1**, t_p correspond au temps de repos laissé après la préparation de la suspension de la Laponite.

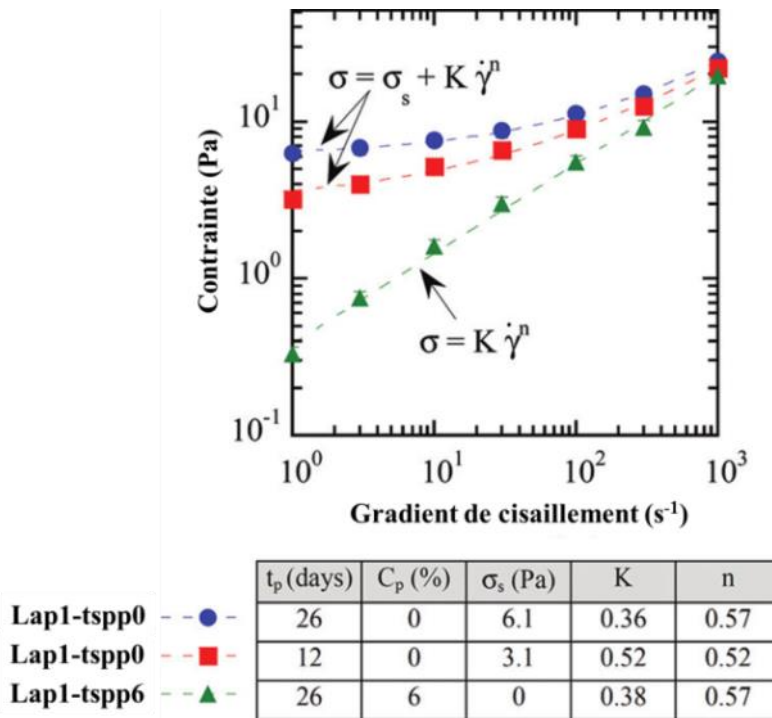


Figure 2. 3 : Courbes d'écoulement de suspensions Laponite avec et sans tspp, adapté de (Pignon *et al.*, 2012).

La suspension de Laponite pure montre un comportement de fluide à seuil, avec un seuil d'écoulement de valeur croissante lorsque le temps de repos augmente : le seuil est de 3 Pa pour 12 jours de repos, et de 6 Pa pour 26 jours de repos (courbe rouge et bleue). En revanche, dès que l'on ajoute le peptisant, le seuil d'écoulement disparaît et la suspension adopte un comportement rhéo-fluidifiant (courbe verte).

La **Figure 2. 4** qui présente la courbe de $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q obtenue par SAXS (**chapitre 1**) montre l'influence de l'ajout du peptisant sur la structure de la suspension. La courbe en bleu, correspondant à une suspension de Laponite sans tspp, montre une structure différente des courbes rouge et verte, qui correspondent respectivement à une suspension de Laponite avec 3% et 6% de tspp.

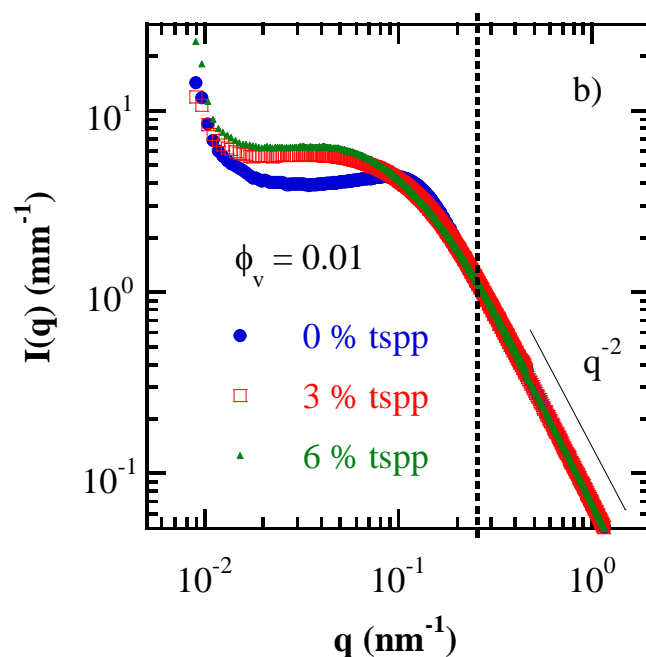


Figure 2. 4 : Intensité diffusée lors d'expérience SAXS de suspensions de Laponite avec et sans tspp, adapté de (Pignon *et al.*, 2012).

L'influence observée sur le facteur de structure est le signe d'un changement de structure dû à l'ajout du peptisant.

1.2 Suspensions de nanocristaux de cellulose (NCC)

Les NCC utilisés au long des expériences viennent de l'université du Maine (Etats-Unis), et sont obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique des parties amorphes du polymère, ce qui laisse les parties cristallines résistantes à l'acide libres en suspension. Celles-ci sont purifiées par dilution, l'acide est neutralisé, les NCC peuvent alors être isolés de la suspension chimique par plusieurs procédés : une première étape consiste à diluer et laisser décanter la suspension, deux fois de suite pour retirer environ 90 % du sel et le glucose présents en raison de l'hydrolyse. Une fois que la force ionique est assez basse, des procédés de filtration membranaire sont utilisés tout d'abord pour retirer les dernières quantités de sel après dilution, puis une autre étape de filtration est effectuée cette fois-ci dans le but de retirer l'eau et concentrer les NCC en une pâte visqueuse. Les particules de NCC ont une longueur de 150 à 200 nm, et un diamètre de 5 nm.

1.2.1 Organisation des NCC

L'une des caractéristiques qui fait la notoriété des suspensions de NCC est une organisation qui évolue en fonction de la concentration en NCC. En effet, trois organisations ont été mises en évidence et conduisent à différentes phases (**Figure 2. 5**). Aux basses concentrations (inférieures à environ 3 vol%) la suspension se présente sous forme de phase isotrope, les particules sont alors réparties aléatoirement sous forme dispersée, sans orientation privilégiée (Qiao *et al.*, 2016). Au-delà d'une certaine concentration, qui dépend du facteur de forme des NCC, une deuxième phase, dite cholestérique, se forme. Cette phase cholestérique correspond à la mise en place d'organisations locales dans lesquelles les NCC s'associent en structure chirale nématique (**Figure 2. 6**). Sur un domaine de concentration donné, allant de 3 vol% à 10 vol% dans le cas de NCC de bois, il y a une juxtaposition de phase isotrope et de cette phase chirale nématique (Revol *et al.*, 1992). Le volume occupé par la phase nématique augmente progressivement à concentration croissante en NCC. Cette phase anisotrope possède des propriétés biréfringentes particulières.

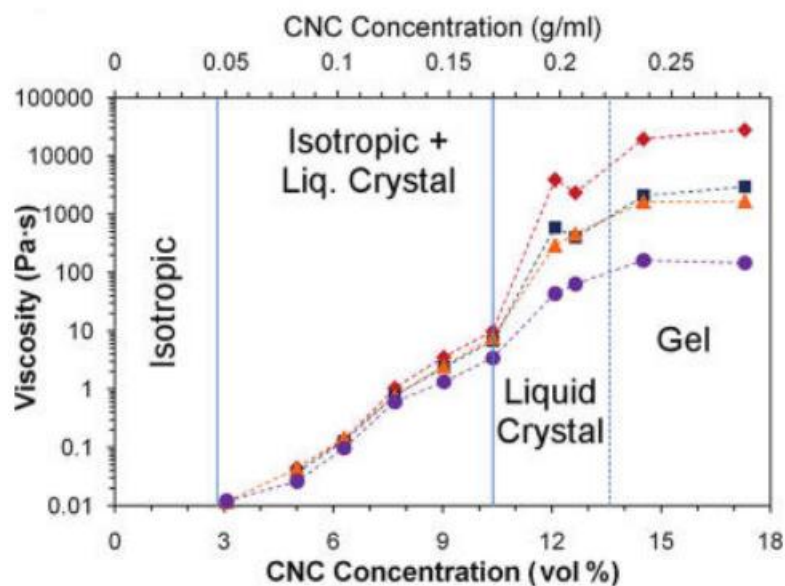


Figure 2. 5 : Représentation de la viscosité et de la phase dominante en fonction de la fraction volumique de NCC (Urena-Benavides *et al.*, 2011).

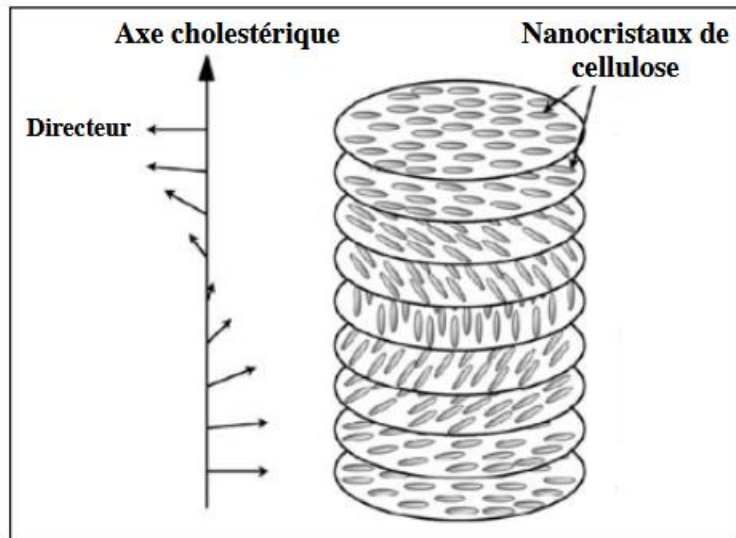


Figure 2. 6 : Organisation cholestérique des NCC dans la phase anisotrope, d'après le modèle de Revol *et al.*, 1992, (Azzam, 2012).

Lorsqu'une concentration critique est atteinte (au-delà de 10 vol% pour le NCC de bois), la coexistence des deux phases laisse place à une unique phase chirale nématique dans tout l'échantillon, qui a une structure de cristal liquide. A des concentrations encore plus élevées (au-delà de 12 à 15 vol%) une phase gel est mise en évidence dans laquelle la forte concentration des NCC fait perdre le caractère de cristal liquide pour aller vers une structure d'agrégation de particules de NCC

1.2.2 Comportement rhéologique des suspensions de NCC.

En fonction de la concentration de la suspension et de la structure, le comportement rhéologique évolue (**Figure 2. 5** et **Figure 2. 7**). Pour de faibles concentrations dans la phase isotrope, généralement inférieures à 1.87 vol% (3 wt%), un comportement de fluide rhéofluidifiant est adopté pour de bas gradients de cisaillement, avant de se comporter comme un fluide Newtonien lorsque le cisaillement augmente (Wu *et al.*, 2014b).

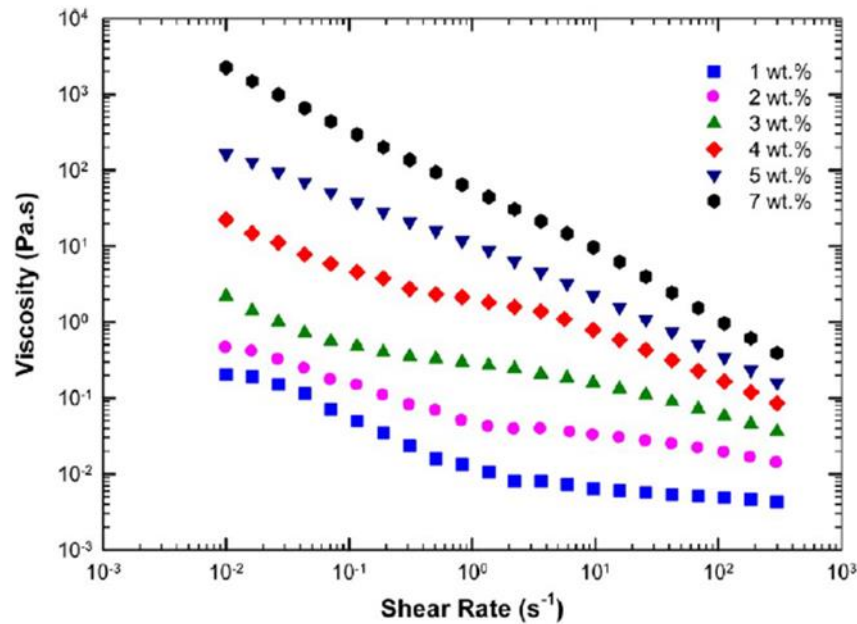


Figure 2. 7 : Courbe d'écoulement obtenue pour des échantillon de NCC allant de 1 à 7 wt%, non soniqué (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012).

Lorsque la concentration augmente, le comportement devient plus complexe : en effet, lorsque les deux phases isotropes et anisotropes sont présentes (généralement entre 1.25 vol% et 5.62 vol%, respectivement 4 wt% et 9 wt%), trois régions comportementales peuvent être distinguées (Qiao *et al.*, 2016). Aux bas gradients de cisaillement, les courbes rhéométriques montrent une zone rhéo-fluidifiante, l'hypothèse de l'alignement des micro-groupes de particules de NCC a été émise (**Figure 2. 8 a) et b)**). Pour des gradients de cisaillement intermédiaires, un plateau Newtonien est observé et traduit le fait que les micro-groupes seraient orientés selon le sens du cisaillement, suivi par une seconde zone de rhéofluidification pour des cisaillements plus importants, associée la rupture des micro-groupes pour laisser les particules de NCC s'orienter individuellement sous l'effet du cisaillement (Liu *et al.*, 2011), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Urena-Benavides *et al.*, 2011).

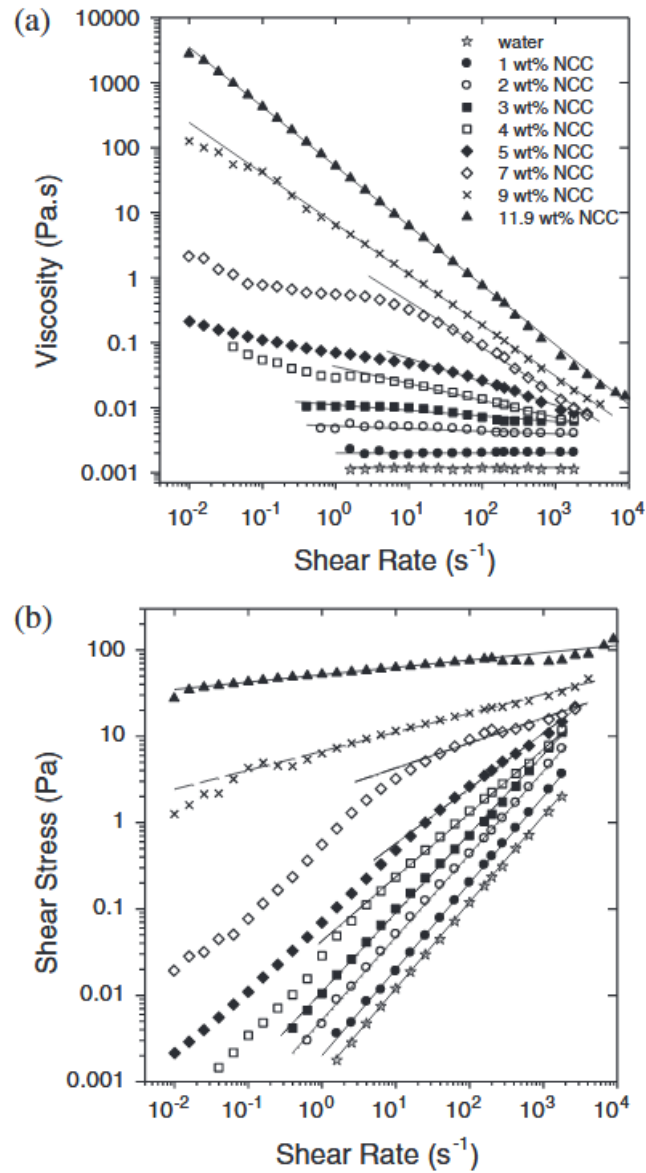


Figure 2. 8 : a) Courbes de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement appliqué et b) de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement, pour des échantillons de suspension de NCC de 1 à 11.9 wt% (Xu *et al.*, 2017).

2. Matériels

2.1 Préparation des suspensions de Laponite

La Laponite est une argile synthétique vendue sous forme de poudre (Laponite Industrie). Cette poudre est ajoutée à de l'eau déminéralisée à 20°C, à 1 mmol.L⁻¹ de NaCl sous agitation à 800 rpm, pendant 20 minutes le temps d'ajouter toute la poudre. Le mélange est agité à 200 rpm pendant 1h.

Lorsque le peptisant est ajouté à la Laponite, il est auparavant mélangé à une petite quantité d'eau déminéralisée à 20°C à 1 mmol.L⁻¹ à 800 rpm pendant 20 minutes, temps nécessaire pour ensuite ajouter régulièrement la poudre de Laponite à cette préparation initiale. La suspension est ensuite agitée à 200 rpm pendant 1h (Jin, 2014). La **Figure 2. 9** montre une photo d'une suspension de Laponite préparée à 1 vol% sans tspp.

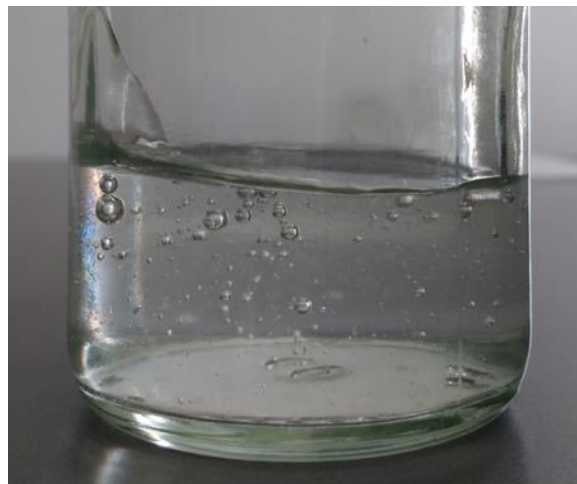


Figure 2. 9 : Photo d'une suspension de Laponite à 1 vol% sans tspp.

Les suspensions de Laponite utilisées dans cette étude sont préparées de deux façons différentes, dans le but d'obtenir des suspensions avec et sans peptisant (tspp) pour comparer les propriétés structurales et le comportement rhéologique de chacune des suspensions.

2.2 Préparation des suspensions de NCC

Les suspensions de NCC d'intérêt sont préparées par dilution avec de l'eau déminéralisée (pH = 6, conductivité finale = 1300 μ S/cm, (Erwan Gicquel, 2017)) d'une suspension initiale 12.2 wt% provenant de l'Université du Maine, aux Etats-Unis. Chaque suspension est homogénéisée pendant 3 heures sous agitation magnétique. Pour rappel, les

NCC sont obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique de microfibrilles de pâtes de bois. Des suspensions de NCC à 0.7 wt%, et plusieurs échantillons dits étalons avec des concentrations allant de 0.7 wt% à 12.2 wt% sont également préparés pour être caractérisés. La **Figure 2. 10** présente une photo d'une suspension de NCC à 0.7 wt%, et montre que cette suspension est plus trouble qu'une suspension de Laponite, avec ou sans peptisant.



Figure 2. 10 : Photographie d'une suspension de NCC à 0.7 wt%

La concentration des échantillons étalons est vérifiée par analyse gravimétrique. A l'aide d'une thermobalance (Satorius, MA 40), les étalons sont pesés séparément avant de démarrer un procédé de séchage. La masse sèche de l'étalon est alors obtenue, et le pourcentage exact de la concentration en NCC est déduit.

Pour les suspensions de NCC, la concentration en particule de NCC sera définie fraction volumique (ϕ_{NCC} en vol%), mais peut également est définie en concentration massique (C_{NCC} en wt%). Le rapport suivant permet de relier les deux unités :

$$\phi_{\text{NCC}} = \frac{C_{\text{NCC}}}{1.6} \quad \text{Eq 2. 1}$$

2.3 Membranes utilisées

Les membranes utilisées lors des filtrations sont faites de polyéthersulfone (PES). Ce sont des feuilles de membranes planes, découpées en bande à la taille du canal de filtration, d'un seuil de coupure à 100kDa (série Pleiade, Orelis environnement). Les membranes se présentent sous forme d'un assemblage de deux parties, une partie supérieure faite d'une

couche de polymère poreux en polyéthersulfone, et une partie inférieure qui joue le rôle de support pour la couche supérieure, faisant ainsi une membrane d'une épaisseur moyenne de 200 μm . Les membranes sont conservées immergées dans une solution de sodium azide (NaN_3) à 0.2 g.L^{-1} pour éviter tout développement de bactéries, et stockées dans un réfrigérateur à 4°C .

3. Expériences de filtration

Dans cette partie, trois modes de filtration seront présentés permettant l'étude des mécanismes de formation des couches de colmatage et polarisation de concentration, et également l'investigation de l'écoulement au sein de ces couches. Deux cellules planes de filtration ont été développées pour permettre ces études et ainsi coupler l'ultrafiltration tangentielle à une expérience de SAXS d'une part, et d'autre part à une expérience de micro PIV.

3.1 Ultrafiltration des suspensions

3.1.1 Cellules de filtration pour l'expérience de SAXS

Des travaux précédents réalisés au laboratoire rhéologie et procédés ont mis en avant les effets des ultrasons lors de l'ultrafiltration d'une suspension de nanocristaux de cellulose (Jin, 2014), (Jin *et al.*, 2015). Lors de ces travaux, une cellule de filtration spécialement dédiée à l'application des ultrasons lors de l'ultrafiltration et couplée à une analyse par SAXS (ESRF, Grenoble, ligne ID02 TRUSAXS) a été développée au Laboratoire Rhéologie et Procédés. Cette cellule présentait trois fenêtres de visualisation sur les faces latérales du canal de filtration, de 3 mm de largeur, 5.5 mm de hauteur depuis la surface de la membrane et une épaisseur de 0.3 mm. Elles se positionnent à 7 mm de l'entrée de la cellule (fenêtre 1 dite F1), à 50 mm de l'entrée de la cellule (fenêtre 2, appelée F2) et à 7 mm de la sortie de la cellule (fenêtre 3, appelée F3).

Pour les travaux présentés dans cette thèse, les ultrasons n'ont pas été ajoutés au procédé d'ultrafiltration. Par conséquent, une nouvelle cellule de filtration conservant les mêmes dimensions des canaux de filtration et de perméation, et les mêmes fenêtres d'observation a été développée au Laboratoire Rhéologie et Procédés (**Figure 2. 11**). Cette cellule est en polycarbonate, un matériau qui a l'avantage de ne pas absorber les rayons X.

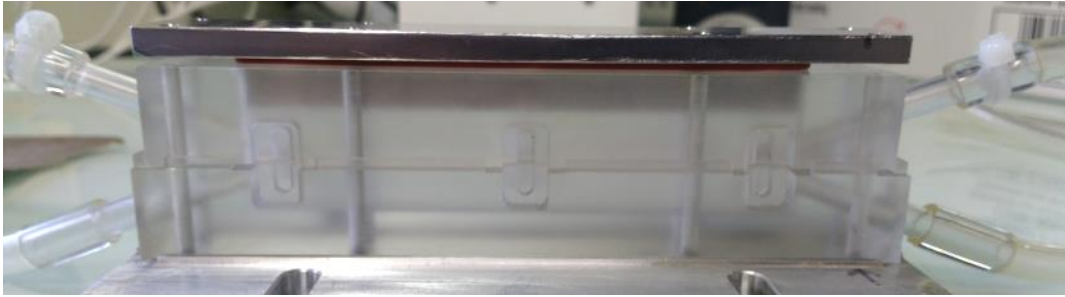


Figure 2. 11 : Photo de la cellule utilisée pour le couplage ultrafiltration/SAXS.

3.1.2 Cellule de filtration pour l'expérience de micro-PIV

Pour l'expérience de micro-PIV, la cellule utilisée pour l'expérience SAXS ne nous permettait pas de visualiser l'écoulement du fluide en filtration à l'intérieur de la cellule, à cause de son opacité. Une seconde cellule de filtration a donc été développée pour coupler l'ultrafiltration à l'expérience de micro-PIV. Cette cellule offre une visualisation entière sur toute la longueur et toute la hauteur du canal de filtration par sa transparence, comme le montre la **Figure 2. 12**. Le haut de la cellule est également transparent pour permettre au laser d'éclairer la suspension à travers la paroi supérieure. Les dimensions du canal de filtration de cette cellule PIV sont identiques à la cellule de SAXS et la longueur du canal de filtration est de 100 mm, la hauteur est de 7.4 mm et la largeur est de 4 mm.



Figure 2. 12 : photo de la cellule de filtration pour l'expérience de micro-PIV

Les fenêtres de visualisation ne sont plus représentées sur la cellule. Cependant pour conserver la cohérence des résultats de micro-PIV avec ceux obtenus lors du SAXS, la position des fenêtres sera reportée, et les mesures de micro-PIV seront faites à ces positions, comme illustré sur la **Figure 2. 13**.

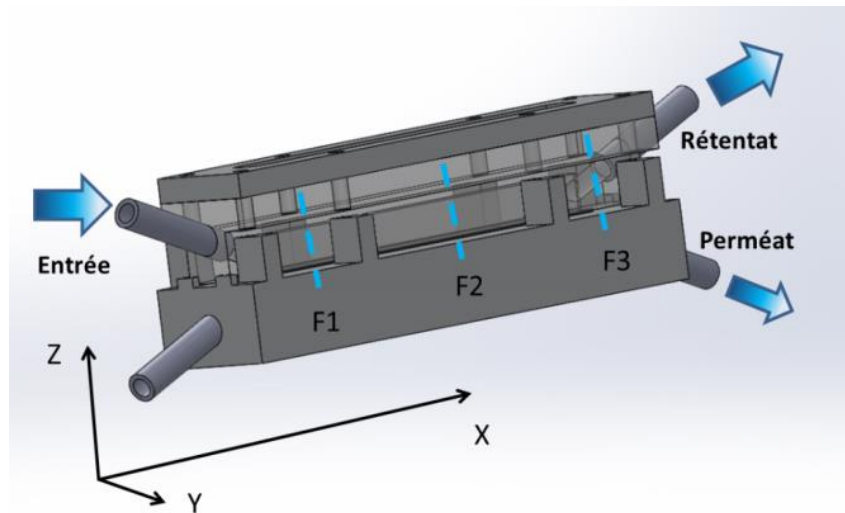


Figure 2. 13 : Schéma de la cellule de filtration.

La cellule de filtration est placée sur une table micrométrique motorisée qui permet de déplacer la cellule vis-à-vis de la nappe laser le long du canal de filtration, afin d'observer le champ de vitesse aux différentes positions le long du canal.

Pour cette cellule en plexiglas, le décrochement de $200\ \mu\text{m}$ utilisé pour faire l'étanchéité sur la cellule pour le SAXS (compartiment alimentation et rétentat) a été enlevé car il gênait les visualisations au plus proche de la surface de la membrane.

3.1.3 Protocole expérimental

Comme montré sur la **Figure 2. 14**, la suspension à filtrer est introduite dans un réservoir d'une capacité de 5L (Milipore). Une pompe volumétrique (Mono pump, série LF) directement reliée en sortie du réservoir fait circuler la suspension à travers la cellule de filtration en passant par un cryothermostat (Thermo & Scientific SC, 150 A25, HAAKE) qui maintient la température constante tout au long des expériences, à 25°C . Avant d'atteindre la cellule, le fluide traverse un débitmètre magnétique qui permet de contrôler le débit appliqué (Optiflux 6300, Khrone). Le réservoir est relié à de l'air comprimé filtré pour appliquer la pression transmembranaire désirée lors de la filtration. Deux capteurs de pression en amont et en aval de la cellule de filtration permettent de contrôler la valeur obtenue de la pression (FP 110 FGP Sensors & Instrument). La sortie de la cellule de filtration est reliée au réservoir pour permettre au rétentat de circuler en circuit fermé, et le perméat est relié à une balance d'une précision de $0.001\ \text{g}$ (Precisa 400M) pour mesurer au cours du temps la masse de fluide filtré, permettant ainsi d'accéder au flux de perméation. Toutes les 10 secondes, une valeur de la masse de perméat obtenue est relevée et envoyée à un logiciel développé au Laboratoire Rhéologie et Procédés qui calcule en temps réel le flux de perméation en faisant la moyenne

sur un temps de 50 secondes pour s'affranchir des fluctuations dues à la pesée goutte à goutte du perméat qui arrive sur la balance.

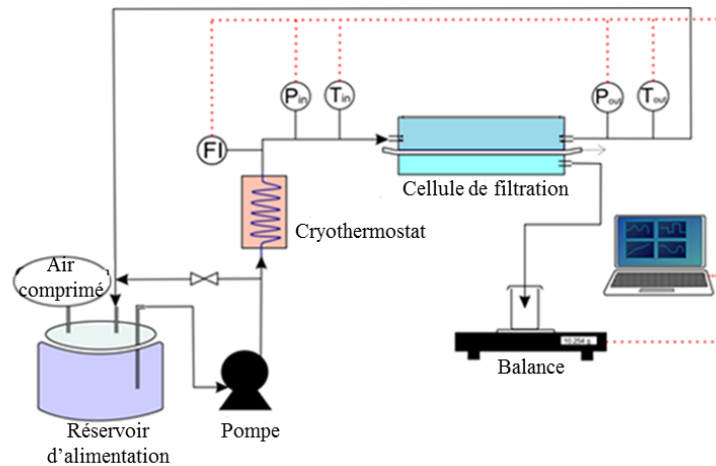


Figure 2. 14 : Schéma de principe de l'expérience de filtration.

3.1.4 Conditionnement de la membrane

Avant chaque filtration, une nouvelle membrane PES est mise en place dans la cellule de filtration en suivant plusieurs étapes : après avoir découpé la feuille d'origine en bandelette de largeur correspondante à celle du canal de filtration (7 mm de largeur), la membrane est plongée successivement dans un bécher rempli d'eau déminéralisée, puis un bécher d'éthanol mélangé à de l'eau déminéralisée pendant 5 à 10 minutes chacun. Cette opération est répétée trois fois avant de mettre en place la membrane dans la cellule de filtration.

Une filtration à l'eau déminéralisée est effectuée à un débit de $Q = 0.3 \text{ L.min}^{-1}$ et une pression transmembranaire de $\Delta P = 1.3 \text{ bars}$ pendant 1 heure. Cette opération va permettre au polymère qui constitue la membrane d'adopter une compression définitive et initiale.

3.1.5 Protocole de nettoyage

A la fin de chaque expérience de filtration, la pompe est arrêtée et l'air comprimé est connecté à la sortie de la pompe. Ainsi, toute la suspension est repoussée dans le réservoir d'alimentation. Une fois la totalité de la suspension récupérée dans le réservoir, l'air comprimé est arrêté. Le réservoir et la pompe peuvent être vidés de la suspension. La cellule de filtration est démontée, et la membrane retirée pour pouvoir dans certains cas analyser le dépôt qui est récupéré. La membrane est ensuite remise en place, et la cellule de filtration remontée. Le réservoir et la pompe sont alors remplis d'eau du robinet, dans un premier temps (environ 2 L), et le circuit de filtration est rincé en circuit ouvert (le rétentat est récupéré dans un seau) à un débit de 1 L.min^{-1} et une température de 25°C . Cette opération est répétée 4 fois, puis le rinçage s'effectue ensuite en circuit fermé pendant 30 minutes. Dans un second

temps, après avoir vidé le réservoir de l'eau du robinet, celui-ci est rempli avec de l'eau déminéralisée (environ 2 L). Le même protocole que pour l'eau du robinet est alors appliqué, à la différence que le rinçage en circuit fermé dure environ 1 heure. A la fin du rinçage, le circuit est vidé pour remettre de l'eau déminéralisée dans le réservoir, avant de pouvoir enfin changer la membrane pour en mettre une neuve.

Entre chaque série de filtration de la suspension de NCC, un nettoyage chimique est mis en place. Après le premier rinçage à l'eau du robinet, le circuit est rempli avec 1.5 L d'agent nettoyant, Ultrasil 10, à 4 g.L⁻¹ (P3, Ecolab, France). Cette solution circule dans le circuit pendant 1 heure, à 50 °C, à un débit de 1 L.min⁻¹, le perméat est également rempli avec cette solution. Ensuite, le circuit est vidé de cet agent nettoyant, et le protocole de rinçage précédemment expliqué est mis en place (eau du robinet suivie de l'eau déminéralisée).

4. Ligne de mesure SAXS

4.1 Principe

Les mesures de SAXS ont été faites à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), sur la ligne ID02 TRUSAXS (Narayanan *et al.*, 2001). La figure ci-dessous montre le fonctionnement de la ligne ID02. Le faisceau de rayons X, avec un flux de photons et une faible divergence est produit par une source ondulatoire. La ligne est composée de plusieurs optiques, dont un monochromateur refroidit à l'azote liquide, suivi d'un miroir torroïdal (**Figure 2. 15**). Le dispositif SAXS est constitué de plusieurs fentes : une fente est positionnée avant le monochromateur situé à 29 m, deux fentes entourent le diaphragme à 50 m après le miroir, et deux fentes sont destinées au guidage du faisceau, à 65 m avant d'attendre l'échantillon.

L'échantillon est positionné à 65 m de l'entrée de la ligne. Le détecteur est placé sur un chariot amovible à l'intérieur des 31 m du tube détecteur. La distance entre l'échantillon et le détecteur peut varier de 0.8 m à 31 m, couvrant ainsi une large gamme de vecteurs d'onde q , allant de 1.10^{-3} à 8 nm^{-1} . La divergence du faisceau est de $20 \times 40 \text{ } \mu\text{rad}$ et la taille standard est de $20 \times 400 \text{ } \mu\text{m}$, respectivement verticalement et horizontalement, et la longueur d'onde standard est de 0.1 nm, bien que des valeurs comprises entre 0.073 et 0.16 nm soient accessibles. La résolution du vecteur d'onde q limitée par la divergence du faisceau ($5 \text{ } \mu\text{rad}$) et la taille ($30 \text{ } \mu\text{m}$) est de $5.10^{-4} \text{ nm}^{-1}$. La plus petite valeur du vecteur d'onde q calculable

pour une distance de 1 m est également limitée par le détecteur et la diffusion parasite d'environ $6.10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Le détecteur SAXS utilisé est composé de fibres optiques couplées FReLoN (Fast Readout, Low Noise).

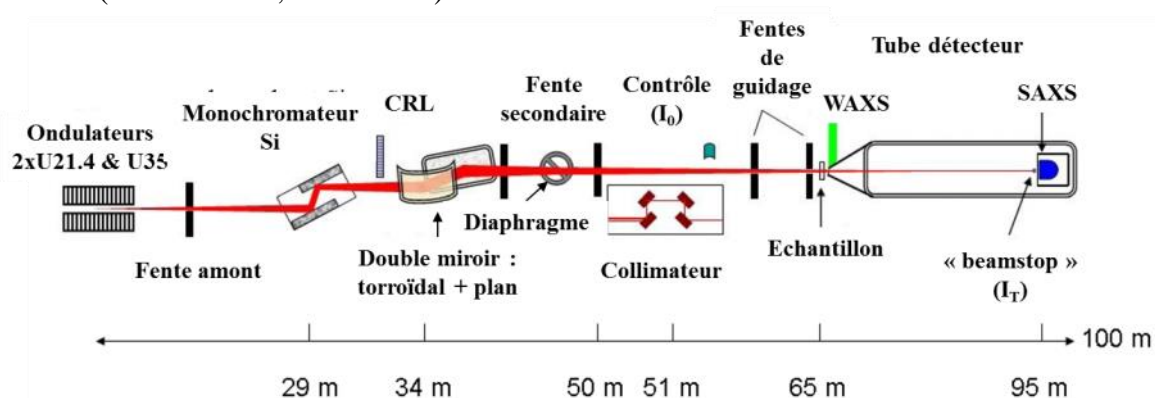


Figure 2. 15 : Schéma de la ligne ID02 de l'ESRF (adapté du site de l'ESRF).

Les données brutes 2D obtenues sont d'abord corrigées pour annuler les artéfacts dues au détecteur. Ensuite, l'intensité des pixels est normalisée pour obtenir l'intensité diffusée absolue, notée I_m :

$$I_m = \frac{1}{T_s} \frac{1}{t_s} \frac{\Delta I_s}{I_i} \frac{1}{\Delta \Omega} \quad \text{Eq 2.2}$$

avec

- I_i le flux incident,
- T_s la transmission de l'échantillon,
- t_s l'épaisseur de l'échantillon,
- ΔI_s l'intensité des pixels corrigée,
- $\Delta \Omega$ l'angle solide défini par un pixel.

Avec la soustraction du signal de « fond » provenant du contenant de l'échantillon et du solvant, l'intensité absolue diffusée par l'échantillon est obtenue. Le spectre 2D de diffusion normalisé obtenu est ensuite moyenné pour obtenir une courbe 1D.

4.2 Protocole de mesure SAXS couplée à la filtration

Dans cette étude, l'organisation structurale de suspensions colloïdales au voisinage de la surface de la membrane sera étudiée. Dans un premier, la position de la membrane le long de l'axe z doit être déterminée. La **Figure 2. 16** présente un schéma de la cellule vue de côté. Le faisceau de rayons X est alors précisément envoyé à travers la cellule de filtration grâce aux mesures d'intensité transmises.

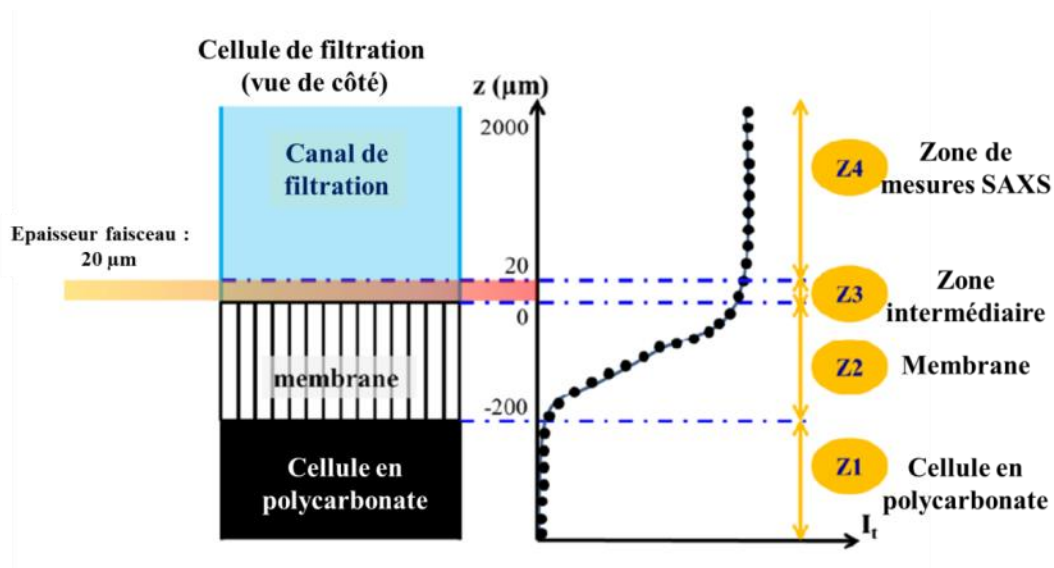


Figure 2. 16 : Evolution de l'intensité transmise en fonction de la distance z dans la cellule de filtration.

La première zone (Z1) correspond à la pièce en polycarbonate sous la membrane, où les rayons X sont complètement absorbés. L'interface entre cette zone et la suivante, qui correspond à la membrane (Z2), est définie par l'augmentation de l'intensité, les rayons passent à travers la matière poreuse de la membrane. La zone 3 est une zone intermédiaire au-dessus de la membrane dans laquelle le signal est perturbé, et enfin la dernière zone (Z4) est définie sur une plage de distance dans laquelle l'intensité transmise ne montre aucune influence de la membrane, et transmet ainsi une intensité de valeur constante. La plage de mesure est définie dans cette zone, de 20 μm à 2000 μm au-dessus de la surface de la membrane.

4.3 Analyse des résultats SAXS

Des spectres de diffusion obtenus après investigation des suspensions de NCC et de Laponite avec et sans tspp lors du procédé d'ultrafiltration sont présentés ci-dessous (**Figure 2. 17**). Ces spectres présentent une forme d'ellipse ou une forme de cercle, lorsque les particules sont respectivement orientées ou non. Plusieurs études peuvent être faites à partir de ces spectres, elles seront détaillées dans cette partie.

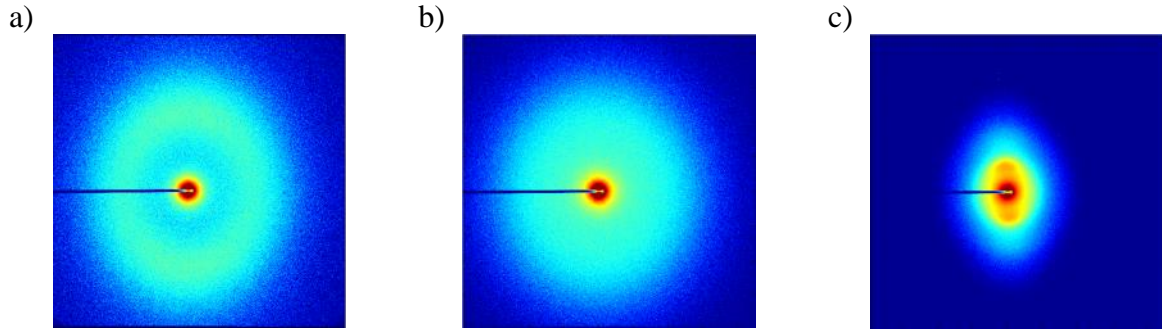


Figure 2. 17 : Spectres de diffusion 2D après filtration des suspensions investiguées, après environ 60 min de filtration et à une distance de 100 μm au-dessus de la membrane. a) Laponite sans tspp (Lap1tspp0), b) Laponite avec tspp (Lap1tspp6), c) Nanocristaux de cellulose (NCC). $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, PTM = 1.1 bar, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.1 Analyse de l'anisotropie

Une information qualitative peut être directement extraite des spectres de diffusion comme l'anisotropie et l'orientation des particules. Pour déterminer la valeur de l'anisotropie, la diffusion selon les directions verticale (I_V) et horizontale (I_H) sont calculées en intégrant l'intensité diffusée sur un angle de 30° dans chacune de ces directions (**Figure 2. 18**). Les intensités calculées I_V et I_H pour un vecteur d'onde q fixé permettent d'accéder à la valeur d'anisotropie par le rapport suivant : $\frac{I_V}{I_H}$

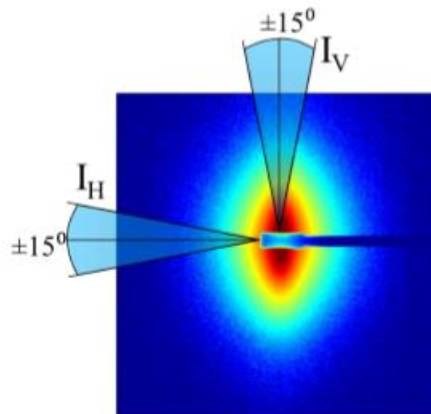


Figure 2. 18 : Image descriptive du calcul d'anisotropie.

4.3.2 Détermination de la calibration de concentration en particules

A partir des spectres 2D, la courbe de l'intensité $I(q)$ peut être obtenue. Cette courbe donne accès à des informations quantitatives comme la taille des particules, leur forme et leur organisation structurale (David *et al.*, 2008). L'intensité diffusée provient du contraste représenté par la différence de densité d'électrons entre les particules et le milieu liquide de l'échantillon. Ainsi, pour un système solvant-particules pour une gamme de q élevés où $S(q) = 1$, l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de particules par unité de volume, la

concentration de la suspension peut donc être déterminée à partir de l'intensité diffusée pour une valeur importante du vecteur d'onde q .

Des mesures SAXS sur plusieurs suspensions d'étalonnage au repos ont été effectuées dans une cellule qui contient un capillaire de diamètre 2 mm, maintenu à une température constante de 25 ± 1 °C. A partir de l'intensité diffusée par des échantillons de concentration connue, on peut déterminer pour un vecteur d'onde q_1 appartenant au facteur de forme de la courbe de diffusion, une valeur correspondante de l'intensité diffusée. En effectuant cette mesure pour différentes concentrations, on peut établir un lien entre les intensités diffusées absolues à un vecteur d'onde donné q_1 et les valeurs de concentration en colloïdes, menant à une courbe de calibration. Cette courbe de calibration permet d'analyser les intensités diffusées mesurées in-situ lors de la filtration tangentielle. En relevant le niveau d'intensité au vecteur d'onde q_1 de la courbe de diffusion mesurée dans la cellule de filtration, le niveau de concentration correspondant peut être déduit. En effectuant cette mesure à différentes distances z de la membrane, le profil de concentration à l'intérieur de la cellule peut donc être tracé au cours de la filtration tangentielle.

Au préalable, les valeurs d'intensité diffusée lors de mesures SAXS avec de l'eau déminéralisée dans la cellule sont systématiquement soustraites aux valeurs d'intensité diffusée obtenues lors des mesures SAXS faites avec les suspensions d'intérêt. Cette opération inclut l'intensité provenant de la cellule elle-même et du solvant utilisé pour préparer les suspensions colloïdales. Le **Tableau 2. 1** répertorie les valeurs de vecteurs d'ondes q et la relation correspondante pour accéder aux valeurs de concentration.

Tableau 2. 1 : Récapitulatif des valeurs de vecteurs d'ondes fixées et des relations correspondantes pour chaque suspension d'intérêt (Jin, 2014).

Suspension	Solvant soustrait	Valeur de vecteur d'onde fixée q_1 (nm^{-1})	Relation intensité-concentration
Laponite	Eau déminéralisée	0.6	$I(q_1 = 0.6 \text{ nm}^{-1}) = 0.192\Phi_V$
CNC	Eau déminéralisée	0.5	$I(q_1 = 0.5 \text{ nm}^{-1}) = 0.0838C_{\text{CNC}}$

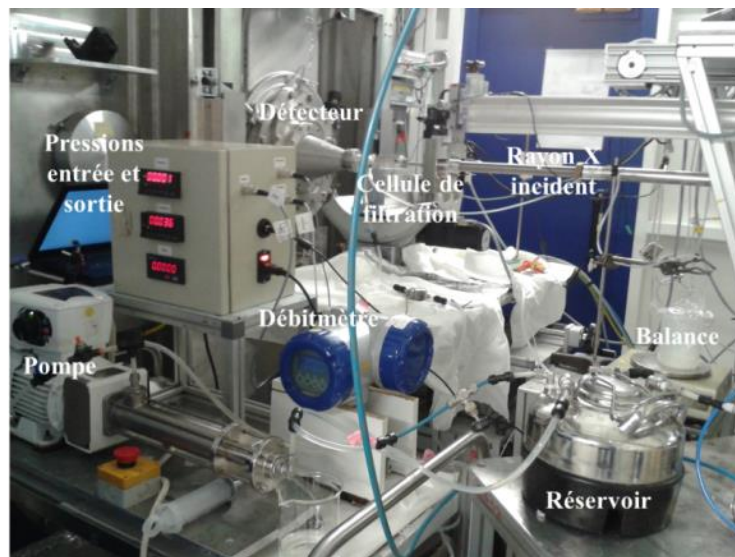
* Φ_V : concentration volumique, C_{CNC} : concentration massique

Ces relations sont établies dans le domaine plat des courbes en Kratky plot ($q^2I(q)$ en fonction de q) qui correspond au facteur de forme $P(q)$ des particules, et qui n'est influencé ni par le changement d'interaction entre les particules, ni par la possible anisotropie des spectres

de diffusion (Pignon *et al.*, 2003), (Pignon *et al.*, 2004), (Pignon *et al.*, 2012). Cette méthode a déjà été utilisée pour déterminer l'évolution de la concentration des suspensions en fonction de la distance z à la surface de la membrane lors du procédé de filtration (Jin *et al.*, 2014b). Ainsi, le profil de concentration au cours du temps de filtration au sein de la couche de polarisation de concentration peut être obtenu.

Les **Figure 2. 19 a) et b)** et **Figure 2. 20** présentent des photographies du montage de la filtration lors des expériences faites à l'ESRF et le schéma TI du banc expérimental.

a)



b)

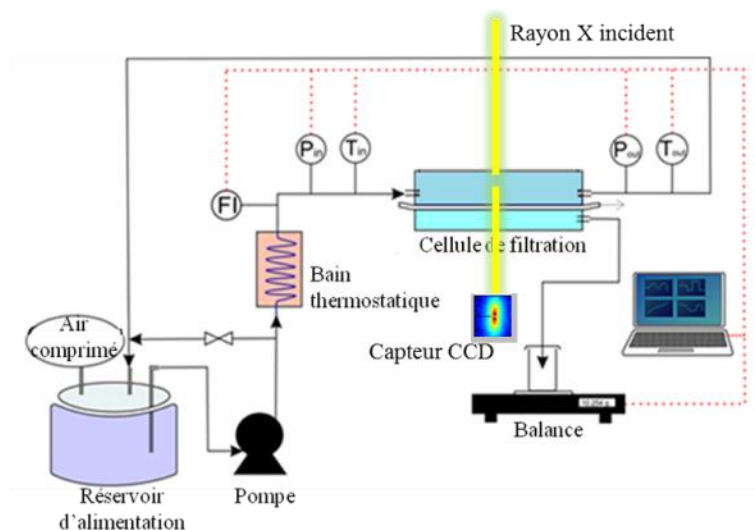


Figure 2. 19 : Représentations de l'expérience de filtration faite à l'ESRF : a) photographie, b) schéma technique.

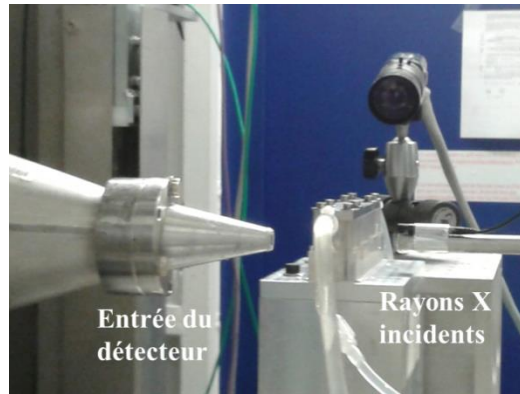


Figure 2. 20 : Photographie de la cellule de filtration positionnée sur la ligne ID02 de l'ESRF.

4.4 Caractérisation de la concentration en particules lors du procédé de filtration à partir du facteur de structure

Les NCC ont la particularité de se positionner dans le volume à une distance moyenne qui est bien définie pour une concentration donnée, comportement typique de ces systèmes de type cristal liquide. Ceci fait que l'intensité diffusée $I(q)$ présente un maximum qui provient de cette distance inter-particule bien identifiée observable lorsqu'on trace le facteur de structure obtenu avec la courbe en Kratky plot ($q^2.I(q)$ en fonction de q) (Figure 2. 21 a) et b)). Une valeur de la distance moyenne inter-particulaire expérimentale peut être déduite à partir de la valeur de vecteur d'onde pour laquelle ce maximum d'intensité est observé par la relation suivante :

$$d = 2\pi/q \quad \text{Eq 2. 3}$$

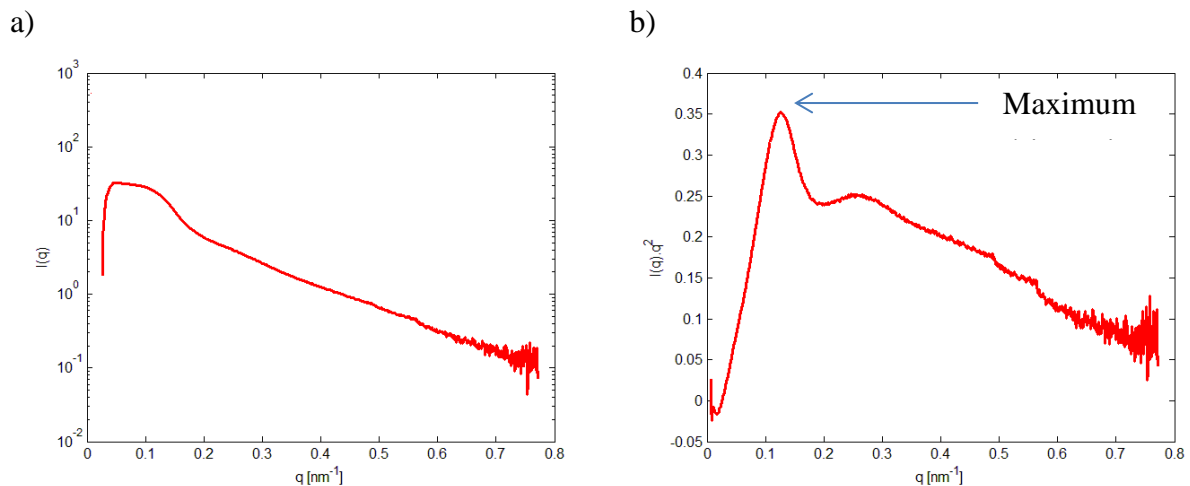


Figure 2. 21 : Courbe d'intensité diffusée lors de la filtration d'une suspension de NCC, a) Intensité I en fonction du vecteur d'onde q , b) en mode Kratky plot. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Il est donc possible d'établir une loi de la distance inter-particulaire en fonction de la concentration, en répétant cette technique pour toutes les suspensions étalons de concentrations différentes.

Lors de la filtration, pour analyser la valeur de concentration dans la cellule, l'intensité diffusée est mesurée pour plusieurs distances z au-dessus de la surface de la membrane et les courbes obtenues sont tracées en représentation Kratky plot. Pour chaque distance Z , le maximum d'intensité diffusée peut ainsi être relevé sur cette courbe correspondant à la distance inter-particulaire moyenne de la suspension de NCC. Avec la courbe de calibration précédemment obtenue de la distance inter-particulaire en fonction de la concentration, le profil de concentration en fonction de la distance Z à la membrane peut donc être déduit.

4.4.1 Calibration de la distance inter-particulaire

Plusieurs étalons ont été préalablement préparés à partir de la suspension de NCC initiale de 12.2 wt%. Lors des expériences réalisées à l'ESRF, ces étalons ont été placés dans des cellules capillaires (flow through cell) de 2 mm de diamètre, spécialement conçues par l'ESRF pour établir un étalonnage ou analyser des échantillons liquides au repos. La **Figure 2. 22** présente les spectres de diffusion obtenus pour chacun de ces échantillons.

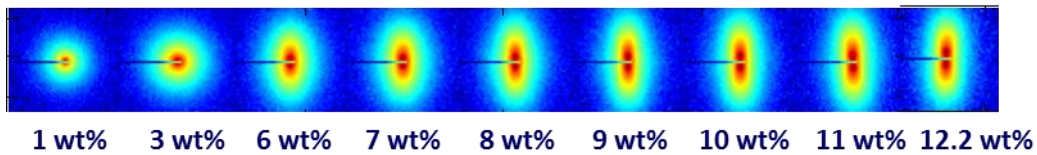


Figure 2. 22 : Spectres de diffusion de suspensions de NCC associés à chaque étalon de concentrations différentes.

A partir de ces spectres 2D de diffusion, une intégration radiale est effectuée afin d'obtenir l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q (nm^{-1}), avec l'équation suivante :

$$\mathbf{q} = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Eq 2.4}$$

avec θ l'angle de diffusion. Il est important de mentionner que l'intensité diffusée obtenue correspond uniquement à celle diffusée par les particules, l'intensité diffusée par la cellule de filtration remplie avec de l'eau déminéralisée ayant été préalablement soustraite.

L'intensité diffusée $I(q)$ est proportionnelle au nombre de particules par unité de volume (Jin *et al.*, 2014b), (David *et al.*, 2008), (Pignon *et al.*, 2012). Avec le logiciel dédié au traitement des données des expériences faites à l'ESRF (SAXS utilities), l'intensité

diffusée est tracée suivant la loi $q^2 \times I(q)$ en fonction de q (appelée Kratky plot). Cette analyse permet de mettre en évidence la valeur de vecteur d'onde pour laquelle l'intensité diffusée est maximum, et donne ensuite accès à la distance inter-particulaire, notée d , par le biais de l'équation suivante : $d = \frac{2\pi}{q}$ (Schutz *et al.*, 2015).

L'opération est répétée pour chaque étalon, et permet d'obtenir une courbe de calibration de la distance inter-particulaire en fonction de la concentration en particules de NCC (**Figure 2. 23**).

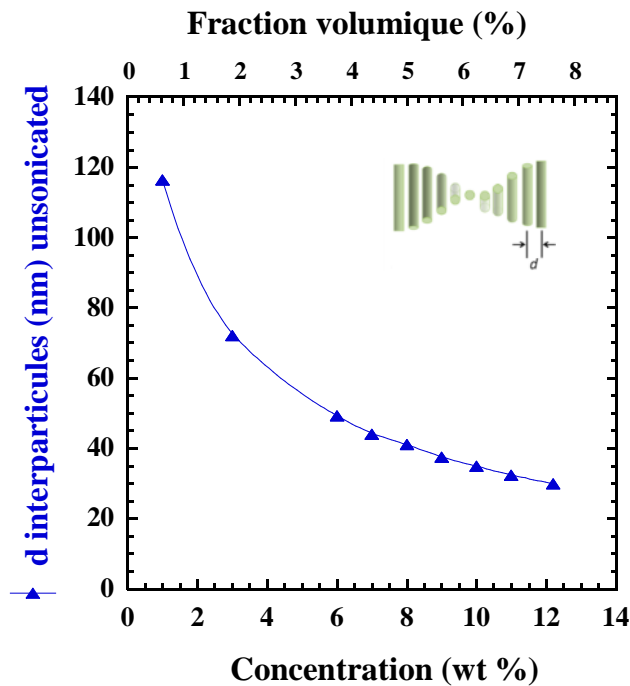


Figure 2. 23 : Courbe de calibration de la distance inter-particulaire d en fonction de la concentration des échantillons de NCC.

Cette méthode a déjà été utilisée auparavant pour accéder à l'évolution de la concentration en fonction de la distance au-dessus de la membrane lors du procédé de filtration (David *et al.*, 2008), (Pignon *et al.*, 2004), (Jin *et al.*, 2014b), (Pignon *et al.*, 2003) (**Figure 2. 24**).

La courbe de calibration de la **Figure 2. 23** permet de déduire une loi de la concentration en fonction de la distance inter-particulaire :

$$C \text{ (wt\%)} = 26.433 \times e^{(-0.028771 \times d)} \quad \text{Eq 2.5}$$

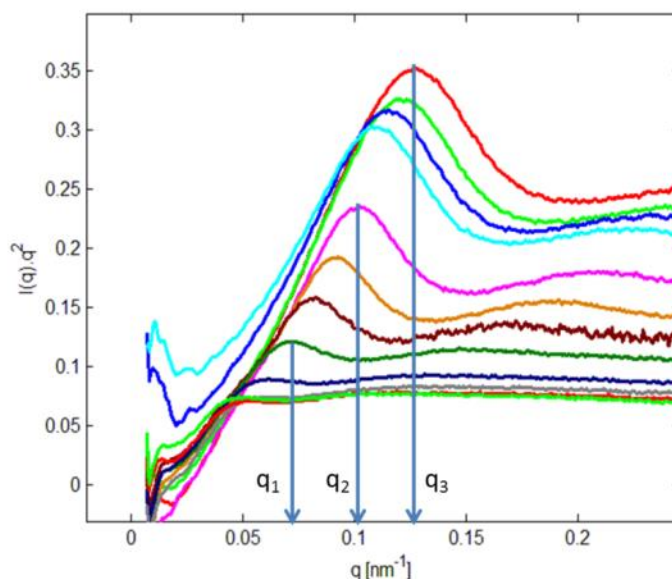


Figure 2. 24 : Courbes d'intensité diffusées en Kratky plot lors du procédé de filtration de la suspension de NCC, pour plusieurs hauteurs au-dessus de la surface de la membrane. $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Cette relation permet ensuite d'accéder à la valeur de la concentration à partir des spectres de diffusion obtenus pour chaque hauteur au-dessus de la surface de la membrane, lors du procédé de filtration de la suspension de NCC.

4.4.2 Protocole expérimental de filtration mis en œuvre

Au préalable, il est important de rappeler que l'objectif de cette étude est de caractériser les conditions hydrodynamiques au voisinage de la membrane lors de l'ultrafiltration de suspensions de NCC, et de mettre en relation ces résultats avec des mesures de profils de concentration dans les mêmes conditions afin de remonter à des contraintes locales, et des gradients de cisaillement dans ces zones concentrées.

Pour la mise en place de la méthodologie, des résultats préliminaires ont été obtenus sur une suspension modèle d'argile Laponite avec et sans ajout de peptisant.

Les mesures effectuées à l'ESRF (obtention de 72h de temps de faisceau) étant contraintes en temps, les mois précédents cette campagne d'expérience ont été destinés à l'élaboration de protocole de filtration permettant de mettre en évidence des changements de performances de filtration pour les NCC et les suspensions de Laponite. Ce protocole a pu être mis en place grâce à des résultats obtenus par Jin *et al.*, (2015) pour les NCC (Jin *et al.*, 2015) et par Jin *et al.*, (2014) pour l'argile Laponite (Jin *et al.*, 2014b).

Trois suspensions ont été filtrées : une suspension d'argile Laponite à 1 vol% sans tspp, une suspension d'argile Laponite à la même concentration avec tspp et enfin une suspension de NCC à une concentration de 0.7 wt%.

Pour chaque suspension, il a été choisi de débiter l'expérience avec un débit de filtration élevé et une pression transmembranaire nulle. Ensuite une même pression transmembranaire de 1.1 bar a été appliquée tout au long de l'expérience, et seul le débit au sein de la cellule de filtration a été modifié.

Les protocoles pour chaque suspension sont présentés dans le **Tableau 2. 2**.

Tableau 2. 2 : Protocole expérimental de l'expérience de SAXS couplé à l'ultrafiltration pour les suspensions d'intérêt étudiées.

Suspensions	Débit (L.min ⁻¹)	Pression Transmembranaire (bar)	Temps (min)	N° de l'étape de filtration
NCC	1	0	25	1
	0.6	0	4	2
	0.3	0	16	3
	0.3	1.1	25	4
	0.1	1.1	36	5
	0.06	1.1	167	6
Lap1-tspp6	0.3	1.1	80	1
	0.06	1.1	149	2
Lap1-tspp0	0.3	1.1	70	1
	0.2	1.1	57	2
	0.06	1.1	141	3

Les **Figure 2. 25**, **Figure 2. 26** et **Figure 2. 27** présentent les courbes de variation du flux de perméation et des autres paramètres opératoires en fonction du temps pour chaque suspension. Pour la suspension de NCC, le flux de perméation concernant seulement les étapes 4, 5 et 6 sera représenté car sans pression transmembranaire, aucun flux de perméation n'est mesuré.

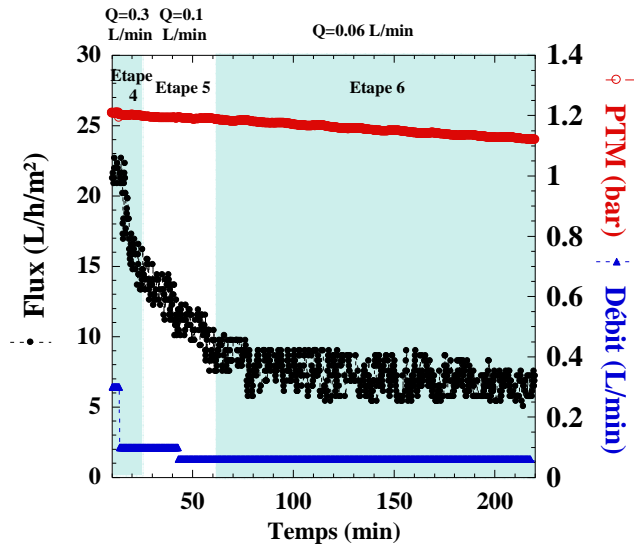


Figure 2. 25 : Flux de perméation au cours du temps de filtration d'une suspension de NCC, pour les étapes de filtration 4, 5 et 6 mesurées in-situ à l'ESRF, sans le support. $C_{NCC} = 0.7$ wt%, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar.

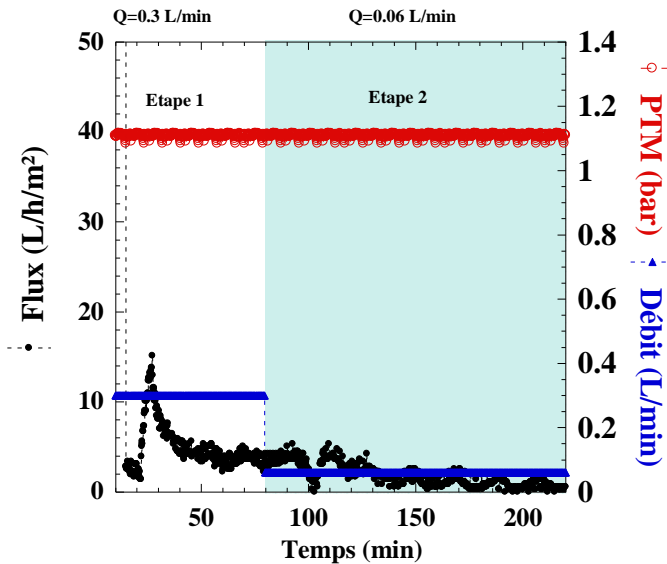


Figure 2. 26 : Flux de perméation lors de l'expérience de filtration faite à l'ESRF, montrant le flux obtenu pour les trois étapes de filtration d'une suspension de Laponite avec tspp, Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, PTM = 1.1 bar, $T = 25$ °C.

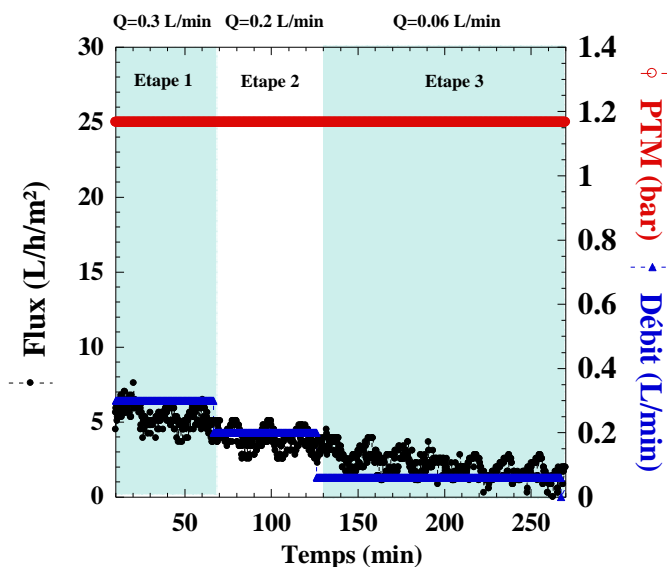


Figure 2. 27 : Flux de perméation lors de l'expérience de filtration faite à l'ESRF, montrant le flux obtenu pour les trois étapes de filtration d'une suspension de Laponite sans tspp, Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, PTM = 1.1 bar, $T = 25$ °C.

Sur chaque courbe sont indiquées les étapes correspondant aux changements de paramètres opératoires tout au long de la filtration.

Il est important de noter qu'à la fin de chaque expérience, et pour la première fois, un suivi de la relaxation des dépôts concentrés à la surface de la membrane a été mené pour les suspensions de NCC et de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6). Pour ce faire, le débit tangentiel ainsi que la pression transmembranaire ont été arrêtés et une mesure de la variation des profils de concentration dans la cellule de filtration au cours du temps a été réalisée. Les résultats sont présentés dans le **chapitre 5**.

Des expériences de filtration sous différentes conditions seront également présentées, montrant ainsi l'influence du débit tangentiel et de la pression transmembranaire sur le flux de perméation, lors de la filtration de suspensions aux interactions et comportements rhéologiques différents.

5. Couplage ultrafiltration – micro-PIV

Dans cette partie, l'expérience de filtration couplée à la PIV sera présentée en détail. Les paramètres choisis pour appliquer cette technique seront décrits en fonction des conditions opératoires ; la cellule de filtration sera aussi présentée.

Le principe de cette méthode mesure de champs de vitesse *in-situ* a été présentée dans le **chapitre 1**. Il est important de rappeler les principaux paramètres sur lesquels repose cette technique :

- L'éclairage : il doit être assez puissant pour permettre une bonne qualité d'image
- L'ensemencement en particules dans la suspension à investiguer : Les particules doivent correspondre aux paramètres physico-chimiques de la suspension d'intérêt.
- L'acquisition d'images lors de l'écoulement : la caméra qui capture les images doit être assez rapide fournir des images de bonne qualité.
- Le traitement de ces images : les paramètres choisis pour le traitement des images, tels que la taille des zones d'interrogation, doivent être adaptés au diamètre des particules et à la résolution des images.

Pour permettre l'application de cette technique, une cellule de filtration spécifique a été développée au Laboratoire Rhéologie et Procédés. Cette cellule est faite en plexiglas

(PMMA) et présente une visualisation sur toute la longueur du canal de filtration *in-situ* ainsi qu'une surface supérieure transparente pour permettre un éclairage en nappe laser verticale lors de l'écoulement (**Figure 2. 28**). Les positions des fenêtres de visualisation ont été repérées sur la nouvelle cellule afin de conserver les références de l'ancienne cellule.

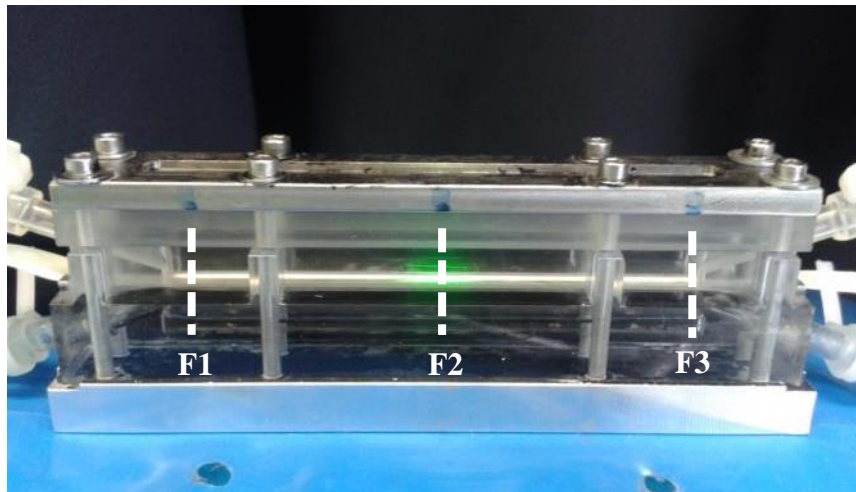


Figure 2. 28 : Photo de la cellule de filtration utilisée dans les travaux présentés, avec la nappe laser (en vert sur l'image).

5.1 Premiers essais de résolution, choix du système d'éclairage et d'acquisition

En premier lieu, des particules de verres recouvertes d'argent, polydisperses d'un diamètre de 2 à 20 μm , avaient été sélectionnées pour ensemencher les suspensions colloïdales, associées à un éclairage de type lumière blanche, une caméra rapide (Basler, 1024 x 1280 pixels) reliée à un objectif de microscope. Or, face aux vitesses débitantes dans le canal de filtration liées aux débits tangentiels appliqués, ces dispositifs n'étaient pas adaptés pour fournir des images de qualité exploitable.

Ce dispositif a donc été amélioré au profit d'un dispositif plus complet comprenant un laser pulsé, des microbilles de latex fluorescentes de 10 μm de diamètre et une caméra synchronisée au laser. Elle permet d'acquérir des couples d'image en rafales, avec un écart de temps Δt très faible (Hisense 11M pixels, 2657 x 4000 pixels). Ce système de laser pulsé et de caméra synchronisée a été prêté par le Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (LEGI) de Grenoble.

A cette caméra fut associé un soufflet, relié à un objectif Nikkor de focale 35 – 105 mm et d'ouverture f 3.5 – 4.5. Le soufflet permet d'augmenter le grossissement. Rapidement, les réflexions dues à la membrane ont empêché une bonne visualisation au voisinage de la couche concentrée qui se forme lors de la filtration ; un filtre passe-haut est donc associé à ce

dispositif optique pour permettre de visualiser uniquement les longueurs d'onde émises par les particules fluorescentes, et pouvoir ainsi caractériser le champ hydrodynamique au voisinage de la surface de la membrane (LaVision, 545nm-800nm). Pour augmenter encore le grossissement, un objectif Nikkor de focale fixe de 55 mm, f 3.5 est monté à l'envers sur le soufflet au moyen d'une bague d'inversion. Ce montage inversé permet d'augmenter le grossissement de l'objectif. Cependant, cette méthode peut générer des déformations optiques, et demande également une source lumineuse de forte puissance.

Afin d'obtenir des images de meilleure qualité, le dispositif soufflet + objectif inversé a finalement été remplacé pour adopter le système de PIV final composé d'un objectif Canon MPE de 65 mm, f 2.8, fournissant un grossissement optimal, et relié à la caméra Hisense 11M, et équipée du filtre passe-haut LaVision. Cependant, avec la résolution fournie par ce système d'acquisition, le diamètre des particules initialement choisies n'était plus adapté aux critères de PIV. Des particules fluorescentes d'un diamètre plus petit de 5 μm ont donc été choisies, fournies par microParticles GmbH, d'une densité de 1.05 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La partie suivante expose en détail le matériel utilisé pendant les expériences couplées de filtration/PIV, avec les paramètres opératoires choisis.

5.2 Configurations utilisées lors des expériences de micro-PIV

Dans l'étude présentée, l'écoulement estensemencé par des particules fluorescentes introduites dans les suspensions à filtrer. Ces particules sont en polystyrène et recouvertes de rhodamine, dont le diamètre moyen est 5 μm . Ces particules ont une densité de 1,05 g/cm^3 , très proche de celles des suspensions étudiées et sont considérées comme des traceurs passifs. En effet, les traceurs doivent avoir une masse volumique proche de celle du fluide investigué pour que leur déplacement suive le plus fidèlement possible celui du fluide. De plus, elles ne doivent en aucun cas modifier le comportement rhéologique du fluide étudié. Le nombre de Stokes est utilisé comme critère dans le choix du diamètre et de la masse volumique car ce nombre montre le rapport entre l'énergie cinétique de la particule et l'énergie qu'elle dissipe par frottement dans le fluide, décrit par l'équation suivante :

$$\text{St} = \frac{d \cdot \rho_p \cdot U}{18 \cdot \mu} \quad \text{Eq 2.6}$$

avec :

- d le diamètre des particules fluorescentes (m),
- U la vitesse moyenne de l'écoulement ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),
- ρ_p la masse volumique des particules fluorescentes, ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$),

- μ la viscosité cinématique (Pa.s).

Un nombre de stokes faible indique que les particules suivent correctement l'écoulement et sont donc un bon traceur. Le nombre de Stokes pour les particules choisies, et pour le plus petit débit appliqué lors des expériences ($Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), qui est le plus sujet à la sédimentation, est de 8.6×10^{-4} pour les suspensions de Laponite, et de 2.06×10^{-4} pour les suspensions de NCC (Maurice, 2014).

La caméra utilisée est une caméra Hisense 11 millions de pixels, de 2657×4000 pixels en pleine résolution, et réduit à 2657×2000 pixels pour optimiser le stockage sur le disque dur de l'ordinateur lors des expériences. Cette caméra est synchronisée avec le laser, et pilotée par le logiciel de PIV Dynamic Studio (Dantec Dynamics). Elle est placée orthogonalement au plan laser. L'objectif reflex Canon 65 MPE a été ajouté à la caméra, ainsi que le filtre de fluorescence précédemment présenté (LaVision, 545nm-800nm) pour acquérir les couples d'images lors de l'écoulement sans être gêné par des réflexions au voisinage de la membrane.

Plusieurs grossissements ont été utilisés lors des expériences (zooms X2 et X5 de l'objectif Canon) permettant d'obtenir plusieurs résolutions : au zoom X2, un pixel mesure $4,48 \mu\text{m}$ et $1,76 \mu\text{m}$ au zoom X5. La **Figure 2. 29** présente une photo de l'installation expérimentale.

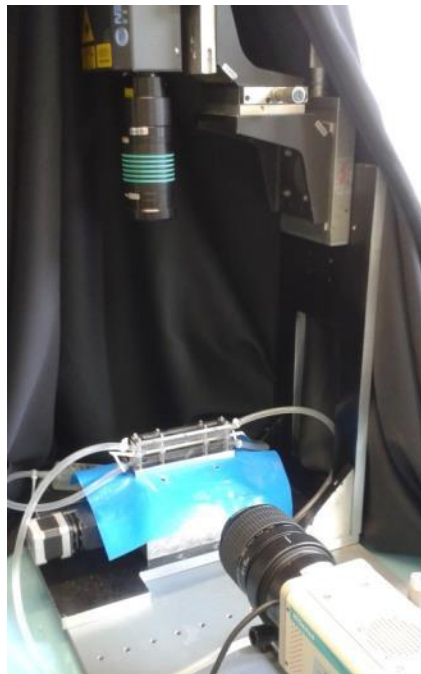


Figure 2. 29 : Photo du montage ultrafiltration/PIV.

Pour illuminer l'écoulement, un laser pulsé Nd-Yag (New Wave Solo), de longueur d'onde 532nm (vert) et d'une puissance de 50 mJ/pulse est utilisé (**Figure 2. 30**). Ce laser

nous permet de visualiser correctement les champs de vitesse, que ce soit lors de la filtration des suspensions de Laponite ou des suspensions de NCC, ces dernières présentant pourtant une opacité certaine. Les particules utilisées sont des microbilles de polystyrène recouvertes de rhodamine qui vont réémettre la lumière à une longueur d'onde de 607 nm (orange). La rhodamine a été utilisée pour limiter les effets des réflexions en paroi en particulier proche de la membrane de filtration. La nappe laser (Dantec Dynamics) est un plan vertical généré par une lentille (Dantec Dynamics), avec une plage de travail allant de 20 cm à 4 m, d'une largeur d'environ 1cm et d'une épaisseur d'environ 1 mm. Le temps entre deux pulses laser Δt est choisi par l'opérateur et prend en compte la vitesse débitante dans la veine d'essais.

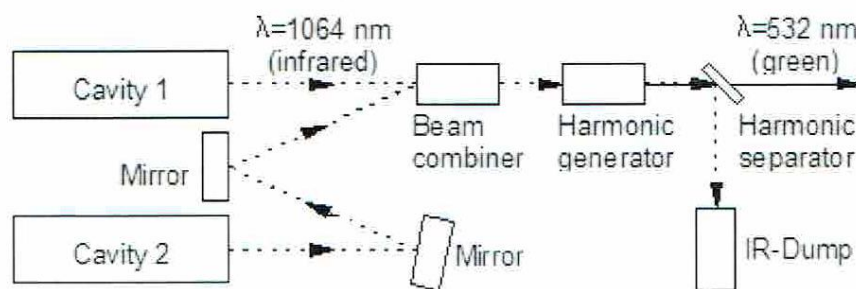


Figure 2. 30 : Schéma de description d'un laser à double cavité .

Dans les études présentées, trois suspensions sont étudiées avec des débits de 0.3 L.min^{-1} , 0.2 L.min^{-1} , 0.1 L.min^{-1} et $0,06 \text{ L.min}^{-1}$, selon les protocoles présentés précédemment (**Tableau 2. 2**). Les Δt correspondant sont compris entre $100 \mu\text{s}$ et $250 \mu\text{s}$. Les nombres de Reynolds associés sont résumés dans le **Tableau 2. 3**.

Tableau 2. 3 : nombres de Reynolds associés aux débits appliqués et aux suspensions filtrées.

Suspensions	Débit (L.min^{-1})	Vitesse moyenne débitante (m.s^{-1})	Nombre de Reynolds
Laponite	0.3	0.15	80
	0.2	0.1	53
	0.06	0.03	16
NCC	0.1	0.05	6
	0.06	0.03	4

Les profils de vitesse sont donc mesurés lors d'écoulement laminaire. En écoulement laminaire, la vitesse moyenne est liée à la vitesse maximum par la relation suivante :

$$V_c = \frac{V_{\max}}{2} \quad \text{Eq 2.7}$$

avec V_c la vitesse moyenne dans le canal, et V_{\max} la vitesse maximum.

La comparaison de ces vitesses mesurées permettra de valider la méthodologie mise en place. Cet item sera détaillé dans le chapitre 3.

Dans le cas présent, le calcul du champ de vitesse s'exécute sur 190 paires d'images pour assurer la convergence statistique du champ de vitesse et le calcul se fait sur plusieurs 3 passes (une passe à 128 x 128 pixels, suivi d'une autre passe à 64 x 64 pixels, et une dernière passe à 32 x 32 pixel) avec un « overlap » (chevauchement des zones d'interrogations) de 50 %. L'erreur relative est définie comme le rapport entre l'écart type et le nombre de couple d'images pris, et doit être comprise dans un intervalle de la façon suivante (Perrin, 2005) :

$$-1.96 \sqrt{\frac{\sigma^2}{N}} < \frac{\sigma}{N} < 1.96 \sqrt{\frac{\sigma^2}{N}}$$

$$\text{Soit } I1 < \frac{\text{écart type}}{N} < I2 \quad \text{Eq 2.8}$$

Avec N le nombre de couples d'image et σ l'écart type donné par le logiciel de PIV. Ces caractéristiques nous permettent une précision des résultats d'un ordre de grandeur de 40 μm . La **Figure 2.31** atteste de la validité de cette condition.

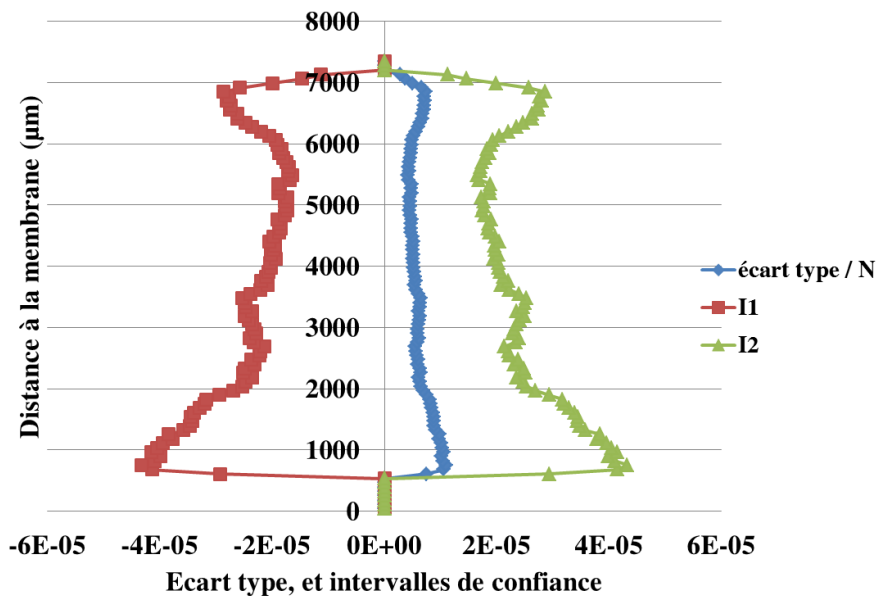


Figure 2.31 : Intervalles de confiance I1 et I2 et rapport de l'écart type sur le nombre de couples d'images.

La photo ci-dessous (**Figure 2. 32**) présente les particules fluorescentes (points blancs sur l'image) en écoulement lors du procédé de filtration d'une suspension de NCC. La couche blanche au bas de l'image représente la couche concentrée avec l'accumulation des particules fluorescentes.

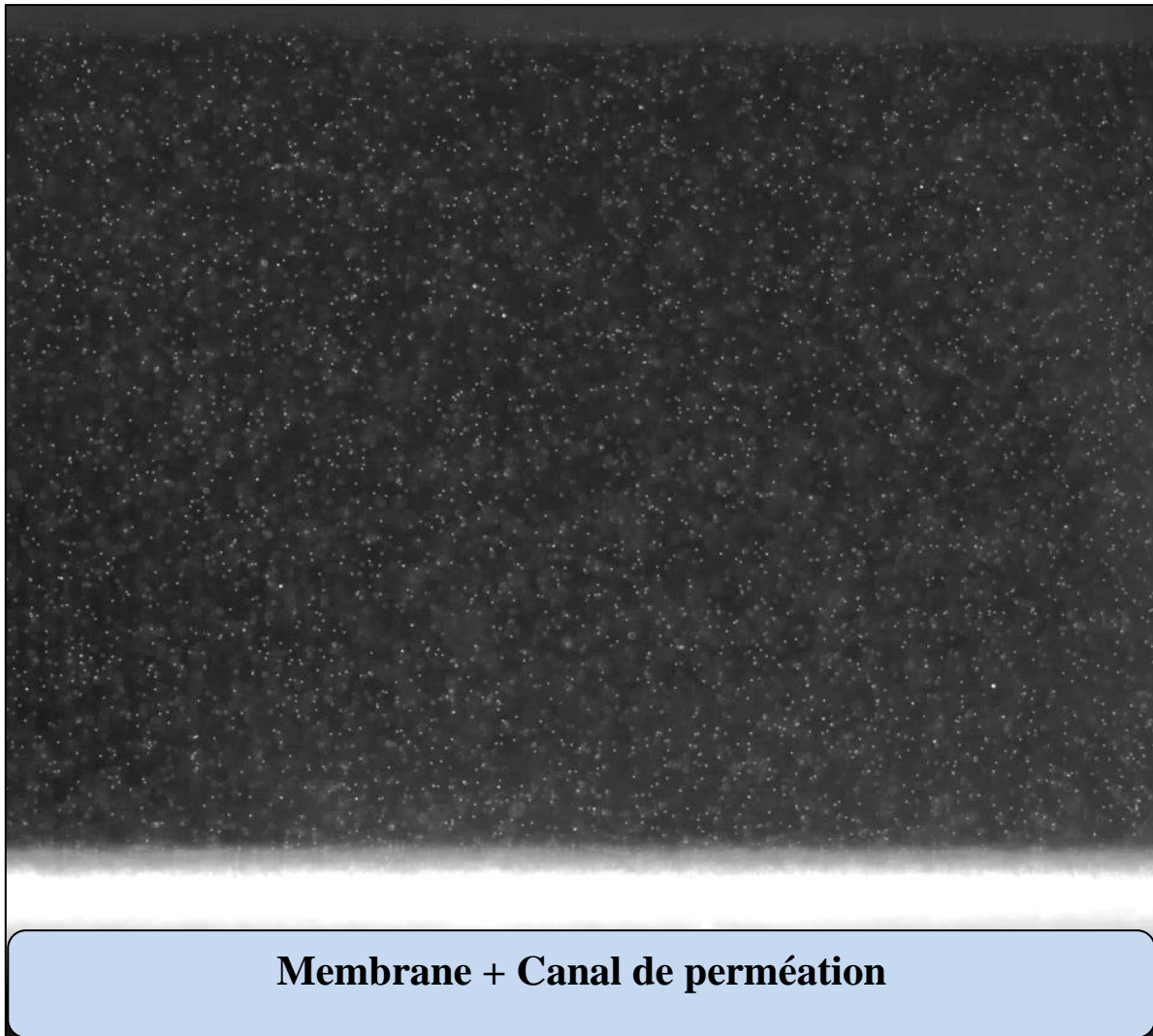


Figure 2. 32 : Image prise lors de la filtration d'une suspension de NCC, après 172 minutes de filtration. $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, F2, en zoom optique X2.

5.3 Validation du nombre de couples d'images pour le couplage filtration / micro-PIV

La validité des résultats de PIV obtenus après calculs de corrélation sur les images prises lors de la filtration reposent sur plusieurs paramètres clés, comme le type de calcul

choisi ainsi que le nombre de couples d'images pris lors des expériences. La partie suivante présente l'influence de ces deux paramètres.

5.3.1 Influence du nombre de couples d'images

Pour déterminer le nombre optimal de couples d'images à partir duquel le profil de vitesse calculé converge, des séries de différents nombres de couples d'images sont pris successivement, dans les mêmes conditions d'expérience. Dans un premier temps, les profils obtenus pour 50, 150, 200, 250 couples d'images ont été analysés avec le même calcul (« adaptive PIV ») (Figure 2. 33).

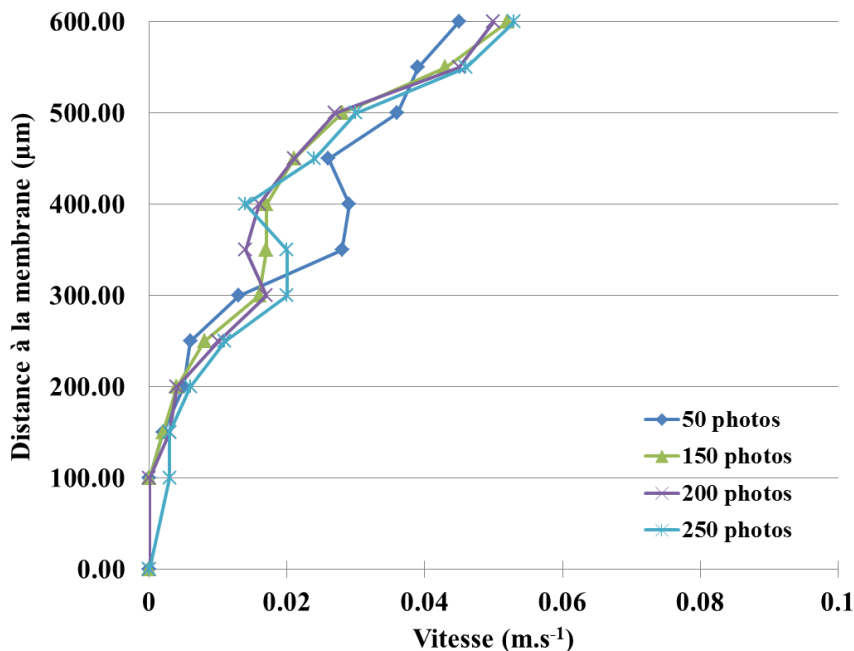


Figure 2. 33 : Evolution de la vitesse moyenne en fonction du nombre d'images (estimation de la convergence statistique), $Q = 0.2 \text{ L.min}^{-1}$, $\text{PTM} = 0 \text{ bar}$, Lap1-tspp6 , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, F2 .

Le profil correspondant à 50 couples d'images ne se superpose pas avec ceux obtenus pour plus de couples d'images, traduisant que ce nombre de couples n'est pas suffisant pour avoir un résultat fiable. En revanche, les profils correspondants à 150, 200 et 250 couples d'images montrent une bonne répétabilité. Plus le nombre de couples est grand plus la mémoire dédiée au stockage des images doit être importante. Par conséquent, le nombre de 190 couples d'images a été choisi par souci d'espace de stockage sur la mémoire dédiée au logiciel lors de l'acquisition des couples d'images en temps réel d'expérience.

Pour valider ce nombre de couples d'images, une seconde étude a été menée avec d'autres conditions d'expérience, plus proche de celles appliquées lors des expériences faites

à l'ESRF, ainsi qu'en PIV couplées à la filtration qui seront présentées dans cette étude. 190 et 1000 couples d'images sont comparés sur la **Figure 2. 34**, et montrent une parfaite superposition des deux profils de vitesse.

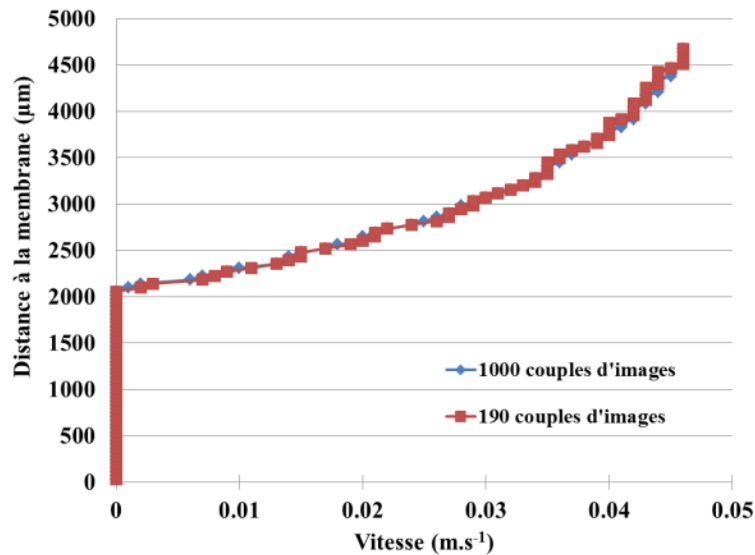


Figure 2. 34 : Evolution de la vitesse moyenne en fonction du nombre d'images (estimation de la convergence statistique), $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$, Lap1-tsp6 , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, F2 .

Pour les expériences présentées dans cette étude, le nombre de 190 couples d'images sera donc adopté.

5.3.2 Influence du calcul choisi

La figure ci-dessous (**Figure 2. 35**) montre des profils de vitesse obtenus, d'une part avec un calcul « adaptive PIV » appliqué sur les images brutes, prises lors de la filtration (courbe rouge), et d'autre part obtenus avec un traitement visant à soustraire le bruit moyen (valeur de niveau de gris) des images, avant d'appliquer le calcul « adaptive PIV ». Les deux courbes se superposent sensiblement. Cependant, pour optimiser la qualité des images lorsque la suspension investiguée présente une certaine opacité, et avoir le résultat le plus fiable possible, la soustraction du « fond moyen » sera tout le temps appliquée lors des futures expériences présentées dans cette étude.

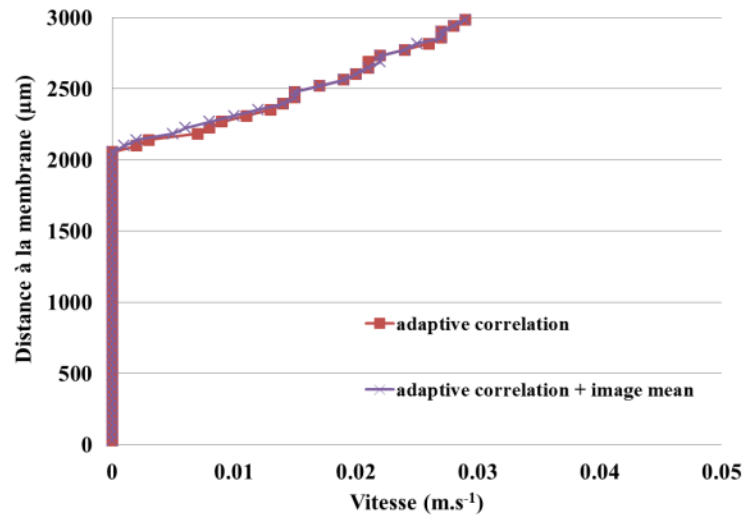


Figure 2. 35 : Evolution de la vitesse moyenne en fonction du calcul appliqué pour des séries de 190 couples d'images : comparaison du résultat avec et sans « image mean ». $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, PTM = 1.1 bar, Lap1-tspp6, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, F2.

Enfin, la dernière figure (**Figure 2. 36**) compare à son tour l'influence du type de corrélation choisie. Selon les documentations associées au logiciel, les deux calculs les plus adaptés aux profils de vitesse expérimentaux attendus sont « adaptive PIV » et « adaptive correlation ».

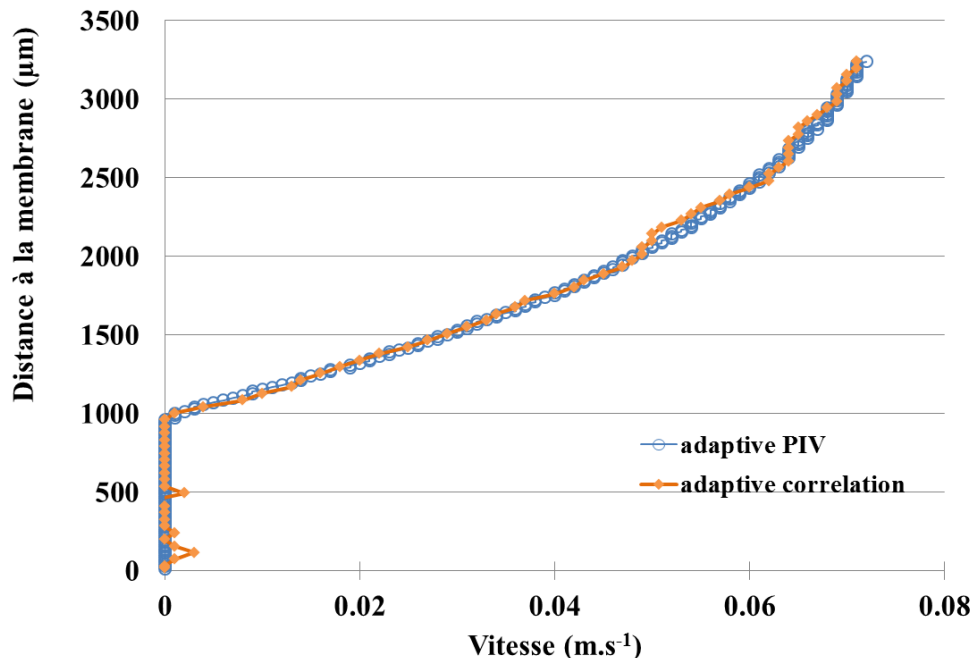


Figure 2. 36 : Evolution de la vitesse moyenne en fonction du calcul appliqué pour des séries de 190 couples d'images : comparaison du type de calcul choisi. $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, PTM = 1.1 bar, Lap1-tspp6, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, F2.

Ces deux calculs permettent tous les deux d'effectuer plusieurs boucles avec des tailles de zones d'interrogations de plus en plus fines, la seule différence étant le degré de liberté dans les choix des paramètres.

La courbe orange présente le profil obtenu pour l'« adaptive correlation », et la courbe bleue celui obtenu avec l'adaptive PIV. La différence de résultat entre ces deux calculs est mince, cependant l'« adaptive PIV » montre un profil plus lisse.

Ce calcul sera donc choisi systématiquement pour toutes les expériences présentées.

6. Mesures rhéométriques

Le comportement rhéologique des suspensions colloïdales a été mesuré à l'aide de rhéomètres à gradient de cisaillement imposé DHR3 et ARG2 (TA Instrument). Une géométrie de type cône avec un angle de 1° et un diamètre de 60 mm (**Figure 2. 37**) a été montée sur un plan Peltier, à température imposée, pour effectuer des mesures de rhéométrie rotative en écoulement, pour des gradients de cisaillement allant de 0.01 s^{-1} à 3000 s^{-1} . Ces mesures permettent d'obtenir la valeur de la viscosité et de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement appliqué.



Figure 2. 37 : a) Rhéomètre DHR3, TA Instruments. b) Géométrie cône de 60 mm de diamètre et d'un angle de 1° .

Les mesures ont été effectuées sur les suspensions étalons de NCC, présentées précédemment, par Erwan Gicquel (Laboratoire Génie des Procédés Papetiers) et sur des

suspensions de Laponite de 1 vol%, 2vol% et 3vol%, avec 6 vol% de tspp et sans tspp par Y. Jin (2014). La température a été fixée à 20 °C lors de ces mesures.

Des mesures de rhéométrie en cellule de couette couplées à des mesures SAXS ont également été faites à l'ESRF (ligne ID02 TRUSAXS) sur des suspensions étalons de plusieurs concentrations de NCC, après avoir subi un traitement de sonication, lors d'un stage encadré au Laboratoire Rhéologie et Procédé. Cette technique appelée rhéo-SAXS à exercer des mesures de rhéométrie alors qu'un faisceau de rayons X traverse la cellule de couette, et la suspension cisailée dans l'entrefer. Le faisceau de rayons X peut être positionné de façon radiale à l'écoulement, ou de façon tangentielle, comme montrée sur la Figure 2. 28.

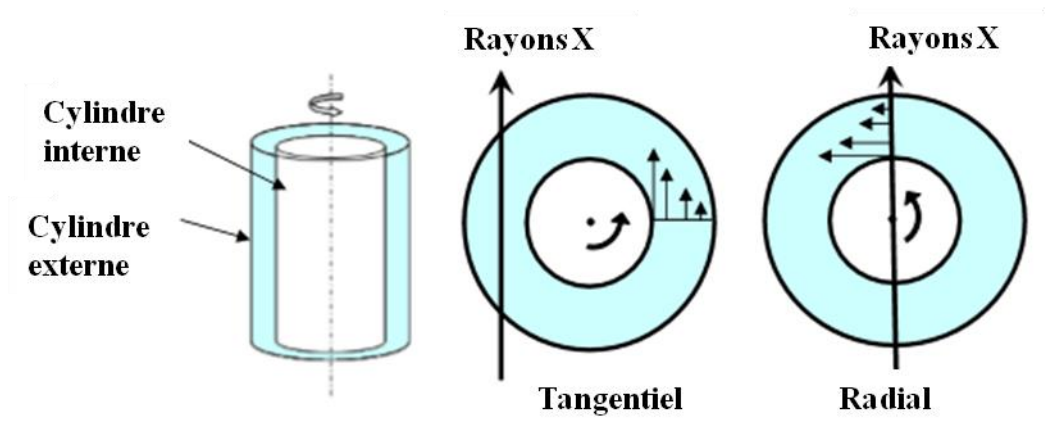


Figure 2. 38 : Schéma du principe de rhéo-SAXS (Philippe, 2011)

Les résultats de ces deux types de mesures seront présentés dans le **chapitre 4**.

Conclusion

Grâce au développement de deux cellules de filtration, des techniques de caractérisation sensibles de diffusions de rayons X aux petits angles et vélocimétrie par image de particules à échelle micrométrique ont pu être couplées à la filtration. La présentation des paramètres appliqués et du matériel employé lors de cette dernière technique de mesure pour accéder à des résultats avec une précision de 50 μm ont été détaillés lors de ce chapitre.

Ces techniques de mesures vont par la suite donner accès aux niveaux de concentration, à l'organisation structurale, et aux champs hydrodynamiques au voisinage de la membrane lors du procédé de filtration.

Avant de caractériser les mécanismes de formation des couches concentrées lors de l'ultrafiltration, quelques mesures concernant les particules fluorescentes utilisées doivent être mises en œuvre pour s'assurer de la validité des résultats qui seront obtenus par la suite. Ces études préalables seront présentées dans le chapitre suivant.

3 Expériences préalables et validations de la méthode micro-PIV

1.	PHENOMENE D’AFFAISSEMENT DE LA MEMBRANE SOUS PRESSION.....	109
2.	SOLUTION AU PROBLEME D’AFFAISSEMENT DE LA MEMBRANE	113
3.	ENSEMENCEMENT DES SUSPENSIONS D’INTERET.....	116
4.	ETUDE DES PROFILS DE VITESSE SUR LA HAUTEUR TOTALE DE LA CELLULE AUX DIFFERENTES FENETRES D’OBSERVATIONS, F1, F2 ET F3.	118

Dans ce chapitre, des analyses permettant de valider les résultats discutés dans les chapitres suivants sont présentées. Il est tout d'abord introduit le problème d'affaissement de la membrane au cours des expériences à l'ESRF et la solution mise en œuvre pour y palier. De plus, certaines études de micro-PIV sur la totalité de la hauteur de la cellule montrant le profil de vitesse aux différentes fenêtres de visualisation sont présentées dans l'objectif de valider les calculs de micro-PIV ainsi que le choix des particules fluorescentes utilisées.

1. Phénomène d'affaissement de la membrane sous pression

Des expériences de SAXS couplées au procédé de filtration *in-situ* ont été menées à l'ESRF, suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. Ces expériences ont donné accès aux profils de concentration en fonction du temps de filtration à différentes hauteurs au-dessus de la surface de la membrane (**Figure 3. 1**).

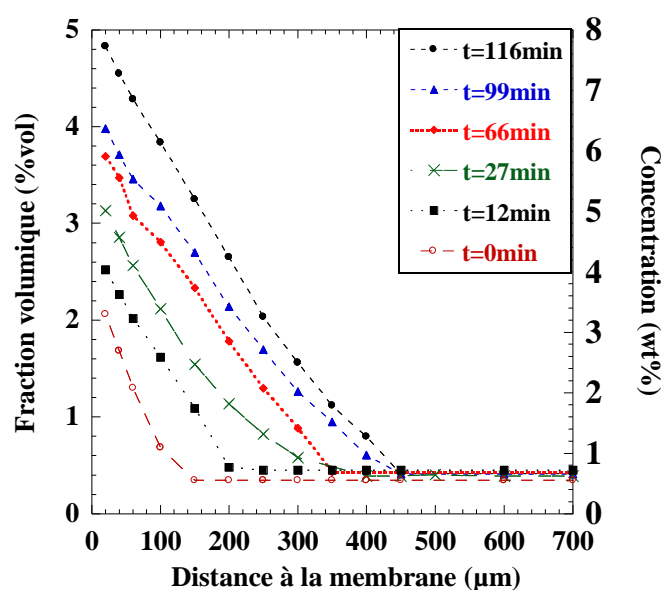


Figure 3. 1 : Profil de concentration d'une suspension de NCC lors de l'ultrafiltration à l'étape 6, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

A la suite de cette expérience qui nous fournit un grand nombre d'informations quant à la formation de la couche de polarisation de concentration, la compréhension du phénomène de « décolmatage », qui consiste à enlever les couches concentrées formées durant le procédé de filtration, est également enrichissant d'un point de vue industriel. En effet, ce dépôt réduisant les performances de filtration, et obligeant à arrêter le processus de filtration pour

opérer un nettoyage chimique ou mécanique, est l'objet de nombreuses études visant à réduire le plus possible sa formation (Ma *et al.*, 2017), (Pansare *et al.*, 2017).

Une expérience pour caractériser la « relaxation » de la concentration au cours du temps, à la suite de l'expérience de filtration, a été mise en place de la façon suivante : à la fin de la filtration, le débit est arrêté dans un premier temps, puis la pression est alors relâchée lentement de façon continue (**Figure 3. 2**). De la même façon que pour l'expérience de filtration, des séries de mesures d'intensités sont prises à différents temps dès le relâchement de la pression, aux mêmes distances au-dessus de la surface de la membrane.

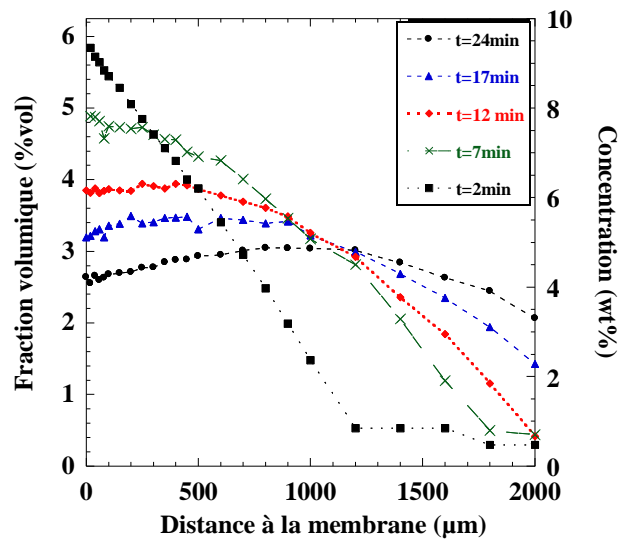


Figure 3. 2 : Profil de concentration lors de la phase de relaxation d'une suspension de NCC à la suite de l'étape 6 de filtration. $Q = 0 \text{ L.min}^{-1}$, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 0 \text{ bar}$.

Au cours des mesures faites à l'ESRF, afin d'explorer la structure à différents vecteurs d'onde en déplaçant le détecteur à 1 m, 10 m puis 30 m, un laps de temps d'une heure s'est écoulé pour cette expérience entre la dernière prise de mesure sous pression lors du procédé de filtration et la première mesure d'intensité juste après le relâchement de la pression pendant la phase de relaxation. Cependant, une différence importante dans la valeur de la concentration au voisinage de la membrane entre ces deux mesures est à noter (**Figure 3. 3**). Une différence de 350 µm environ est observée pour retrouver les mêmes valeurs de concentration entre les deux courbes. Cette observation nous indique que la membrane s'affaisse sous l'effet de la pression. Par conséquent, les valeurs de concentration observées pour l'expérience de filtration à partir du contact de la membrane ne sont pas celles reportées dans la **Figure 3. 1**, mais sont supérieures à ces valeurs pour les mêmes distances à la membrane.

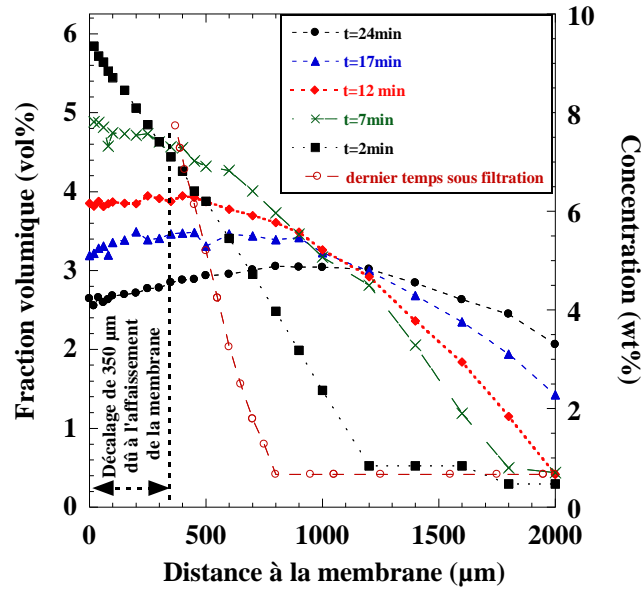


Figure 3. 3 : Evolution des profils de concentration lors de la phase de relaxation d'une suspension de NCC à la suite de l'étape 6 de filtration, avec explication du décalage appliqué, $Q = 0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 0 \text{ bar}$.

La même conclusion peut être appliquée pour le niveau d'orientation des particules de NCC. La comparaison entre les spectres de diffusion obtenus pour le dernier temps de filtration, et les spectres de diffusion obtenus pour le premier temps de la phase de relaxation, montre un décalage, ainsi que les courbes d'intensité en kratky plot (Figure 3. 4) (Figure 3. 5).

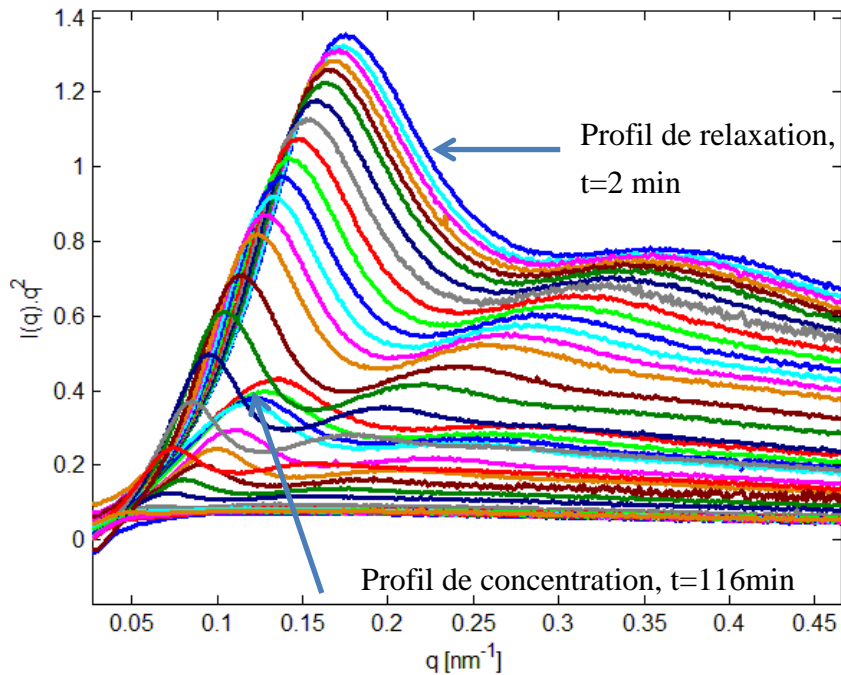


Figure 3. 4: Courbe de l'intensité diffusée tracée en kratky plot, lors du dernier temps de filtration, et du premier temps de la phase de relaxation. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

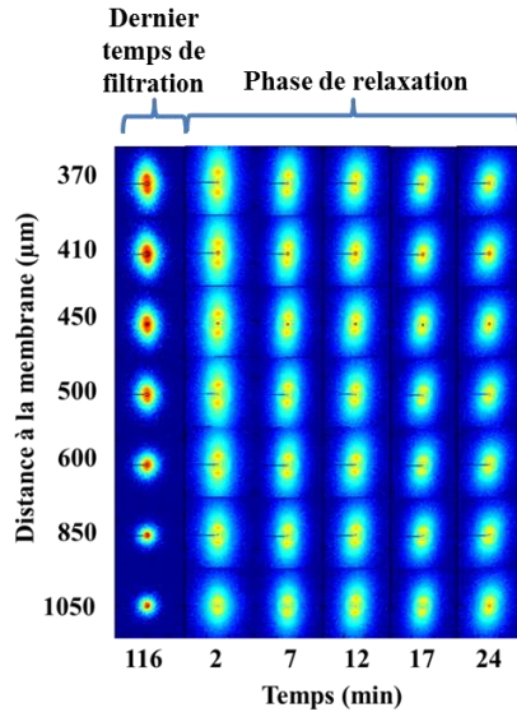


Figure 3. 5 : Spectres de diffusion obtenus à la fin de la filtration d'une suspension de NCC et pendant la phase de relaxation. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

La Figure 3. 6 ci-dessous présente les profils de concentration au cours du temps de filtration en appliquant le décalage de $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane :

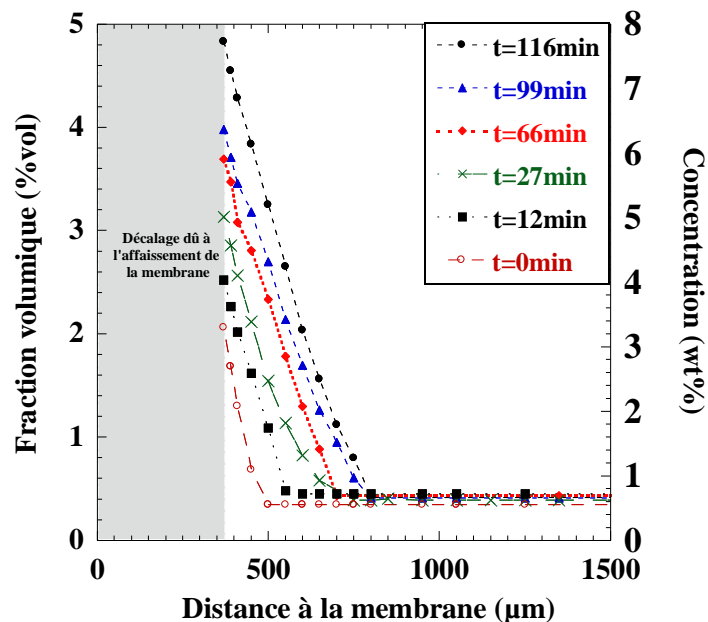


Figure 3. 6 : Profil de concentration d'une suspension de NCC lors de l'ultrafiltration à l'étape 6, avec le décalage de $350 \mu\text{m}$ due à l'affaissement de la membrane. $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Le même phénomène est observé lors de l'étude de la phase de relaxation qui suit le protocole de filtration d'une suspension de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) (**Figure 3. 7**).

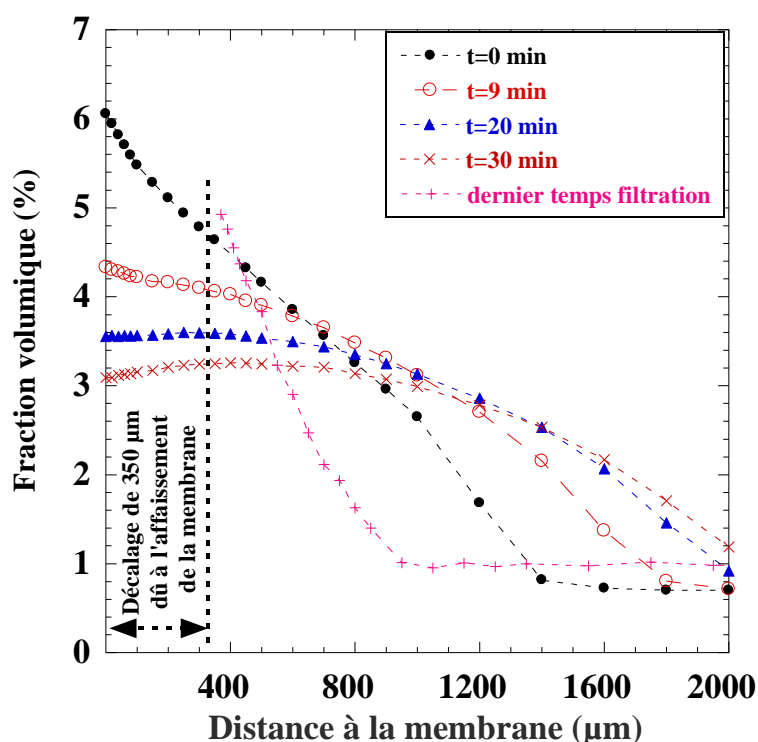


Figure 3. 7 : Evolution des profils de fraction volumique lors de la phase de relaxation d'une suspension de Laponite avec tspp à la suite de l'étape 2 de filtration, avec explication du décalage appliqué, $Q = 0 \text{ L.min}^{-1}$, Lap1-tspp6, $t_p = 12 \text{ jours}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 0 \text{ bar}$.

De la même façon que pour la suspension de NCC présentée en **Figure 3. 3**, le dernier temps de filtration ne présente pas de valeurs de fraction volumique (ou de concentration massique) en-dessous de 350 µm de distance en raison de l'affaissement de la membrane. Les résultats obtenus lors des étapes de filtration seront donc présentés avec une indétermination jusqu'à 350 µm de distance.

2. Solution au problème d'affaissement de la membrane

Les résultats de cette expérience ont mis en avant un problème lié à l'affaissement de la membrane. Pour tenter d'analyser ce problème, et apporter la rectification nécessaire, une pièce poreuse en plastique a été développée au Laboratoire Rhéologie et Procédés à l'aide d'une imprimante 3D (**Figure 3. 8**). Cette pièce va servir de support de membrane et

permettre ainsi de maintenir la membrane en place sans affaissement lors de l'augmentation de la pression transmembranaire.



Figure 3. 8 : Photo du support poreux en plastique.

Des expériences de micro-PIV ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles réalisées précédemment avec le support pour comparer les résultats obtenus et confirmer le problème d'affaissement suspecté. Dans ce cas d'expérience, les résultats seront présentés avec la mention « avec support » dans la légende, et « sans support » dans le cas contraire.

Dans le cas d'expériences réalisées sans support, un décalage de 350 μm de distance à la membrane sera appliqué pour assurer la cohérence des résultats.

Les Figure 3. 9 et Figure 3. 10 présentent les profils de vitesse en fonction de la distance à la membrane, pour différents temps de filtration de la suspension de NCC à 0.7 wt%, d'une part avec le support poreux (Figure 3. 9) et d'autre part sans le support poreux (Figure 3. 10). A un temps de filtration de 156 min, la partie au-dessus de la membrane sur laquelle la vitesse est nulle informe que le dépôt formé par le procédé avec le support poreux a une épaisseur d'environ 650 μm (Figure 3. 9), alors que celui formé lors de la filtration sans ce support vaut 310 μm environ (Figure 3. 10). On retrouve une différence d'environ 350 μm , ce qui confirme le résultat concernant l'écart de distance constaté lors des expériences de filtration et de phase de relaxation sous SAXS.

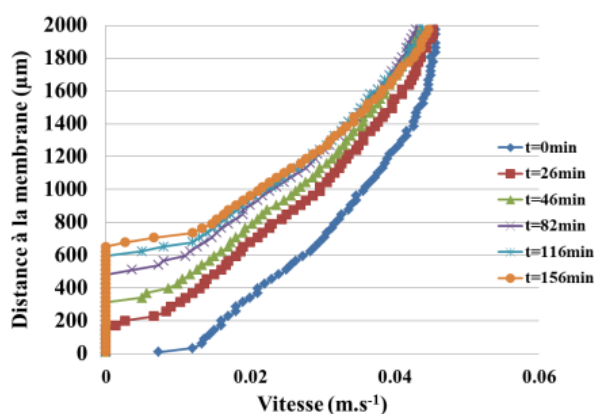


Figure 3. 9 : Profil de vitesse sur 2 mm de hauteur, avec le support de la membrane, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

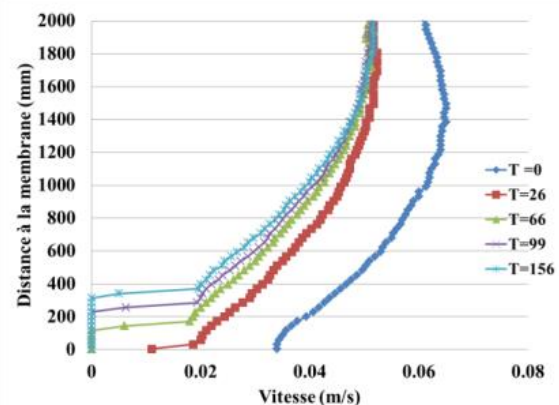


Figure 3. 10 : Profil de vitesse sur 2 mm de hauteur, sans le support de la membrane, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Lorsque le support est ajouté, pour des prises de vue aux mêmes instants, une différence dans l'épaisseur de la distance au-dessus de la membrane sur laquelle la vitesse est nulle, qui correspond à l'épaisseur de la couche concentrée, est à noter. La **Figure 3. 11** qui montre les profils de vitesse sans le support poreux, met en évidence un dépôt concentré d'une épaisseur de 28 μm à la fenêtre 1 (F1), de 170 μm à la fenêtre 2 (F2) et 242 μm à la fenêtre 3 (F3), alors que la **Figure 3. 12** présente une épaisseur de 394 μm pour la fenêtre 1.537 μm pour la fenêtre 2 et 681 μm pour la fenêtre 3. Les différences de hauteur entre les filtrations avec et sans le support sont respectivement de 366 μm , 367 μm et 439 μm , ce qui est en accord avec l'écart de 350 μm trouvé lors de l'expérience de relaxation réalisée par *in-situ* SAXS.

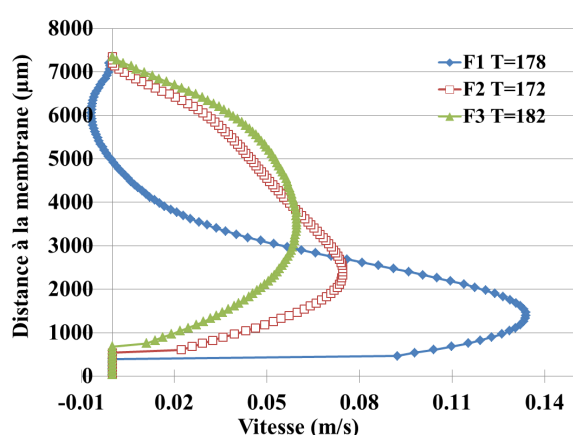


Figure 3. 11 : Profil de vitesse aux 3 fenêtres d'observations F1, F2 et F3, sur toute la hauteur de la cellule de filtration, avec le support. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

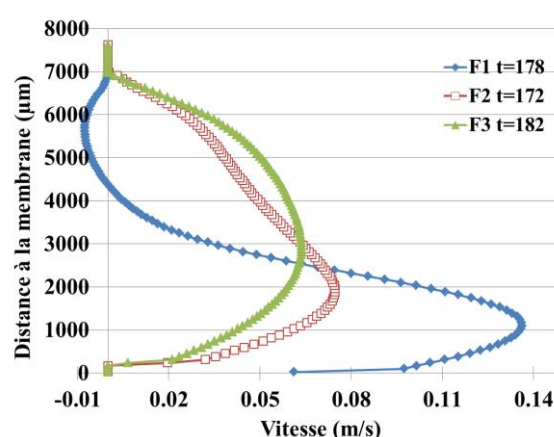


Figure 3. 12 : Profil de vitesse aux 3 fenêtres d'observations F1, F2 et F3, sur toute la hauteur de la cellule de filtration, sans le support. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Les flux de perméation obtenus pour la même expérience avec et sans le support poreux sont sensiblement les mêmes (**Figure 3. 13**). L'ajout de cette pièce ne modifie donc pas la formation des couches concentrées lors du procédé de filtration.

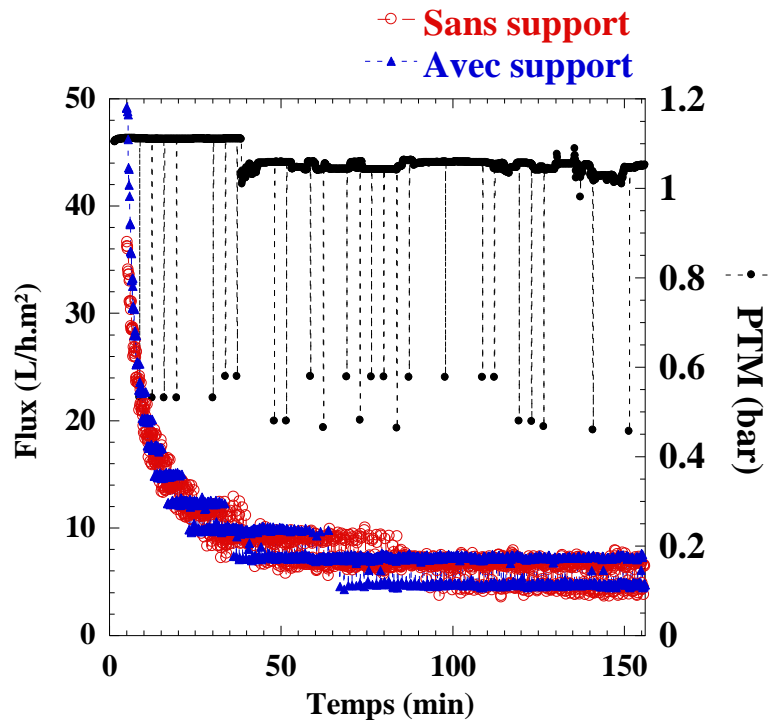


Figure 3. 13 : Courbe du flux au perméat lors de l'expérience de filtration avec support (en bleu) et sans le support (en rouge) de la suspension de NCC. $C_{NCC} = 0.7 \text{ wt\%}$, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $PTM = 1.1 \text{ bar}$.

3. Ensemencement des suspensions d'intérêt

Les particules ont été choisies de façon à ne pas altérer le comportement rhéologique des suspensions investiguées, et à ne pas amplifier l'accumulation des couches concentrées près de la membrane. Deux types d'expériences sont présentés ci-dessous pour attester de la conformité des particules, d'une part une expérience de filtration tangentielle des suspensions colloïdales avec et sans particules, dans les mêmes conditions opératoires pour comparer les flux de perméation obtenus.

3.1 Flux de perméation

Deux expériences de filtration de suspensions de NCC ont été réalisées dans les conditions, d'une part avec les particules fluorescentes à la concentration choisie pour les expériences à suivre (courbe en bleu), et d'autre part sans les particules fluorescentes (courbe en noir). Les flux de perméation obtenus sont comparés sur la **Figure 3. 14**.

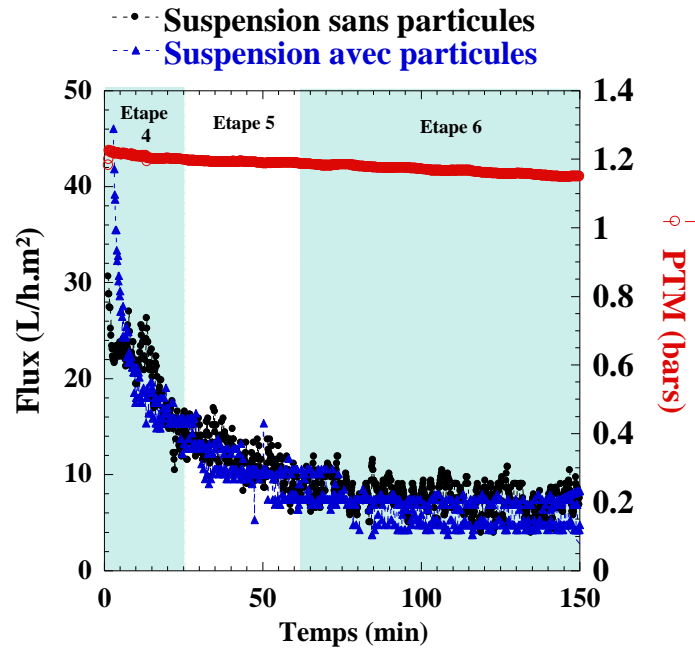


Figure 3. 14 : Flux de perméation avec (courbe bleue) et sans (courbe noire) particules fluorescentes, lors des étapes de filtration 4, 5 et 6 de l'expérience faite à l'ESRF. $C_{NCC} = 0.7$ wt%, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar.

Les flux de perméation obtenus sont sensiblement les mêmes, avec ou sans introduction des particules fluorescentes dans la suspension de NCC filtrée. Les particules ne participent donc pas à la formation de la couche concentrée et n'influent pas sur les performances de filtration.

3.2 Influence sur le phénomène de formation de la couche concentrée

Des expériences de micro-PIV dans les mêmes conditions opératoires ont été effectuées pour comparer l'épaisseur des couches concentrées accumulées lors du procédé de filtration. Une filtration de suspension de Laponite à 1 % volumique avec 6 % de peptisant (notée lap1-tspp6) a été faite d'une part avec les particules fluorescentes et d'autre part sans particules fluorescentes, au début du procédé, puis à 90 min de filtration. La pression et le débit sont momentanément arrêtés pour ajouter les particules fluorescentes, puis la pression et le débit sont réajustés à la valeur opératoire (**Figure 3. 16**). Afin d'évaluer un éventuel effet de l'ensemencement, et pour comparaison, une filtration d'une suspension de NCC a été faite dans les mêmes conditions d'expérience mais avec introduction des particules fluorescentes dès le début de la filtration (**Figure 3. 15**).

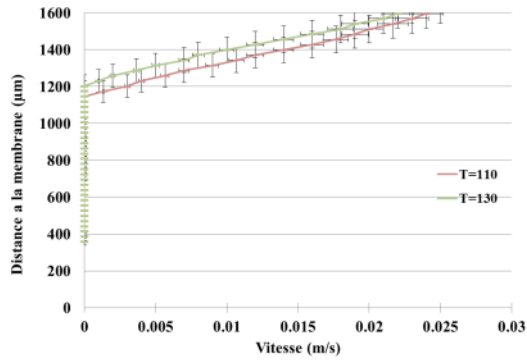


Figure 3. 15 : Profil de vitesse avec les particules de 5 μm dans la suspension dès le début de la filtration, avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tsp6, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

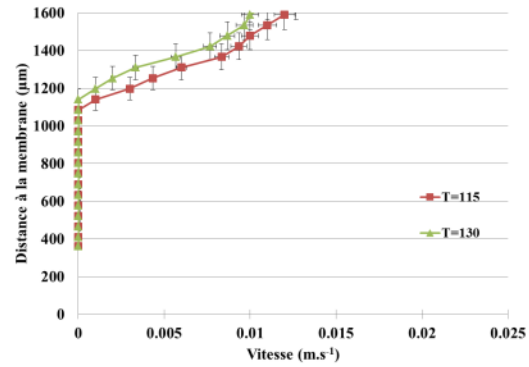


Figure 3. 16 : Profil de vitesse avec les particules de 5 μm dans la suspension à partir de 90 minutes de filtration, avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, Lap1-tsp6, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Les deux expériences montrent des profils de vitesse et des épaisseurs de couche concentrées similaires (et dans les barres d'erreur de sensibilité de la mesure PIV) pour les mêmes instants de filtration, environ 800 μm de distance au-dessus de la surface de la membrane où la vitesse est nulle. L'ajout des particules ne modifie donc pas la formation du dépôt lors de la filtration.

4. Etude des profils de vitesse sur la hauteur totale de la cellule aux différentes fenêtres d'observations, F1, F2 et F3.

La Figure 3. 17 présente les champs de vitesse à l'intérieur de la cellule de filtration. Plus les couleurs sont chaudes, plus la vitesse d'écoulement est élevée, et à l'inverse les couleurs froides représentent les vitesses faibles. Les différentes fenêtres d'observations sont représentées sur cette figure, ainsi que les deux vis qui servent à serrer le canal de filtration à celui de perméation.

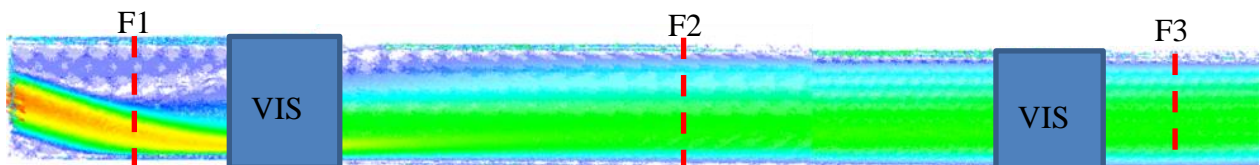


Figure 3. 17: Champ de vecteurs vitesse lors d'un écoulement dans la cellule de filtration obtenue par micro-PIV, $Q = 0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

La **Figure 3. 18** présente une image zoomée de l'entrée de la cellule, visible sur la **Figure 3. 17**. La qualité de l'image ne permettant pas une visualisation des champs de vitesse, des flèches bleues indiquent que l'écoulement présente des recirculations, en-dessous et au-dessus de la veine fluide qui s'écoule dans le sens imposé par le débit tangentiel, représenté par les flèches rouges et oranges indiquant que la vitesse est plus élevée que celle du fluide en recirculation.

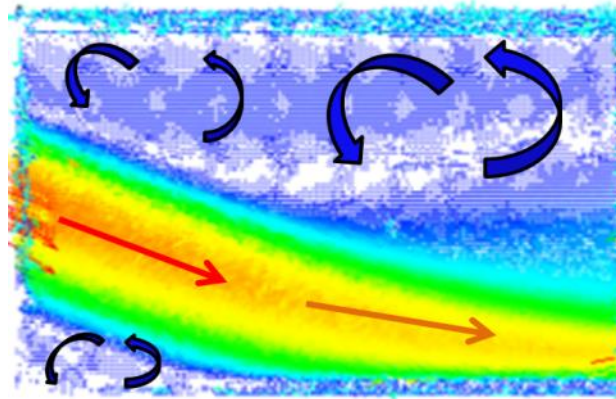


Figure 3. 18 : Image grossie des champs de vitesse à l'entrée de la cellule, avec une illustration des vecteurs vitesse obtenus présentant les recirculations (flèches bleues).

4.1 Suspension de NCC

La **Figure 3. 19** présente les différents profils de vitesse en fonction de la position dans le sens longitudinal de la cellule de filtration. A l'entrée de la cellule (F1), le profil de vitesse montre une vitesse plus élevée qu'au milieu (F2) et en sortie de la cellule (F3) sur 3000 μm au-dessus de la surface de la membrane. Ensuite, de 3000 μm jusqu'au sommet de la cellule, le profil présente une recirculation due à l'inclinaison du canal d'entrée dans la cellule, obligeant le fluide entrant à circuler avec la même inclinaison. Il est à noter que le profil montre une vitesse nulle sur 400 μm d'épaisseur.

A la fenêtre d'observation centrale (F2), le profil de vitesse ne montre plus de recirculation. Sur la partie basse de la cellule jusqu'à 2000 μm , le profil de vitesse est établi et n'est pas perturbé par la recirculation provenant de l'entrée. C'est dans cette zone d'observation correcte que sont mesurés l'ensemble des profils présentés dans ce chapitre. Cependant, dans la partie haute de la cellule, le profil est encore modifié par cette recirculation.

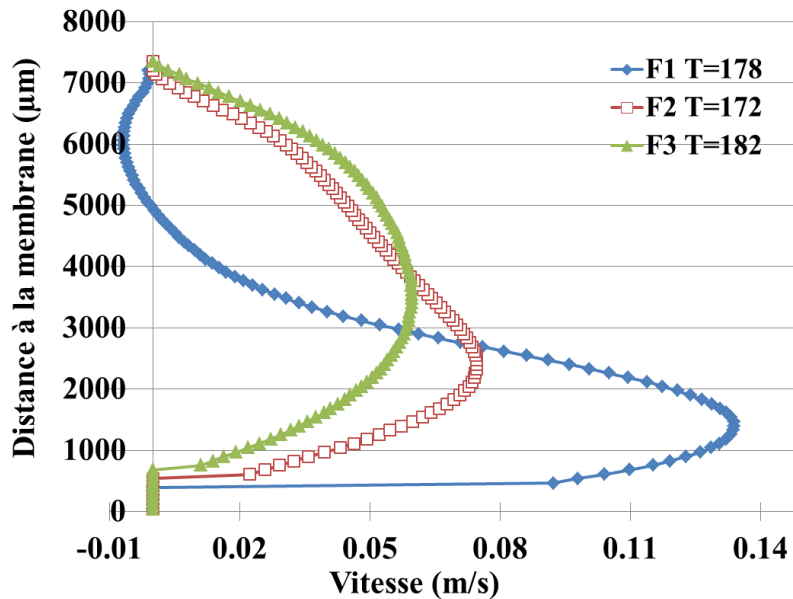


Figure 3. 19 : Profils de vitesse pour une suspension de NCC sur la hauteur totale de la cellule au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, à l'entrée de la cellule (F1), au milieu (F2) et à la sortie de la cellule (F3). $C_{NCC} = 0.7 \text{ wt\%}$, étape 6, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $PTM = 1.1 \text{ bar}$.

A la sortie de la cellule (F3), une zone de non écoulement est présente sur $680 \mu\text{m}$ d'épaisseur au-dessus de la membrane (vitesse nulle sur cette zone). Le profil de vitesse montre un profil de type poiseuille, la distance dans la cellule de filtration est assez grande pour permettre à la vitesse du fluide de s'établir.

A partir de l'expression de la relation entre vitesse moyenne et maximale en régime laminaire (Eq 2.7), pour un débit de 0.06 L.min^{-1} , la vitesse théorique moyenne V_c est de 0.03 m.s^{-1} , et la vitesse maximum théorique est donc de 0.06 m.s^{-1} . Cette expression dans notre cellule n'est applicable qu'aux fenêtres 2 et 3 où les régimes sont établis.

4.2 Suspensions de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6

La Figure 3. 20 montre les profils de vitesse mesurés aux différentes fenêtres d'observation lors du procédé de filtration d'une suspension de Laponite avec tspp.

De la même façon que pour la suspension de NCC, le profil de vitesse en F1 mesuré lors de la filtration de Lap1-tspp6 présente une couche de concentration d'une épaisseur plus faible que pour les deux autres fenêtres d'observation (F2 et F3), et présente une recirculation en haut de la cellule de filtration ainsi qu'une forte vitesse au voisinage de la membrane en raison de la géométrie de la connexion entre l'alimentation et l'entrée du canal de filtration.

Le profil de vitesse mesuré en F2 présente un profil de type Poiseuille non modifié par la recirculation du haut de la cellule à l'entrée de la cellule.

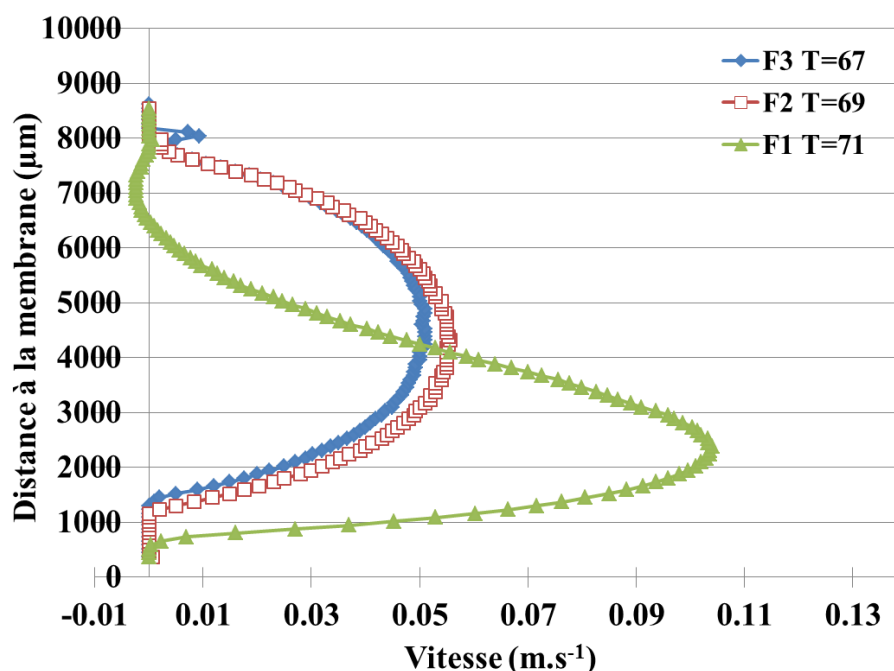


Figure 3. 20 : Profils de vitesse pour une suspension de Laponite avec tspp sur la hauteur totale de la cellule au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, à l'entrée de la cellule (F1), au milieu (F2) et à la sortie de la cellule (F3). Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

De la même façon que pour une suspension de NCC, en F1 le profil de vitesse mesuré n'est pas en accord avec la relation exprimé dans le chapitre précédent concernant le lien entre la vitesse moyenne théorique V_c et la vitesse maximum théorique. En revanche, cette relation est vérifiée pour les vitesses mesurées en F2 et F3 : les vitesses maximales atteintes sont sensiblement égales à 0.06 L.min^{-1} , ce qui correspond à la théorie (Eq 2.7).

4.3 Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0

La Figure 3. 21 présente les profils de vitesse obtenus dans les différentes fenêtres de visualisation lors de la filtration d'une suspension de Laponite sans tspp.

Avec ce type de suspension, qui présente un comportement de fluide à seuil dès la valeur de 1 % vol de fraction volumique, les mesures montrent des profils de type Poiseuille, à toutes les fenêtres de visualisation, et présentent sensiblement les mêmes valeurs de vitesse

aux mêmes distances à la membrane. A la différence des deux suspensions investiguées précédemment (NCC et Lap1-tspp6), il n'y a aucune recirculation en F1.

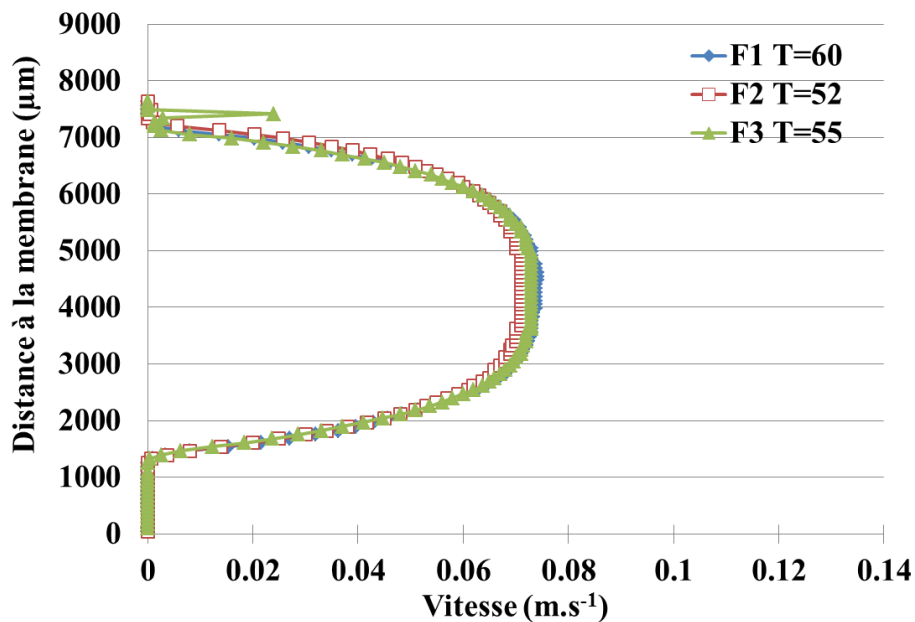


Figure 3. 21 : Profils de vitesse pour une suspension de Laponite sans tspp sur la hauteur totale de la cellule au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, à l'entrée de la cellule (F1), au milieu (F2) et à la sortie de la cellule (F3). Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $PTM = 1.1 \text{ bar}$.

A la différence des deux suspensions précédentes, une suspension de Laponite sans tspp (plus visqueuse et avec des interactions plus attractives) présente dès l'entrée de la cellule (en F1) un profil de vitesse établi, sensiblement le même que ceux mesurés en F2 et F3. Il est à noter que la relation exprimée dans le chapitre 2 (**Eq 2.7**) est sensiblement vérifiée, la vitesse maximale mesurée est comprise entre 0.06 et 0.08 L.min^{-1} , et la vitesse moyenne mesurée est donc environ 0.035 L.min^{-1} , une valeur très proche de la vitesse moyenne théorique pour un tel débit.

La comparaison des profils obtenus pour ces 3 suspensions aux caractéristiques rhéométriques différentes mettent en évidence l'importance du comportement rhéologique sur le mécanisme d'écoulement, et de ce fait, sur la formation de la couche de concentration à la membrane lors du procédé.

Conclusion

Dans ce chapitre, les premières mesures de micro-PIV ont permis de valider l'utilisation des particules fluorescentes et de mettre en évidence l'efficacité du support poreux développé pour s'affranchir du problème d'affaissement de la membrane. Il est à garder à l'esprit que tous les résultats présentés dans les chapitres suivants sont issus d'expériences faites avec ce support de la membrane. Dans le cas contraire, un décalage de 350 μm est appliqué aux résultats, et l'absence du support sera notifiée dans la légende.

Ce chapitre montre également l'impact du comportement rhéologique des suspensions sur le profil de vitesse obtenu dans la cellule de filtration. Des résultats de profils de vitesse sur la hauteur totale de la cellule montrent l'influence des interactions colloïdales (attractive à répulsives) en jeu sur les profils obtenus aux différentes fenêtres d'observations, et montrent une bonne cohérence avec les valeurs théoriques de vitesse attendues lorsque le profil de vitesse est établi.

4 Comportement rhéologique et structure des suspensions

1.	COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET STRUCTURE SOUS ECOULEMENT DES SUSPENSIONS DE NCC	125
2.	SUSPENSIONS DE LAPONITE : INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE ET DE L'AJOUT DU PEPTISANT (TSPP)	141
3.	CALCUL DES PARAMETRES RHEOMETRIQUES.....	142

Dans ce chapitre, une caractérisation des propriétés d'écoulement à l'échelle macroscopique des suspensions a été effectuée. Des lois de comportement rhéologique des suspensions en fonction de la concentration ont été établies. Par ailleurs, des mesures de SAXS et rhéo-SAXS ont également permis d'apporter des informations sur la structure des suspensions au repos et en écoulement aux échelles nanométriques et sur les mécanismes d'organisation et d'orientation de ces systèmes de particules colloïdales anisotropes.

1. Comportement rhéologique et structure sous écoulement des suspensions de NCC

Comme le montrent les images de microscopie électronique (MET) de préparations colorées négativement à l'acétate d'uranyle (**Figure 4. 1**), les NCC produits par l'Université du Maine sont des particules composites d'une longueur de 214 ± 42 nm et d'une largeur moyenne de 10 ± 5 nm, formées de plusieurs cristallites élémentaires accolés qui n'ont pas été séparés durant d'hydrolyse acide (**Figure 4. 1 a), b)**). Un traitement ultrasonore à une puissance de 2 kJ.g^{-1} de NCC a permis de fragmenter ces objets pour obtenir des particules plus courtes (150 ± 30 nm) et moins larges, n'étant plus constituées que de quelques cristallites (**Figure 4. 1 c), d)**) (Gicquel *et al.*, 2017).

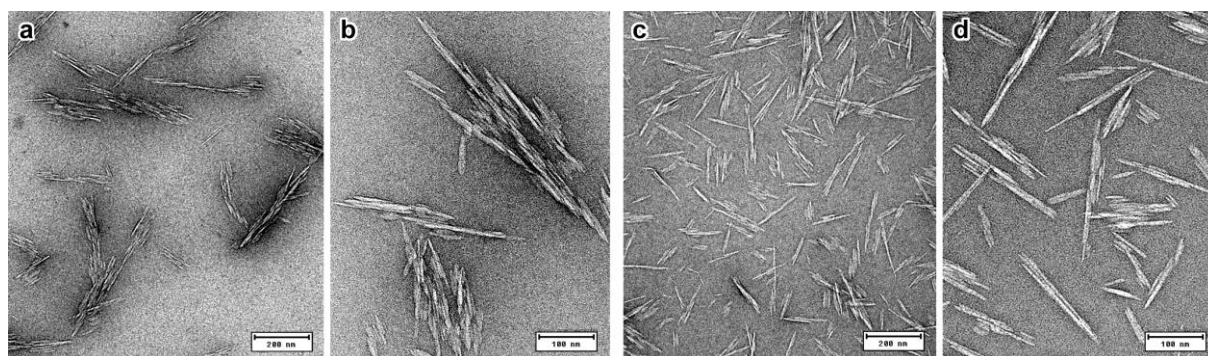


Figure 4. 1 : Images de MET de dispersions de NCC de l'Université du Maine colorées négativement à l'acétate d'uranyle : a,b) suspension initiale ; c,d) suspension soniquée (clichés J.-L. Putaux, Cermav).

Dans une première partie, des informations sur la structure de ces NCC au repos et sur leur diagramme de phase sont présentées, pour les suspensions soniquées et non soniquées. Tout d'abord, nous présenterons dans une première partie les résultats de Rhéo-SAXS obtenus sur les suspensions de NCC soniquées. La sonication des suspensions a été utilisée dans ces mesures de structures combinées à la rhéométrie afin de mieux cerner les

phénomènes d'orientations et d'organisations induites par l'écoulement et aussi pour pouvoir analyser les spectres de diffusion avec un modèle de calcul de l'anisotropie qui utilise le facteur de forme des particules isolées.

Puis seront présentés les résultats obtenus en rhéométrie classique sur les suspensions de NCC non soniquées, qui correspondent à ceux qui sont utilisés dans toutes les expériences de filtration et diffusion de rayonnements X sous filtration, présentées dans les chapitres suivants. Le choix a été fait ici de ne pas soniquer les suspensions, afin d'obtenir des résultats en filtration sur des suspensions de particules au plus proche de l'application industrielle. En partant de la source directement fournie par la production de l'Université du Maine, celle-ci peut être utilisée sans traitement supplémentaire de sonication qui nécessiterait le développement d'équipements adaptés pour le traitement de ces objets en grande quantité.

1.1 Structure au repos et diagramme de phase des NCC

Comme présenté au chapitre 2, les suspensions de NCC ont été préparées à partir d'une dilution avec de l'eau déminéralisée d'une suspension initiale 12.2 wt%. Deux méthodes de préparations ont été utilisées :

- Les suspensions de NCC non soniquées ont été préparées par simple dilution avec de l'eau déminéralisée.

- Les suspensions de NCC soniquées ont été préparées à partir de la même suspension initiale 12.2 wt% qui a été soniquée à 2 kJ par gramme de NCC. Différentes dilutions de cette suspension soniquée sont alors effectuées avec une solution de NaCl à 0.01 mol/l, avec différents ratios afin de maintenir une concentration en charge constante pour les différentes concentrations en NCC préparées.

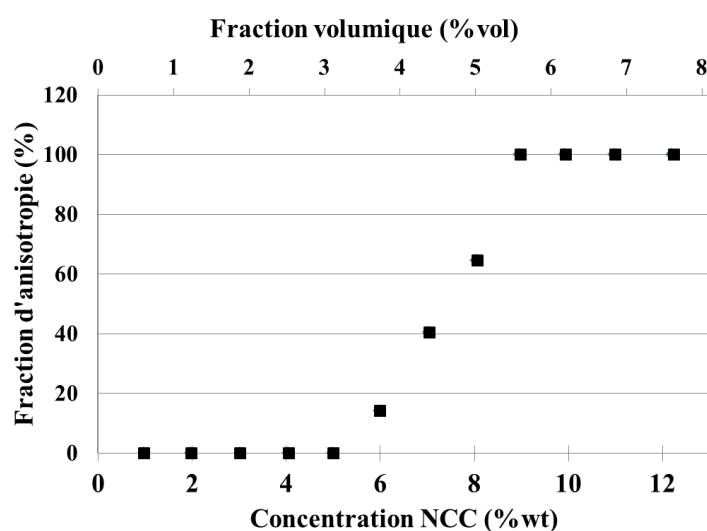
1.1.1 Observations des différentes phases entre polariseurs croisés

A concentration croissante en NCC, il a été montré que le système passe d'une phase isotrope à une coexistence de phases isotropes et cholestériques, puis à une phase complètement cholestérique. Dans le domaine de concentration de coexistence des deux phases, il est possible de quantifier le volume occupé par la fraction volumique de la phase isotrope et celui occupé par la fraction volumique de la phase cholestérique. En effet, lorsque le système est laissé au repos, ces deux phases se séparent naturellement, la phase isotrope légèrement moins dense migre vers le haut (cette phase amorphe garde un aspect translucide) tandis que la phase cholestérique (légèrement turbide) migre vers le bas. On peut alors détecter facilement une séparation entre ces deux phases isotropes et cholestériques. A

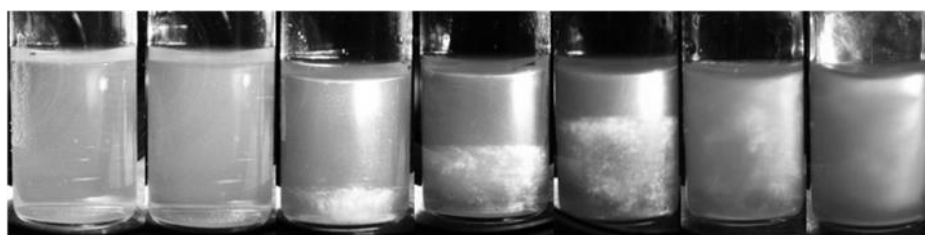
concentration croissante, il est attendu que le volume occupé par la phase cholestérique augmente au détriment du volume de la phase isotrope.

Afin de caractériser les différents changements de volume des différentes phases de NCC en suspension, des observations microscopiques entre polariseurs croisés ont été effectuées au CERMAV, dans le cadre d'une thèse en collaboration (Erwan Gicquel, 2017). Les suspensions à différentes concentrations ont été placées dans des cellules en verre scellées et laissées au repos pendant 10 jours à température ambiante. Ces cellules ont été ensuite placées entre polariseurs croisés et observées avec une caméra CCD. Le rapport de volume qu'occupent ces deux phases est alors déduit de ces observations et présentées pour les systèmes non soniqués, en **Figure 4. 2a) et b)**.

a)



b)



C_{NCC} (wt%) 2 wt% 5 wt% 6 wt% 7 wt% 8 wt% 9 wt% 12.2 wt%

ϕ_{NCC} (%vol) 1.25 %vol 3.12 %vol 3.75 %vol 4.37 %vol 5 %vol 5.62 %vol 7.62 %vol

Figure 4. 2 : a) Fraction volumique d'anisotropie de suspensions de NCC en fonction de la concentration en masse C_{NCC} et en fraction volumique ϕ_{NCC} ($C_{\text{NCC}} = 1.6 \phi_{\text{NCC}}$), pour des concentrations allant de 1 à 12.2 wt% ; b) Images obtenues entre polariseurs croisés montrant la séparation de phase de suspensions de NCC à différentes concentrations après équilibre. La phase isotrope apparaît en foncé, et la phase anisotrope en clair sur les images (adaptées de la thèse d'Erwan Gicquel, 2017).

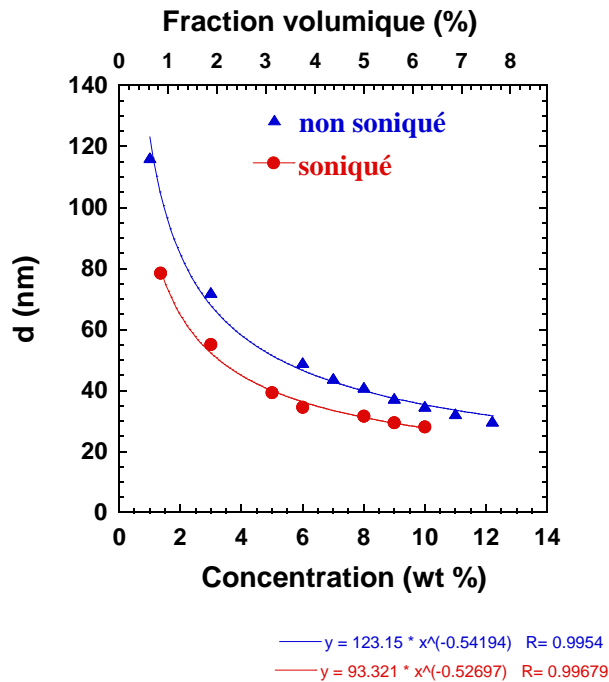
Pour les suspensions non soniquées, différents domaines de fractions volumiques (et concentrations massiques correspondantes) sont mis en évidence. Dans un premier domaine en dessous de 3.12 vol % (équivalent à 5 wt%) la phase isotrope est présente dans tout l'échantillon ; ceci traduit une organisation aléatoire des particules de NCC. A partir de 3.75 vol% (équivalent à 6 wt%) et jusqu'à 5 vol% (équivalent à 8 wt%), les images montrent une zone homogène correspondant à la phase isotrope et une zone texturée correspondant typiquement à la présence d'une structure nématique. La mesure de la proportion de ces deux zones varie de 14% à 64 % sur ce domaine de concentration, mettant en évidence une augmentation croissante des domaines organisés en structure chirale nématique au détriment de la phase isotrope (**Figure 4. 2 a**). Dans un troisième domaine à partir de 5.62 vol% (équivalent à 9 wt%), la phase anisotrope chirale nématique constitue la totalité de la suspension et le taux maximum de fraction d'anisotropie est atteint.

Pour les suspensions qui ont subi une sonication, les mêmes types de comportement sont observés, mais les fractions volumiques de transition entre les différents domaines décrits ci-dessus sont décalées vers les plus fortes fractions volumiques. La première transition entre le domaine de phase purement isotrope et le domaine de coexistence des phases est situé à 4.37 vol% (7 wt%). La deuxième transition entre les phases de coexistence et le domaine de phase purement cholestérique est située à 8.125 vol% (13 wt%).

1.1.2 Structure au repos analysée par SAXS

Des mesures de SAXS dans la cellule « flow through cell » de la ligne ID02 de l'ESRF ont été effectuées pour ces différentes suspensions soniquées et non soniquées. A partir des spectres de diffusion obtenus, l'analyse en Kratky-Plot a permis de remonter à la distance inter-particulaire moyenne en fonction de la concentration en NCC. La **Figure 4. 3 a**) présente la courbe de la distance interparticulaire d en fonction de la concentration massique et de la fraction volumique.

a)



b)

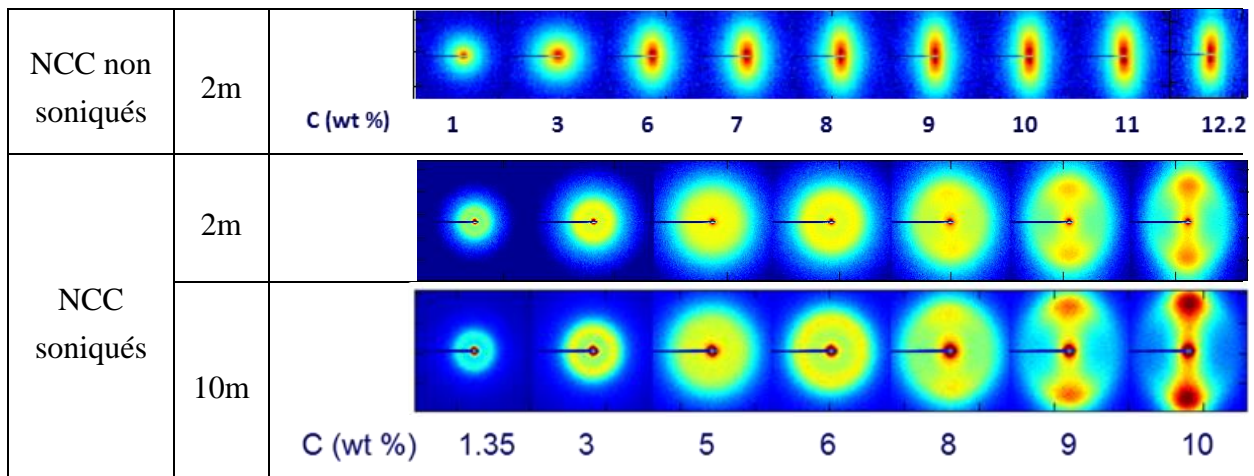


Figure 4. 3 : a) Distance interparticulaire en fonction de la concentration massique et de la fraction volumique en NCC pour des suspensions soniquées et non soniqués, déduites de l’analyse des spectres de SAXS présentés pour les deux types de suspensions : b) Spectres de diffusion des suspensions de NCC dans la cellule « flow through cell » pour les deux types de suspensions et des distances SD échantillons détecteurs de 2m et 10 m.

La dépendance de la distance interparticulaire en fonction de la fraction volumique ou de la concentration massique suit une dépendance en loi puissance -0.5 pour les deux types de suspensions. A fraction volumique égale, les distances interparticulaires des suspensions soniquées sont inférieures à celles non soniquées. Cette évolution est accord avec un système plus dispersé (ou moins agrégé) pour le système soniqué. Ces résultats sont en accord avec les

observations de Cryo TEM, et les changements de domaines de transition mis en évidence par les observations microscopiques entre polariseurs croisés (**Figure 4. 2**).

Les spectres de diffusions montrent également que lors de la mise en place des suspensions dans le capillaire, l'écoulement a engendré une orientation des nano particules avec leur grand axe aligné dans le sens de l'écoulement parallèlement aux parois du capillaire. L'effet d'orientation est d'autant plus marqué que la concentration est élevée.

1.2 Comportement rhéologique des suspensions de NCC soniqués : organisation structurale sous écoulement de cisaillement (rhéo-SAXS)

Pour les suspensions de NCC soniqués, les mesures ont été effectuées sur des fractions volumiques couvrant les deux premiers domaines du diagramme de phase : deux échantillons appartenant au domaine purement isotrope : 0.84 vol% ($C_{NCC} = 1.35$ wt%) et 3.75 vol% ($C_{NCC} = 6$ wt%), et deux échantillons appartenant au domaine de fractions volumiques de co-existence des phases isotropes et chirales nématiques : 5.62 vol% ($C_{NCC} = 9$ wt%) et 6.25 vol% ($C_{NCC} = 10$ wt%) pour laquelle des variations complexes de la viscosité en fonction du gradient de vitesse ont été mises en évidence dans la littérature (Urena-Benavides *et al.*, 2011). Des mesures en rhéométrie classique en géométrie cône plan et en rhéo-SAXS en géométrie de couette ont été effectuées sur les mêmes échantillons afin de couvrir une plus grande gamme de gradients de vitesse.

Le comportement rhéologique le plus générique de ces suspensions est obtenu pour une concentration de 9 wt% (5.62 vol%). Afin d'essayer de caractériser séparément les comportements de chacune des phases isotrope et cholestériques, cet échantillon à 9 wt% a été laissé au repos dans un tube jusqu'à atteindre la séparation de deux phases comme montré en **Figure 4. 4**.

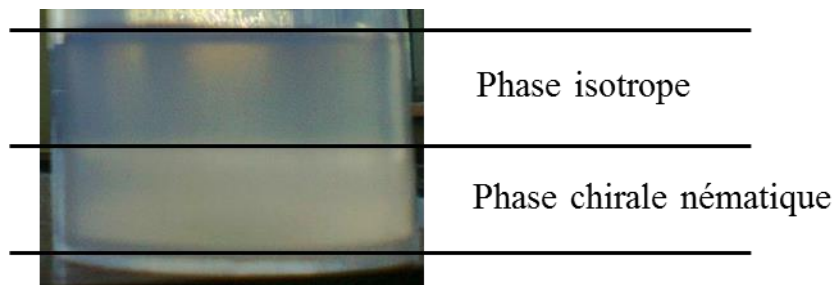


Figure 4. 4 : Séparation des phases isotropes et chirales nématiques d'une suspension de NCC soniquée laissée au repos, $C_{NCC} = 9$ wt% (5.62 vol%).

Puis un prélèvement avec une seringue a été effectué délicatement dans le fond du tube dans la zone cholestérique et dans le haut du tube dans la zone isotrope. Puis, après mélange des deux phases, un troisième prélèvement a été effectué. Ces trois prélèvements d'échantillons ont ensuite été mesurés indépendamment. La **Figure 4. 5** rassemble les résultats obtenus pour ces trois prélèvements.

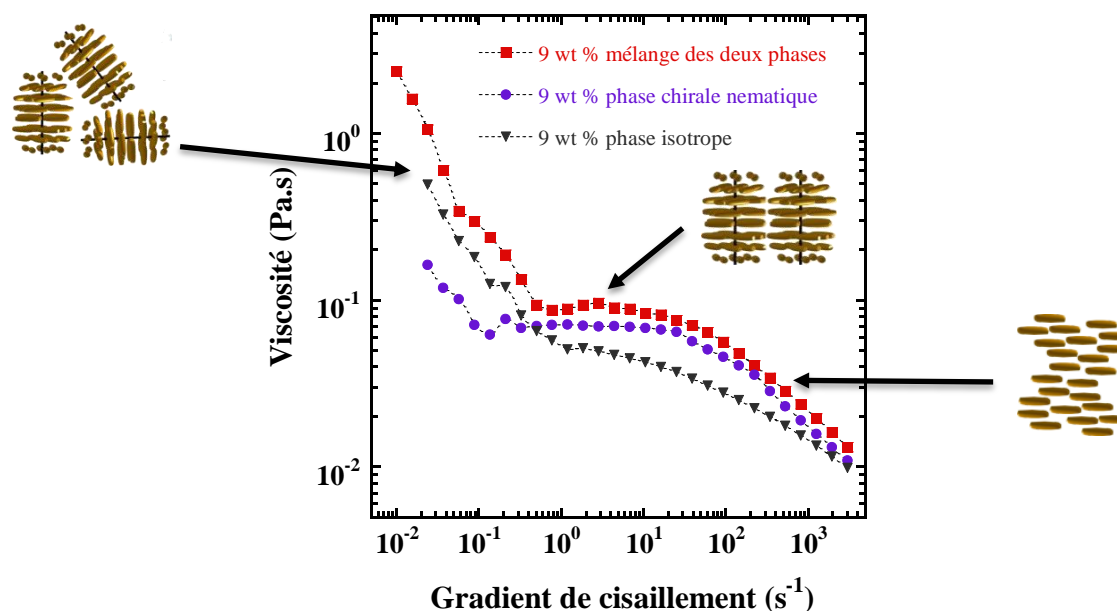


Figure 4. 5 : Courbes d'écoulement en régime permanent de suspensions de NCC soniquées, mesurées en géométrie cône plan, pour trois prélèvements dans un échantillon laissé au repos, afin de caractériser le comportement des phases isotropes et chirales nématiques après leur séparation à l'équilibre, ainsi que de leur mélange peu de temps après agitation. $C_{NCC} = 9 \text{ wt}\%$, $\phi_{NCC} = 5.62 \text{ vol}\%$.

Pour le prélèvement qui contient le mélange des deux phases, on peut définir trois types de changement de comportements à gradient de vitesse croissant : un premier comportement rhéo-fluidifiant à bas gradient de vitesse, puis la présence d'un plateau aux gradients de vitesse intermédiaire et enfin un deuxième domaine de rhéofluidification aux plus forts gradients de vitesse. Ce type d'évolution de la viscosité a déjà été caractérisé dans la littérature (Orts *et al.*, 1998), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014), et a été interprété de la façon suivante. La première zone de rhéofluidification serait attribuée à une séparation progressive des domaines cholestériques qui commenceraient à couler les uns vis à vis des autres, la deuxième zone plateau correspondrait à la cassure de ces domaines cholestériques en plus petits domaines qui s'aligneraient le long de la vitesse d'écoulement. Enfin, la deuxième zone de rhéofluidification aux gradients de vitesse les plus élevés correspondrait à la déstructuration de tous ces domaines cholestériques qui libérerait tous les NCC pouvant ainsi s'orienter individuellement long de la vitesse de cisaillement. Ces interprétations sont soutenues par des observations en diffusion de neutrons aux petits angles

couplés à un rhéomètre (Orts et al., 1998), et à des observations sur un rhéo-microscope Anton Paar, équipé d'une observation microscopique entre polariseurs croisés, au travers d'une géométrie plan-plan en quartz (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014).

Les mesures rhéométriques effectuées dans ce travail sur les trois prélèvements, renforcent ces propositions d'organisation. En effet, on peut remarquer que le prélèvement qui contient le plus grand volume de phase chirale nématique (prélevé au fond du tube) est celui qui présente le plus long plateau de viscosité et le plus marqué, tandis que le prélèvement de la phase isotrope (prélevé en haut du tube) ne présente quasiment pas de plateau. Le prélèvement des deux phases mélangées possède un plateau de viscosité moins marqué et moins étendu en gradients de vitesse. La présence de ce plateau peut donc bien être attribuée principalement aux domaines cholestériques et à leur cassure en plus petits domaines qui s'aligneraient le long de la vitesse de cisaillement. Un autre point intéressant mis en évidence sur nos mesures est qu'à concentration croissante (à 10 wt%) le plateau est déplacé vers les gradients de vitesse inférieurs (**Figure 4. 5**). Ceci est en accord avec des domaines chiraux nématiques de plus grande taille à concentration croissante, qui sont plus faciles à orienter dès les plus faibles gradients de vitesse.

En revanche la première zone de rhéofluidification existe pour les trois types de prélèvements, et existe aussi pour la suspension à 6 wt% qui est dans le domaine purement isotrope (**Figure 4. 6**). Il n'est donc pas possible de simplement attribuer cette première zone de rhéofluidification à une séparation progressive des domaines cholestériques qui commenceraient à couler les uns vis-à-vis des autres puisqu'à priori il n'y a pas de domaines chiraux nématiques dans cette suspension à 6 wt%, ni dans le prélèvement de la partie isotrope de l'échantillon à 9 wt%. De plus, la viscosité et le comportement rhéo-fluidifiant du prélèvement dans la partie cholestérique, sont inférieurs à ceux provenant du prélèvement de la partie isotrope. En conséquence, il serait plus logique d'attribuer cette première rhéofluidification à une séparation et ré-organisation des nanocristaux seuls de la phase isotrope plutôt qu'à une désagrégation des parties chirales nématiques. La chute de viscosité sur cette première partie rhéo-fluidifiante s'étend sur un ordre de grandeur en viscosité ce qui peut être attribué à l'effort qu'il faut pour vaincre les forces d'interactions répulsives entre les nano cristaux isolés et initier leur mise en écoulement.

Enfin la deuxième partie rhéo-fluidifiante en sortie du plateau à plus forts gradients de vitesse reste cohérente avec un écoulement et une orientation de l'ensemble des nano cristaux isolés, à la fois de ceux provenant de la phase isotrope initiale et de ceux provenant de la désagrégation de la phase chirale nématique.

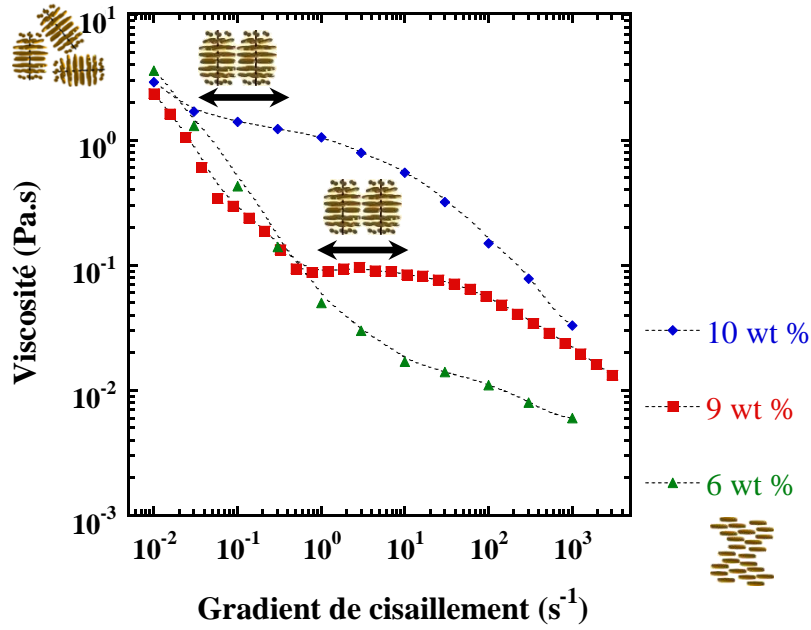


Figure 4. 6 : Courbes d'écoulement en régime permanent de suspensions de NCC soniquées, mesurées en géométrie cône plan.

Les mesures combinées de rhéométrie et de SAXS effectuées dans ce travail sont présentées en **Figure 4. 7**, **Figure 4. 8** et **Figure 4. 9**.

Les intensités diffusées à partir des spectres de diffusion ont été analysées par un programme « SASET » qui permet de calculer un paramètre d'anisotropie. Trois calculs peuvent être effectués par ce programme pour quantifier le niveau d'anisotropie des spectres 2D de SAXS : le facteur d'alignement, le paramètre d'ordre et l'entropie. Ce dernier calcul appelé entropie convient particulièrement à nos mesures car il permet de s'affranchir de la présence de pics de corrélations, ce qui est le cas de tous nos spectres de diffusion. Ce pic de corrélation correspond à la distance inter-particulaire moyenne d qui a été présentée au paragraphe précédent et qui est présente sur tous les spectres de diffusion étudiés. Les spectres de diffusion ont alors été analysés afin de déduire le paramètre d'anisotropie A_H de la façon suivante :

$$A_H = \frac{[\log(N)-H]}{\log(N)} \quad \text{Eq 4.1}$$

avec :

$$H = -\sum_{n=1}^N p_n \log(p_n) \quad \text{Eq 4.2}$$

et

$$p_n = \frac{I_n}{\sum_{v=1}^N I_v} \quad \text{Eq 4.3}$$

Pour effectuer ce calcul du paramètre d'anisotropie A_H , le spectre de diffusion est discrétisé en N couronnes annulaires concentriques d'une certaine largeur selon l'axe q , depuis le centre du spectre 2D vers l'extérieur, parcourant ainsi tous les vecteurs d'ondes q contenus dans le spectre avec :

- I_n l'intensité du « $n_i^{\text{ème}}$ » secteur annulaire,
- p_n le rapport du $n_i^{\text{ème}}$ secteur sur l'intensité totale diffusée,
- H est l'entropie discrétisée proposée par Muthig *et al.*, (2013),
- A_H est le paramètre d'anisotropie calculé à partir de l'entropie H .

Quand l'entropie est à son maximum (il a été montré que ce maximum est atteint pour $\log(N)$), le spectre de diffusion est isotrope (le paramètre d'anisotropie calculé est alors égal à zéro), alors qu'une entropie nulle correspond à un système parfaitement ordonné ($A_H = 1$).

$$0 < H < \log(N), \text{ correspond à } 0 < A_H < 1.$$

Les **Figure 4. 7**, **Figure 4. 8** et **Figure 4. 9** regroupent les mesures de viscosités et les spectres de diffusion enregistrés simultanément pour différents gradients de vitesse imposés et différentes concentrations en NCC explorées par rhéo-SAXS. Les points de mesures sont obtenus en régime permanent, c'est-à-dire qu'à chaque gradient de vitesse imposé, on attend la stabilisation des contraintes mesurées au cours du temps, on relève la viscosité à l'équilibre et on enregistre le spectre de diffusion correspondant. Le calcul du paramètre A_H est alors effectué pour chaque point de mesure et permet de mettre en évidence premièrement une augmentation de l'anisotropie à gradient de vitesse croissant et à concentration croissante. Un point intéressant est que pour les deux concentrations les plus élevées à 9 wt% et à 10 wt% qui sont toutes les deux dans le domaine de co-existence des phase isotropes et chirales nématiques du diagramme de phase, l'anisotropie augmente plus fortement sur la zone du plateau de viscosité, ce qui est bien en accord avec la cassure des domaines chiraux nématiques en plus petits domaines et à leur orientation progressive. La forte augmentation de l'orientation sur cette zone plateau de viscosité est certainement due à l'orientation des phases chirales nématiques d'une part, renforcée par l'orientation simultanée des NCC isolés de la phase isotrope d'autre part.

Aux gradients de vitesse plus élevés lorsqu'on sort du plateau de viscosité pour atteindre la deuxième zone de rhéofluidification, l'augmentation d'anisotropie se stabilise jusqu'à atteindre un niveau maximum qui va vers une valeur d'équilibre sur tout ce domaine rhéo-fluidifiant. Cette stabilisation du niveau d'orientation est en accord avec le fait que, dans cette deuxième partie rhéo-fluidifiant, tous les nano cristaux (ceux appartenant initialement à phase isotrope et ceux appartenant initialement à la phase cholestérique) s'orientent parallèlement entre eux et amènent le système à couler plus facilement tout en conservant une orientation équivalente de chacun des nano cristaux. Pour la concentration la plus faible de 6 wt % qui est complètement constituée de phase isotrope, l'anisotropie augmente progressivement sans atteindre de plateau pour la gamme de gradients de vitesse imposés. Sur le domaine rhéo-fluidifiant de 10 à 1000 s^{-1} , l'augmentation de l'anisotropie peut être attribuée principalement à l'orientation progressive de tous les NCC isolés de la phase isotrope.

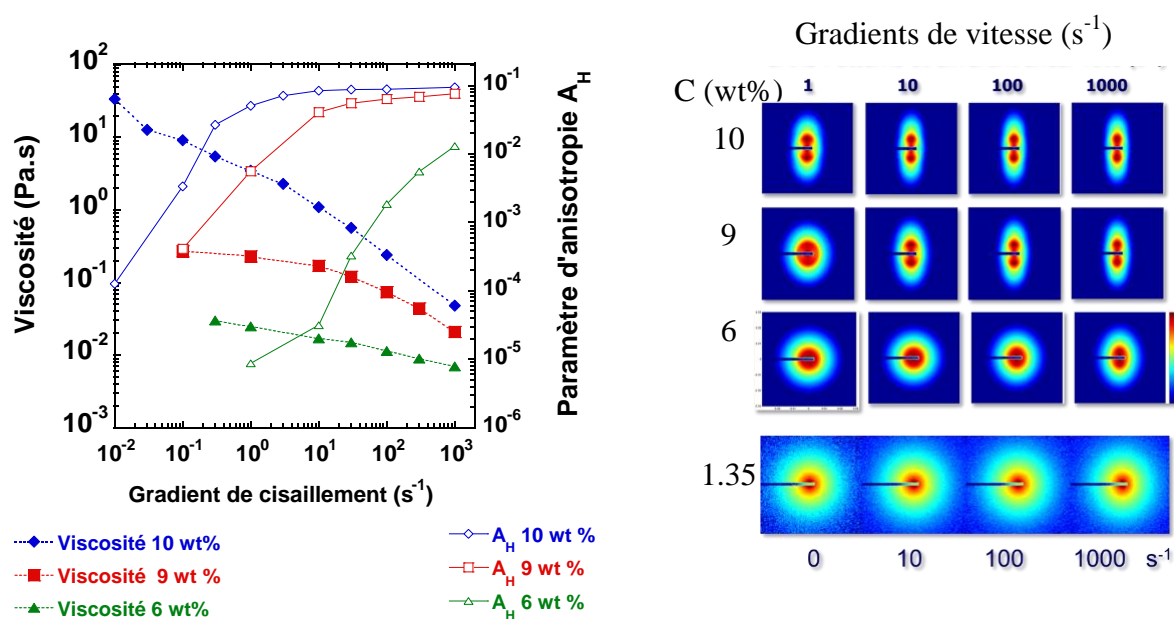


Figure 4. 7 : a) courbes d'écoulement en régime permanent de suspensions de NCC soniquées et paramètre d'anisotropie correspondant calculé au vecteur d'onde $q = 0.185 \text{ nm}^{-1}$, à partir de spectres de diffusion b), enregistrés simultanément en rhéo-SAXS à différents gradients de vitesse.

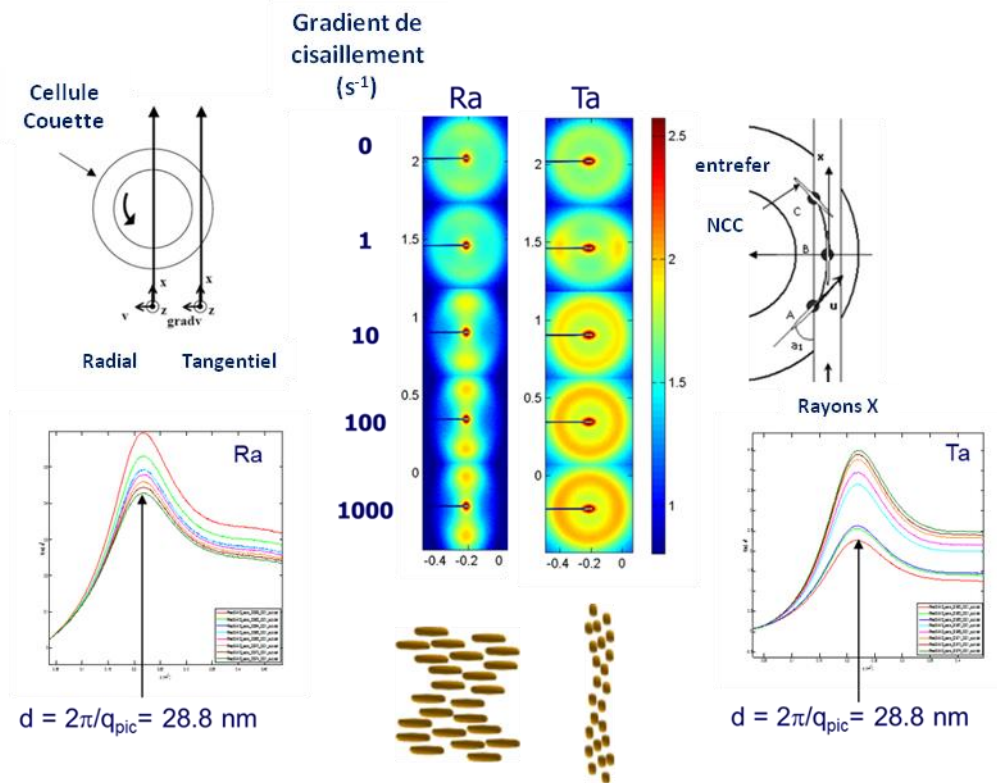


Figure 4. 8 : Spectres de diffusion et intensité diffusées correspondantes en Kratly –Plot, d’une suspension de NCC à différents gradients de vitesse, suivant deux directions d’observation des rayons X, en position radiale (RA) et tangentielle (TA). Suspension de NCC soniquée. $C_{NCC} = 9 \text{ wt\%}$, 5.62 vol\% .

Les mesures de SAXS ont été effectuées en conditions d’observation radiales et tangentielles afin de mieux décrire l’orientation des NCC dans le champ d’écoulement imposé par les deux cylindres coaxiaux de la cellule de cisaillement. Il est intéressant de remarquer que la distance interparticulaire déduite du kratky-plot des spectres de diffusion est identique quel que soit le gradient de vitesse appliqué et que l’observation soit faite en mode radial ou tangentiel. Ceci met en évidence clairement le comportement typique d’un cristal liquide en écoulement, pour lequel les objets restent à une distance moyenne bien définie sans fluctuation locale qui pourrait être engendré par un désordre induit par le cisaillement. Par ailleurs les spectres de diffusion en mode d’observation tangentielle restent isotropes quel que soit le gradient de vitesse imposé. Ceci permet de montrer que les nano cristaux s’orientent le long de lignes de courant horizontales sans adopter une quelconque organisation particulière perpendiculairement à ces lignes de courant. Ceci dénote aussi une forte stabilisation de l’orientation des objets sans fluctuation locale autour de leur axe de rotation.

Ces résultats relatifs aux NCC sont contraires à d’autres systèmes d’argiles en forme de disques (beidellite) (Bihannic *et al.*, 2010), (Philippe *et al.*, 2011) ou de fibres de sépiolite (Pignon *et al.*, 2009), pour lesquels l’anisotropie des spectres de diffusion est allongée

différemment en observation radiale ou tangentielle, ce qui est attribué à une orientation bi-axiale des particules.

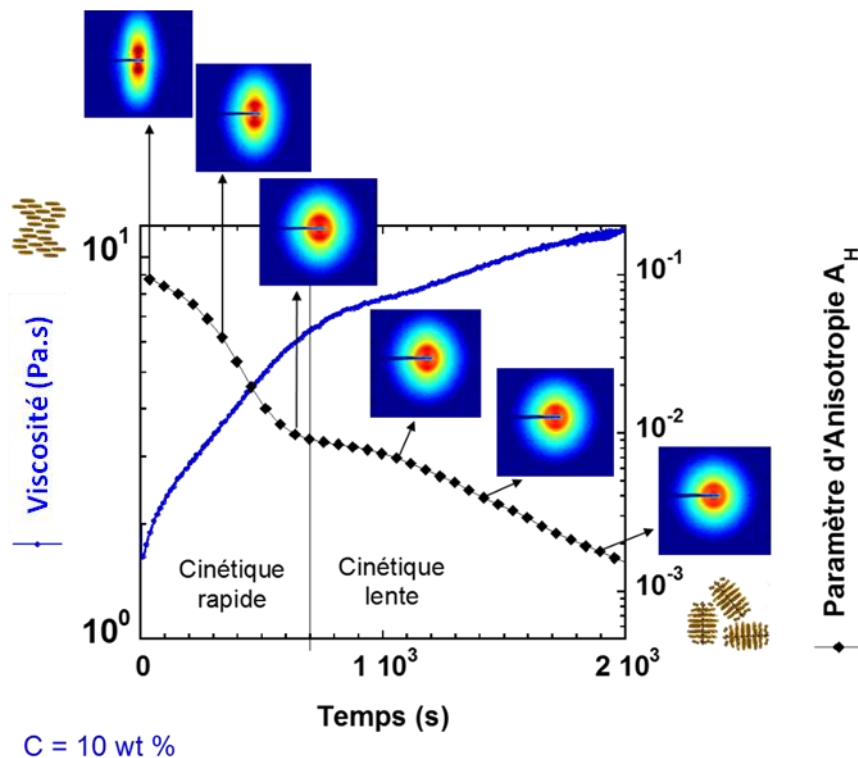


Figure 4. 9 : Suivi, de la relaxation d'une suspension de NCC sous cisaillement de 10^{-2} s^{-1} après un pré cisaillement à 1000 s^{-1} , et paramètre d'anisotropie A_H calculé au vecteur d'onde $q = 0.185 \text{ nm}^{-1}$, à partir de l'intensité diffusée enregistrée simultanément et spectres 2D de SAXS correspondants. Suspension de NCC soniquée. $C_{\text{NCC}} = 10 \text{ wt}\%$, $\phi_{\text{NCC}} = 6.25 \text{ vol}\%$.

Afin de suivre la relaxation de ces orientations et mieux comprendre la ré-organisation du système nous avons appliqué le protocole suivant : après un fort cisaillement à 1000 s^{-1} ; la viscosité et les spectres de SAXS sont enregistrés au court du temps sous un très faible cisaillement à 10^{-2} s^{-1} . Ceci nous a permis d'avoir une mesure de couple afin de pouvoir mesurer l'évolution de la viscosité et de la corrélérer aux spectres de diffusion lors de la relaxation et du retour vers l'équilibre du système. Il a ainsi été mis en évidence deux temps de relaxation correspondants à deux évolutions marquées différentes de la viscosité en correspondance avec le paramètre d'anisotropie. Un premier régime de relaxation relativement rapide de l'ordre 700 secondes est suivi par un deuxième régime de relaxation plus long, s'établissant sur des échelles de temps de l'ordre de 30 minutes. Le paramètre d'anisotropie A_H suit parfaitement ces deux types d'évolutions temporelles avec une première diminution marquée de l'anisotropie sur les 700 premières secondes, puis une deuxième cinétique plus lente de réduction de l'anisotropie au cours du temps. Ces deux cinétiques de relaxation pourraient s'apparenter pour la première cinétique rapide, à la reformation des domaines chiraux nématiques et à la relaxation de leurs orientations. Puis, la deuxième

cinétique plus lente pourrait s'expliquer par des réorganisations locales de ces domaines vers une structure d'équilibre dans laquelle ils se répartissent de manière isotrope.

1.3 Comportement rhéologique des suspensions de NCC non soniqués

Le comportement rhéologique des NCC non soniqués a été caractérisé par des mesures rhéométriques en géométrie cône plan pour chaque concentration en NCC. Les résultats sont présentés en **Figure 4. 10** et **Figure 4. 11**.

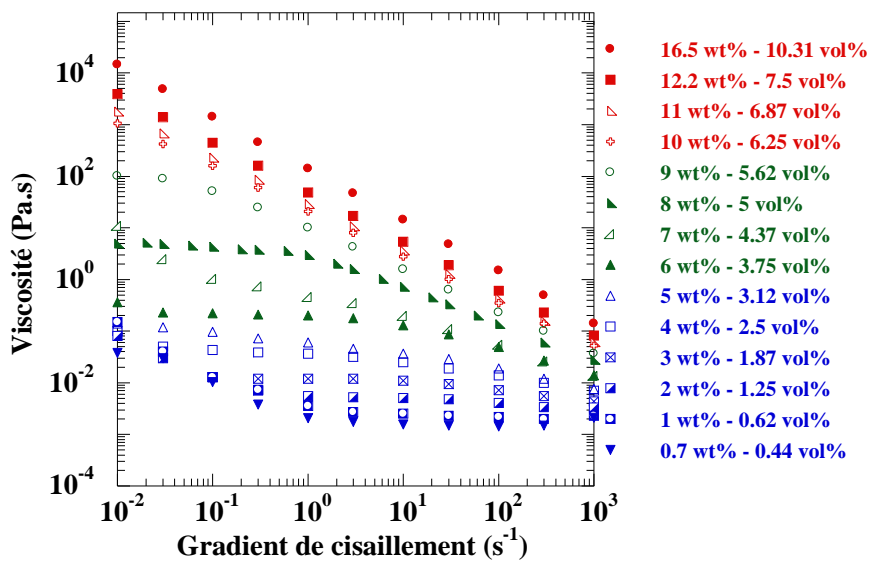


Figure 4. 10 : courbe de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement appliqué pour plusieurs suspensions de NCC à des concentrations différentes

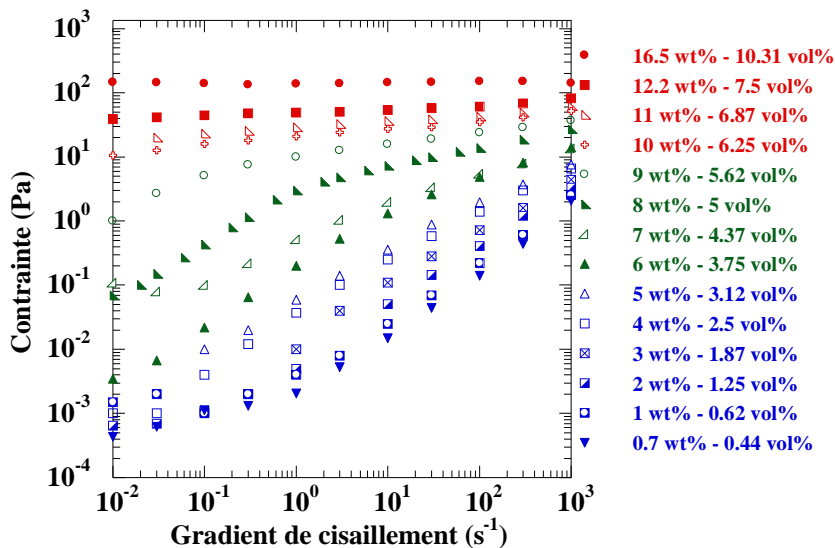


Figure 4. 11 : courbe de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement appliqué pour plusieurs suspensions de NCC à des concentrations différentes.

Comme montré dans la partie précédente en Rhéo-SAXS, ce type de suspension montre des comportements rhéologiques différents en fonction de la concentration en particules et du gradient de cisaillement appliqué, en accord avec les discussions précédemment menées dans la littérature (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Xu *et al.*, 2017). Les mesures effectuées ici sur une gamme de concentration étendue révèlent trois types de comportements correspondants aux trois domaines du diagramme de phase, décrits dans le paragraphe précédents.

Pour des suspensions de concentration inférieures à 2.5 vol% (4 wt%) inclus, un plateau Newtonien est observé sur toute la gamme de gradients de cisaillement appliqués. Pour une concentration de 3.13 vol% (5 wt%), un plateau Newtonien est mesuré pour les faibles gradients de cisaillement ($< 10 \text{ s}^{-1}$) puis un comportement de type rhéo-fluidifiant est adopté pour des gradients supérieurs, ce changement de comportement peut être attribué à la mise en place de l'orientation des micro-domaines de particules associés en chiral nématique (**Figure 4. 12**). Pour des concentrations comprises entre 3.75 vol% et 5 vol% (respectivement 6 wt% et 8 wt%), un comportement typique des cristaux liquides est observé avec un comportement différent sur 2 zones de gradients de cisaillement, avec l'apparition d'une phase anisotrope dans les suspensions.

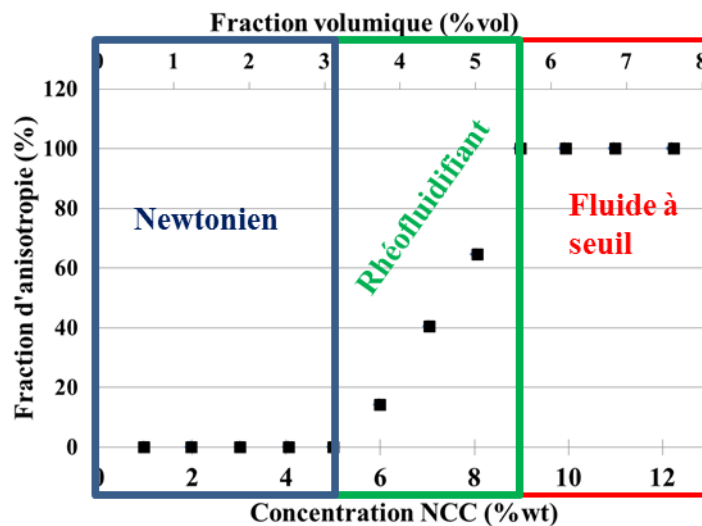


Figure 4. 12 : Correspondance des comportements rhéologiques en fonction de la concentration des suspensions étalons de NCC sur la courbe de la fraction d'anisotropie.

La **Figure 4. 12** met en évidence le changement de comportement rhéologique en lien avec l'organisation des NCC en phase isotrope et anisotrope dans les suspensions lors de l'augmentation de la concentration. Ainsi, le plateau Newtonien observé aux faibles concentrations correspond à des suspensions où la phase isotrope est dominante. La gamme

de concentration pour lesquelles les NCC s'organisent graduellement en domaine cholestérique se trouve dans un domaine de comportement de type rhéofluidant. Un comportement de fluide à seuil est observé lorsque la concentration atteint une valeur de 9 wt% (5.62 vol%), où la phase anisotrope domine dans la suspension.

La **Figure 4. 13** montre les courbes de viscosité en fonction du gradient de cisaillement obtenus pour des suspensions de NCC soniquées et non soniquées à 10 wt%, 9wt% et 6 wt%.

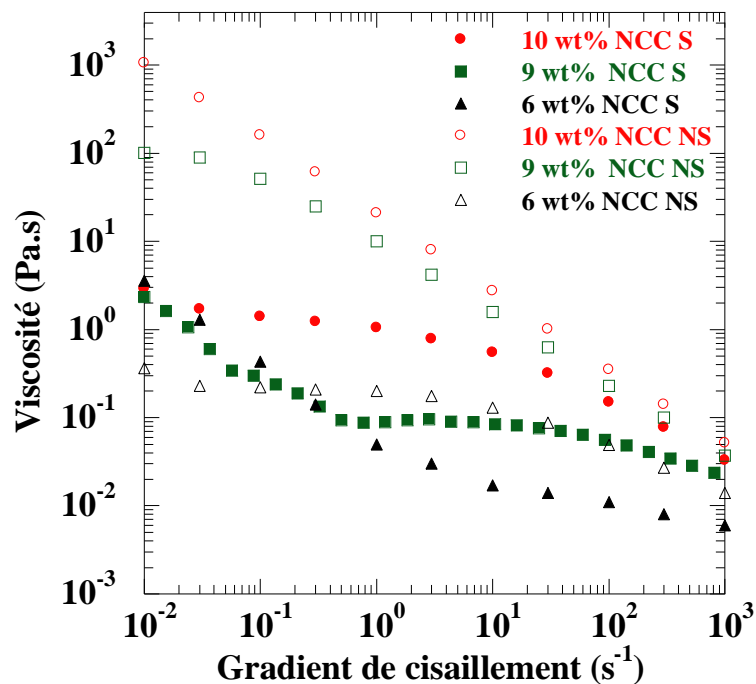


Figure 4. 13 : Influence de la sonication sur la viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour des suspensions de NCC (notées NCC S dans le cas de suspensions soniquées et NCC NS dans le cas de suspensions non soniquées) de différentes concentration.

En comparaison des courbes de viscosité obtenues pour les suspensions de NCC soniquées, les suspensions de NCC non soniquées présentent globalement des niveaux de viscosité plus élevés. Pour une suspension de 10 wt% (6.25 vol%), jusqu'à des gradients de cisaillement de 100 s^{-1} les valeurs de viscosité sont différentes lorsque la suspension est soniquée ou non, en revanche la viscosité est la même pour des gradients élevés. Pour une suspension de 9 wt% (5.62 vol%), le comportement rhéologique est modifié par la sonication : on observe une transition vers un comportement de fluide à seuil lorsque la suspension n'est pas soniquée, alors la viscosité montre trois régions de comportements différents lorsque la suspension est soniquée. En revanche, pour des suspensions de concentrations plus faibles, comme 6 wt% (3.75 vol%), le comportement est sensiblement le même dans le cas de suspension soniquée ou non.

2. Suspensions de Laponite : influence de la fraction volumique et de l'ajout du peptisant (tspp)

Les **Figure 4. 14** et **Figure 4. 15** montrent l'influence de la fraction volumique de Laponite et l'influence de l'ajout de peptisant (tspp) sur le comportement rhéométrique des suspensions.

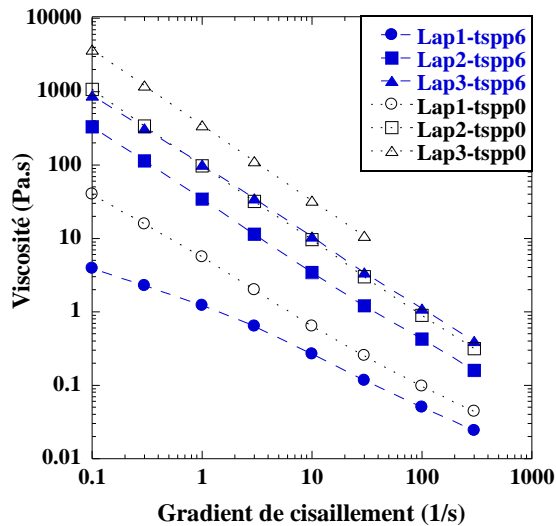


Figure 4. 14 : courbe de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement appliqué pour des suspensions de Laponite de plusieurs fractions volumiques avec 6% de tspp (tspp6) et sans tspp (tspp0), adaptée de Jin (2014). $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_p = 12$ jours

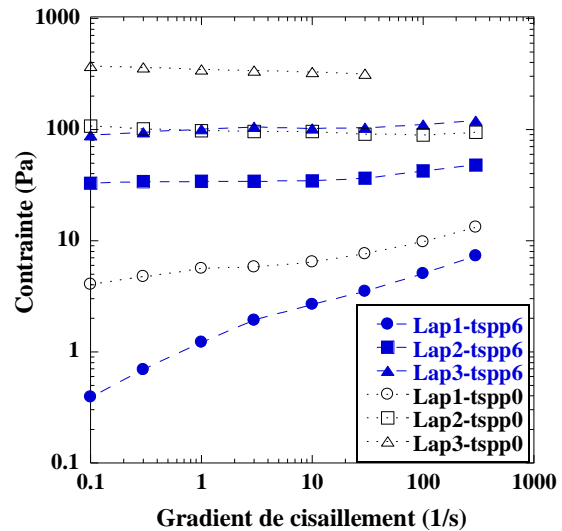


Figure 4. 15 : courbe de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement appliqué pour des suspensions de Laponite de plusieurs fractions volumiques avec 6% de tspp (tspp6) et sans tspp (tspp0), adapté de Jin, 2014. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_p = 12$ jours

Pour les suspensions sans tspp, dès la fraction volumique de 1 vol% les suspensions possèdent un seuil d'écoulement et ont un comportement rhéo-fluidifiant avec une viscosité décroissante ; une contrainte croissante pour des gradients de cisaillement de plus en plus élevés est observée.

Des études ont précédemment montré dans la littérature l'effet de l'ajout du tspp à des suspensions de Laponite (Martin *et al.*, 2002). Le peptisant rend globalement répulsive les particules de Laponite en se liant aux charges positives sur les surfaces des particules, et modifie donc les interactions inter-particulaires. L'ajout de peptisant réduit ainsi les interactions électrostatiques bord à bord entre les particules et entraîne une modification du comportement rhéologique. En conséquence, des réseaux plus facilement dé-structurables sont formés, et la viscosité de la suspension est réduite. La contrainte seuil de la suspension est également réduite pour la même raison (Pignon *et al.*, 2012). Cet effet est bien mis en

évidence dans les **Figure 4. 14** et **Figure 4. 15**. A la fraction volumique de 1 vol%, les suspensions sans tspp ont un seuil d'écoulement de l'ordre de 4 Pa, mais lors de l'ajout de tspp, les suspensions ne présentent plus de seuil d'écoulement et sont uniquement rhéo-fluidifiantes. Aux concentrations supérieures à 2 et 3 vol%, les suspensions avec tspp présentent aussi un seuil d'écoulement, mais celui-ci est notablement diminué vis à vis du seuil d'écoulement mesuré pour les suspensions sans peptisant.

L'obtention des courbes de rhéométrie pour chacune des suspensions permet d'accéder aux paramètres rhéométriques en fonction de la concentration des suspensions. Ce sont des valeurs essentielles pour accéder ensuite aux niveaux de contrainte lors de la filtration.

3. Calcul des paramètres rhéométriques

Ces mesures sont une première étape importante pour pouvoir caractériser le comportement rhéologique des suspensions filtrées, en fonction de la distance à la membrane dans les couches concentrées. L'obtention de ces données est possible en associant ces résultats aux profils de concentration en particules obtenus par SAXS. Une fois le comportement rhéologique connu, la démarche à suivre est de relier le gradient de cisaillement au sein de la couche concentrée, qui sera obtenu grâce aux mesures de PIV. L'accès aux contraintes lors du procédé de filtration, au sein de la couche de polarisation des différents systèmes étudiés est ensuite possible en corrélant tous ces résultats et en appliquant les lois de comportement de fluide à seuil ou rhéo-fluidifiant (code matlab), vu dans le chapitre 1 (respectivement, loi Herschel Buckley ou loi puissance).

Les **Figure 4. 16** et **Figure 4. 17** présentent respectivement les contraintes obtenues après mesures rhéométriques sur des suspensions étalons de NCC et de Laponite, avec et sans tspp.

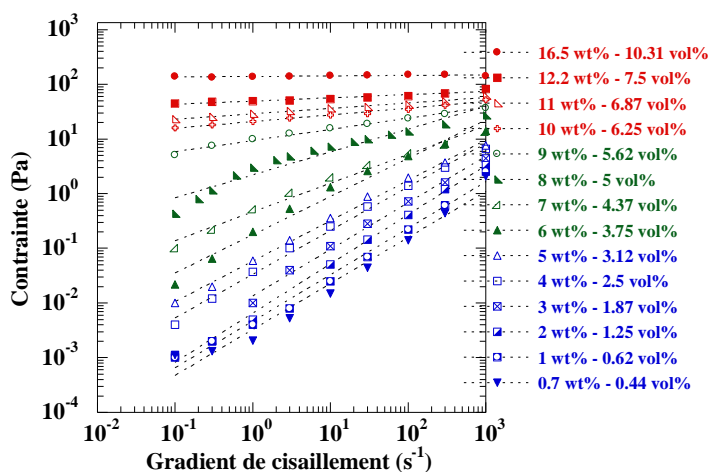


Figure 4. 16 : Courbe de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement appliqué pour des suspensions de NCC à des concentrations différentes, pour la gamme de gradients de cisaillement retrouvés lors du procédé d’ultrafiltration (0.3 s^{-1} à 300 s^{-1}), avec les courbes de tendances correspondantes.

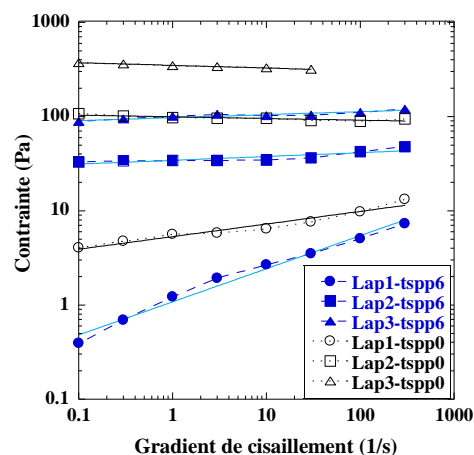


Figure 4. 17 : Courbe de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement appliqué pour des suspensions de Laponite avec et sans tspp à des fractions volumiques différentes, pour la gamme de gradients de cisaillement de 0.3 s^{-1} à 300 s^{-1} , avec les courbes de tendances correspondantes.

Les suspensions étalons de NCC sont analysées uniquement de $0.44 \text{ vol}\%$ ($0.7 \text{ wt}\%$) à $5.62 \text{ vol}\%$ ($9 \text{ wt}\%$), car lors de la filtration réalisée à l’ESRF, les valeurs de concentration en particules obtenues dans les profils de concentration se trouvent dans cette gamme.

Ces courbes de tendance en loi puissance vont permettre d’obtenir les indices de comportement rhéologique, K la consistance, et n l’indice de rhéofluidifiant. Pour chacune des suspensions sont identifiés les coefficients des équations obtenues par régression linéaire sur celle de la loi puissance régissant l’écoulement de fluide rhéo-fluidifiant, ou celle de la loi Herschel-Buckley, pour les fluides à seuil, lorsqu’un seuil d’écoulement est présent.

Pour rappel :

$$\text{Loi Puissance : } \tau(\phi) = K(\phi) \cdot \dot{\gamma}(\phi)^{n(\phi)} \quad \text{Eq 4.4}$$

$$\text{Loi Herschel Buckley : } \tau(\phi) = K(\phi) \cdot \dot{\gamma}(\phi)^{n(\phi)} + \tau_s(\phi) \quad \text{Eq 4.5}$$

Cette étape permettra par la suite d’obtenir une loi de comportement de ces deux indices, en fonction de la fraction volumique, $K(\phi)$ et $n(\phi)$.

Les **Figure 4.18** et **Figure 4.19** montrent les courbes obtenues pour les paramètres K et n des suspensions étalons de NCC et de Laponite avec tspp.

Les **Tableau 4. 1** et **Tableau 4. 2** répertorient les valeurs obtenues pour chaque suspension étalon.

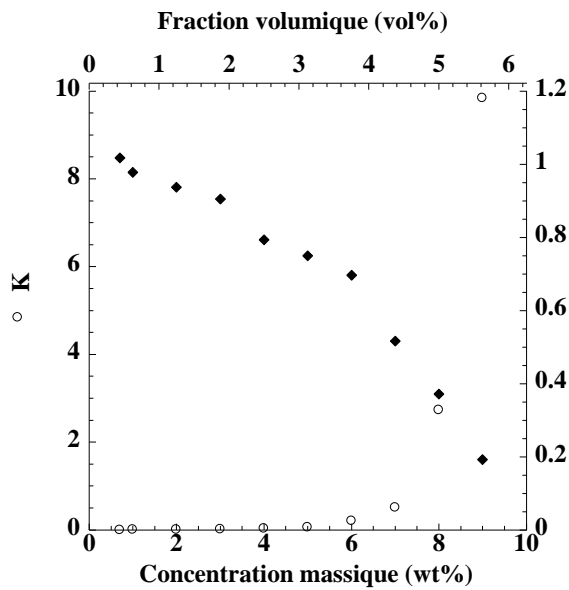


Figure 4. 18 : Variation du paramètre de consistance K et de l'indice de rhéofluidification n en fonction de la concentration de suspensions de NCC.

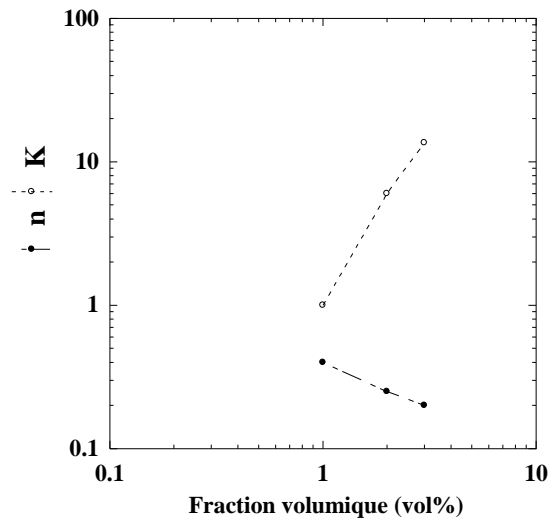


Figure 4. 19 : Graphique du paramètre de consistance K et de l'indice de rhéofluidification n en fonction de la fraction volumique de suspensions de Lap1-tsp6.

Tableau 4. 1 : valeurs des paramètres rhéométriques (la consistance K et l'indice de rhéofluidification n) obtenus par loi puissance pour chaque étalon de NCC.

Fraction volumique NCC (vol%)	0.44	0.62	1.25	1.87	2.5	3.12	3.75	4.37	5	5.62
	(0.7 wt%)	(1 wt%)	(2 wt%)	(3 wt%)	(4 wt%)	(5 wt%)	(6 wt%)	(7 wt%)	(8 wt%)	(9 wt%)
K (Pa.s)	0.002	0.004	0.006	0.011	0.037	0.060	0.203	0.464	2.727	9.845
n	1.02	0.98	0.94	0.90	0.79	0.75	0.75	0.70	0.37	0.19
τ_s (Pa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 4. 2 : valeurs des paramètres rhéométriques (la consistance K et l'indice de rhéofluidification n) obtenus par loi puissance pour chaque fraction volumique pour les suspensions de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) et sans tspp (Lap1-tspp0).

Fraction volumique (vol%)		1	2	3
Lap1-tspp6	K (Pa.s)	1	34	97
	n	0.35	0.04	0.03
	τ_s (Pa)	-	31	90
Lap1-tspp0	K (Pa.s)	0.97	-	-
	n	0.4	-	-
	τ_s (Pa)	4	112	424

L'obtention de ces paramètres rhéologiques, pour chaque type de suspension, permet ensuite d'accéder à l'équation qui dirige les courbes de K et n pour chaque système :

- Pour les suspensions de NCC :

$$K(\phi) = 0.0009 \times \exp(95.743 \times C_{NCC}) \quad \text{Eq 4.6}$$

$$n(\phi) = 12800 \times C_{NCC}^4 - 3633.1 \times C_{NCC}^3 + 228.17 \times C_{NCC}^2 - 10.265 \times C_{NCC} + 1.073 \quad \text{Eq 4.7}$$

- Pour les suspensions de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) :

$$K(\phi) = 64318 \times \phi^{2.396} \quad \text{Eq 4.8}$$

$$n(\phi) = 500 \times \phi^2 - 30 \times \phi + 0.65 \quad \text{Eq 4.9}$$

$$\tau_s = 1.046 \times 10^6 \times \phi^{2.69} \quad \text{Eq 4.10}$$

Concernant la Laponite sans peptisant, les courbes d'écoulement correspondantes aux fractions volumiques comprises entre 2 et 3 vol% montrent des comportements de fluides à seuil d'écoulement. L'équation de la contrainte seuil est donc appliquée pour ces fractions volumiques afin de calculer la contrainte mesurée, et $\tau(\phi, z) = \tau_s(\phi, z)$. L'équation de la contrainte seuil de la Laponite sans tspp a déjà été exprimée dans la thèse de Y. Jin (2014), l'expression est donc reprise.

A partir d'une fraction volumique de 1 vol%, les paramètres K et n sont calculés à partir de la courbe d'écoulement correspondante, et sont donc fixés pour cette valeur de fraction volumique.

- Pour les suspensions de Laponite sans tspp (Lap1-tspp0) :

$$K(\phi = 1) = 0.968 \quad \text{Eq 4.11}$$

$$n(\phi = 1) = 0.39 \quad \text{Eq 4.12}$$

$$\tau_s = 1.592 \times 10^9 \times \phi^{4.27} \quad \text{Eq 4.13}$$

A partir de ces équations (de l'équation **Eq 4.6** à l'équation **Eq 4.13**), les contraintes en fonction de la distance z à la membrane peuvent être obtenues avec l'équation d'Herschel Buckely (**Eq 4.14**). Les différentes valeurs de coefficients K et n sont associées aux valeurs de distances à la membrane correspondantes aux niveaux de concentration obtenus par expérience SAXS.

$$\tau(\phi, z) = K(\phi) \times \dot{\gamma}(\phi, z)^{n(\phi)} + \tau_s(\phi, z) \quad \text{Eq 4.14}$$

Pour la Laponite sans tspp, l'équation **4.14** devient alors :

$$\tau(\phi, z) = 0.968 \times \dot{\gamma}(\phi, z)^{0.39} + \tau_s(\phi, z). \quad \text{Pour } \phi = 1$$

$$\tau(\phi, z) = \tau_s(\phi, z). \quad \text{Pour } \phi > 1$$

Les résultats concernant l'exploitation de ces données seront présentés dans le chapitre 5.

Conclusion

Ce chapitre présente la viscosité et l'anisotropie observées lors d'expériences rhéo-SAXS sur des suspensions de NCC soniquées et non soniquées. Il est mis en évidence l'influence de la sonication sur la viscosité et le comportement rhéométrique des suspensions.

De plus, ce chapitre présente les propriétés d'écoulement des différentes suspensions investiguées au cours de cette étude. Les lois de comportements ainsi que l'équation de la contrainte en fonction de la concentration et de la distance à la membrane au sein des couches concentrées ont été établies à l'aide des paramètres rhéologiques obtenus pour chaque concentration des suspensions étudiées. Ce qui permettra pour la première fois d'accéder aux niveaux de contrainte dans les couches concentrées obtenues lors du procédé de filtration au voisinage de la membrane, dans ce type de configuration, et pour des différents types de suspensions colloïdales.

5

Approche locale in-situ par SAXS et micro-PIV des couches de polarisation de concentration

1.	PROPRIETES DE FILTRATION DES SUSPENSIONS ETUDIEES	149
2.	EXPERIENCE DE SAXS <i>IN-SITU</i> : ORGANISATION STRUCTURALE ET CONCENTRATION	156
3.	ETUDE DES CHAMPS DE VITESSE PAR MICRO-PIV	175

La première partie de ce chapitre est réservée à l'analyse de l'effet des conditions opératoires, telles que la pression transmembranaire et le débit tangential, sur la formation des couches de concentrations lors de la filtration des deux systèmes étudiés. Des expériences de filtration à différentes pressions transmembranaires et plusieurs débits sont menées dans le but d'observer leur impact sur le flux de perméation.

Dans la suite de ce chapitre sont présentés les résultats obtenus sur les deux systèmes d'étude sélectionnés (NCC et Laponite avec et sans tspp,) pour étudier les phénomènes de polarisation de concentration. Afin de pouvoir développer une analyse et une compréhension de ces phénomènes, différentes approches ont été développées.

Une première approche à une échelle locale correspondant aux dimensions des couches de polarisation au voisinage des membranes a été développée. Le challenge ici est de pouvoir effectuer des mesures physiques et cinématiques in-situ dans la couche de polarisation, c'est-à-dire sur des distances depuis la membrane de filtration de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de micromètres. Afin de remonter à une caractérisation fine des processus et des phénomènes locaux, des nouvelles méthodes de caractérisation in-situ ont été développées afin d'atteindre une précision de l'ordre de la dizaine de micromètre sur les changements mesurés au voisinage des membranes. Les informations recherchées en fonction de la distance à la membrane sont notamment la concentration locale en particule, la structure qui s'établit à l'échelle pertinente nanométrique des particules colloïdales filtrées, et le champ de vitesse local.

Pour obtenir ces informations in-situ lors de la séparation membranaire, des cellules de filtration et des méthodologies originales ont été spécialement adaptées premièrement à la mesure de diffusion de rayons X aux petits angles et deuxièmement à la mesure de micro-PIV.

Dans le chapitre suivant, l'ensemble de ces informations rhéologiques, structurales et cinématiques, seront combinées afin de calculer les variations des contraintes locales pour décrire plus en détail les mécanismes responsables de ces phénomènes de polarisation de concentration.

1. Propriétés de filtration des suspensions étudiées

Cette partie présente les résultats d'expériences de filtration effectuées sous variation de pression transmembranaire et de débit tangentiel pour chacune des suspensions. L'objectif est de caractériser l'effet de ces paramètres sur les mécanismes de formation des couches de concentration lors de l'ultrafiltration en lien avec les interactions entre les particules colloïdales. Les profils de vitesse obtenus lors de ces expériences seront présentés afin d'observer les changements du champ hydrodynamique engendrés par la variation des conditions de filtration, telles que la pression transmembranaire imposée, et le débit tangentiel appliqué.

1.1 Influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméation

Des expériences de filtration avec une variation de pression transmembranaire (PTM) croissante, allant de 0.3 bar à 1.2 bar, sont effectuées pour des suspensions de Laponite sans tspp et avec tspp, et pour des suspensions de NCC (**Figure 5. 1**). Les résultats ont été obtenus pour 2 débits tangentiels de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

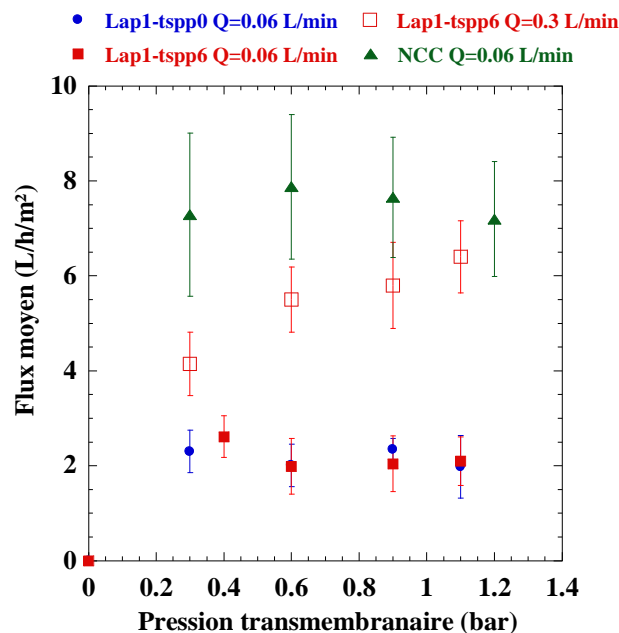


Figure 5. 1 : Flux de perméation moyens obtenus lors du régime permanent atteint à chaque PTM lors de la filtration des suspensions de Laponite sans tspp (Lap1-tssp0, marqueurs ronds), avec 6 % de tspp (Lap1-tssp6, marqueurs carrés) et de NCC à $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$ (marqueurs triangles) à deux débits différents. $t_p = 12 \text{ jours}$, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour un faible débit tangentiel ($0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), il est à remarquer que le régime de flux limite pour les trois suspensions est atteint rapidement à faible pression transmembranaire avec des valeurs d'environ $2.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les deux types de suspensions de Laponite, et de $7.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la suspension de NCC. A ce faible débit pour les suspensions de Laponite il ne semble pas y avoir d'effet des interactions inter-colloïdes sur les propriétés de filtration. Cependant les flux obtenus pour les suspensions de NCC sont plus importants que les suspensions de Laponite. Les couches concentrées de NCC formées à la surface de la membrane présenteraient donc des résistances au transfert plus faibles que celle des suspensions de Laponite.

Lorsqu'un débit tangentiel plus élevé est appliqué de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, la suspension de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) montre des flux de perméation plus élevés qu'à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Des valeurs de flux croissantes en fonction de la pression transmembranaire sont obtenus jusqu'à une PTM de 1.1 bar, puis au-delà de cette pression, les conditions de flux limite se mettent en place. Les mêmes observations peuvent être faites pour la suspension de NCC, les valeurs de flux de perméation en régime permanent sont plus élevées pour un débit de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ que pour un débit de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La comparaison des valeurs obtenues pour ces deux débits tangentiels montre qu'un débit élevé modifie les mécanismes intervenant lors de la filtration, qui participent à la formation des couches concentrées, et empêche celles-ci de se développer. Ces observations sont en accord avec la littérature à ce sujet (Espinasse *et al.*, 2008; Li *et al.*, 1998) qui montrent qu'un débit tangentiel élevé augmente la valeur de flux de perméation et de flux critique.

1.2 Relation entre la pression transmembranaire, le flux et le champ hydrodynamique mesuré

Dans cette partie, les profils de vitesse obtenus au cours des expériences de filtration sont présentés lors du régime transitoire d'une part, pour corréler la diminution du flux de perméation avec le champ hydrodynamique observé, et lors du régime permanent, afin de caractériser l'évolution du champ hydrodynamique au voisinage et au sein des couches concentrées lorsque le flux limite est atteint.

1.2.1 Régime transitoire

La **Figure 5. 2** montre l'épaisseur des couches de concentration obtenues au cours du temps de filtration de suspensions de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6), pour différentes pressions transmembranaires et deux débits tangentiels, déterminée par micro-PIV. La **Figure 5. 3** présente les mêmes valeurs concernant une suspension de Laponite sans tspp (Lap1-tspp0).

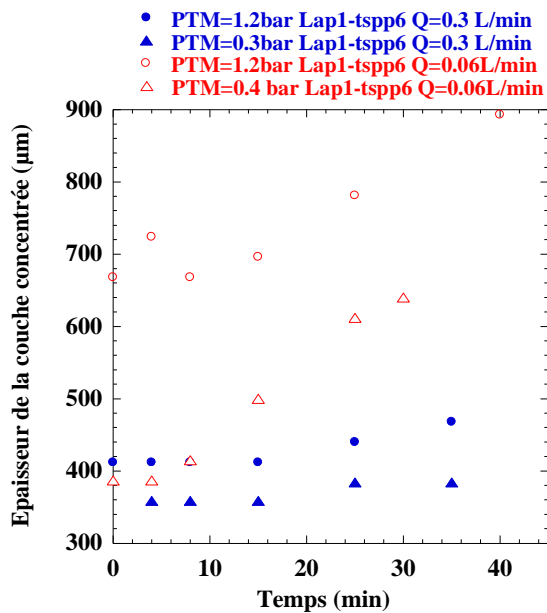


Figure 5. 2 : Evolution de l'épaisseur de la couche concentrée obtenue au cours du temps de filtration pour des suspensions de Laponite avec tspp pour différentes PTM appliquées, et différents débits. $t_p = 12$ jours, $Q = 0.06$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25$ °C.

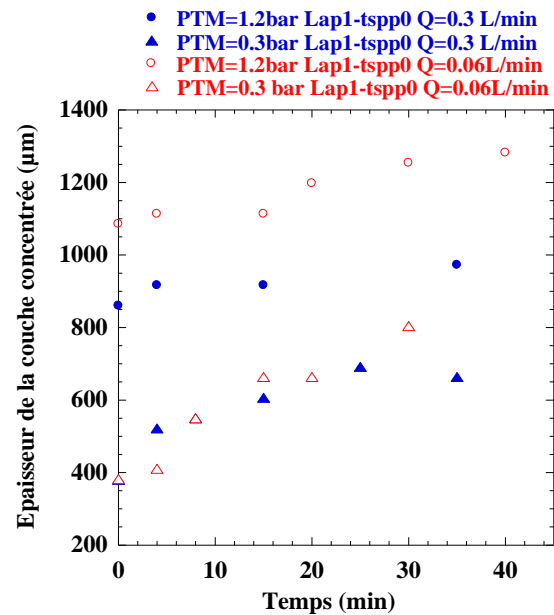


Figure 5. 3 : Evolution de l'épaisseur de la couche concentrée obtenue au cours du temps de filtration pour des suspensions de Laponite sans tspp pour différentes PTM appliquées et différents débit. $t_p = 12$ jours, $Q = 0.06$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25$ °C.

Lors de la filtration de la suspension de Laponite avec tspp à un fort débit, la **Figure 5. 2** montre qu'une couche concentrée plus épaisse se forme sous une forte PTM, et de même que pour un faible débit. De plus, l'épaisseur de la couche de concentration formée lors de la filtration à 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ varie peu au cours du temps : l'épaisseur passe de 350 μm à 380 μm pour une PTM de 0.3 bar, et de 400 à 450 μm pour une PTM de 1.2 bar. En revanche, lorsque le débit est faible, pour 0.06 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, l'épaisseur passe de 400 μm à 600 μm sous une PTM de 0.4 bar et de 650 μm à 900 μm sous une PTM de 1.2 bar. Ceci semble montrer qu'en condition de flux limite, l'épaisseur de la couche concentrée augmente avec la PTM alors que dans des conditions en dessous du flux limite (lap1-tspp6, $Q = 0.3$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, **Figure 5. 1**) cette épaisseur varierait peu, donnant des flux de perméation élevés et croissants avec la PTM.

Concernant une suspension de Laponite sans tspp (**Figure 5. 3**), les mêmes observations peuvent être faites : un débit faible et une pression transmembranaire élevée sont des conditions plus propices à la formation des couches de concentration.

Si l'évolution de l'épaisseur des couches concentrées (correspondantes à une zone de vitesse nulle au-dessus de la membrane) est comparée pour des suspensions de Laponite avec et sans tspp, et sous différentes pressions transmembranaires, les résultats montrent qu'une suspension de Laponite sans tspp forme une couche concentrée plus épaisse, au cours du temps de filtration, qu'une suspension de Laponite avec tspp, quelle que soit la valeur de la pression transmembranaire. Ceci permet de quantifier l'impact de la nature des interactions interparticulaires sur la formation des couches : une suspension de Laponite sans tspp présente une tendance plus importante à former des agrégats en raison des interactions attractives entre les particules, qu'une suspension de Laponite à laquelle il a été ajouté une quantité de peptisant, qui réduit les interactions et rend les particules plus répulsives entre elles.

1.2.2 Régime permanent

La **Figure 5. 4** présente les épaisseurs de couches concentrées (marqueurs triangles) obtenues lors du régime permanent pour chacune des PTM appliquées, ainsi que la valeur moyenne du flux de perméation lors du régime permanent (marqueurs ronds) pour des filtrations de suspensions de Laponite avec peptisant à des débits de 0.3 et 0.06 L.min⁻¹.

La **Figure 5. 5** présente les mêmes informations pour des filtrations de suspension de Laponite sans tspp à chaque PTM appliquées : épaisseurs des couches concentrées (marqueurs triangles) pour des débits de 0.06 L.min⁻¹ et 0.3 L.min⁻¹, et flux de perméation en régime permanent (marqueurs ronds) pour des débits de 0.06 L.min⁻¹ et 0.45 L.min⁻¹ (les valeurs associées à ce débits sont extraites de la thèse de Y. Jin (2014)).

Les **Figure 5. 4** et **Figure 5. 5** montrent qu'à débit tangentiel décroissant, l'épaisseur des couches de polarisation de concentration augmente, ce qui engendre une réduction du flux de perméation, pour les deux types de suspensions.

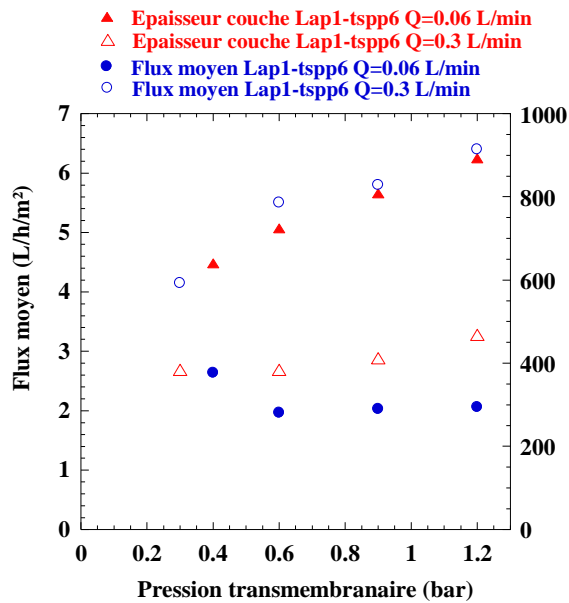


Figure 5. 4 : Flux de perméation (marqueurs ronds) et épaisseur des couches concentrées (marqueurs triangles) obtenus lors du régime permanent, pour une suspension de Laponite avec tspp à différentes PTM et pour $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$ et 0.3 L.min^{-1} . Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, $T = 25 \text{ °C}$.

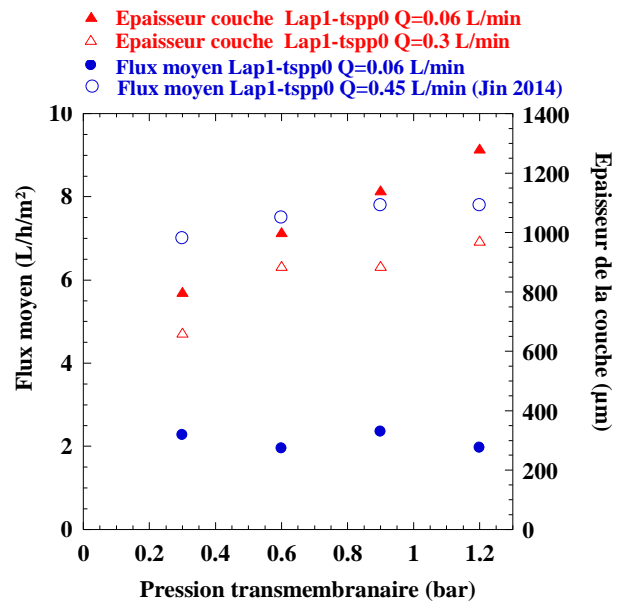


Figure 5. 5 : Flux de perméation (marqueurs ronds) et épaisseur des couches concentrées (marqueurs triangles) obtenus lors du régime permanent, pour une suspension de Laponite sans tspp à différentes PTM pour $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, 0.3 L.min^{-1} et 0.45 L.min^{-1} . Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, $T = 25 \text{ °C}$.

En revanche, il est à noter qu'une suspension de Laponite sans tspp montre des épaisseurs de couches concentrées plus élevées, aux deux débits présentés, que pour une suspension de Laponite avec tspp.

Ces deux figures mettent en évidence l'influence des interactions colloïdales sur la formation des couches concentrées lors du procédé, pour différentes pressions transmembranaires, et deux débits tangentiels. Une suspension de Laponite sans tspp (Figure 5. 5), qui présente des interactions plus attractives qu'une suspension de Laponite avec tspp (Figure 5. 4), forme une couche concentrée plus épaisse au cours du procédé de filtration et selon les PTM appliquées, qu'une suspension de Laponite avec tspp, aux interactions plus répulsives.

Les observations faites au cours du temps de filtration se vérifient également lors du régime permanent atteint : un faible débit et une pression transmembranaire élevée permettent aux couches de concentration de se développer de façon plus épaisse.

Les mêmes observations peuvent être faites concernant une suspension de NCC. La **Figure 5. 6**, qui présente le flux moyen en régime permanent lors de filtration à deux débits de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est aussi représenté l'épaisseur des couches de concentration formées associées à chaque débit et pression transmembranaire. Les valeurs de flux présentés à 0.5 bar ont été obtenues dans les mêmes conditions que l'ESRF et non à pression transmembranaire croissante.

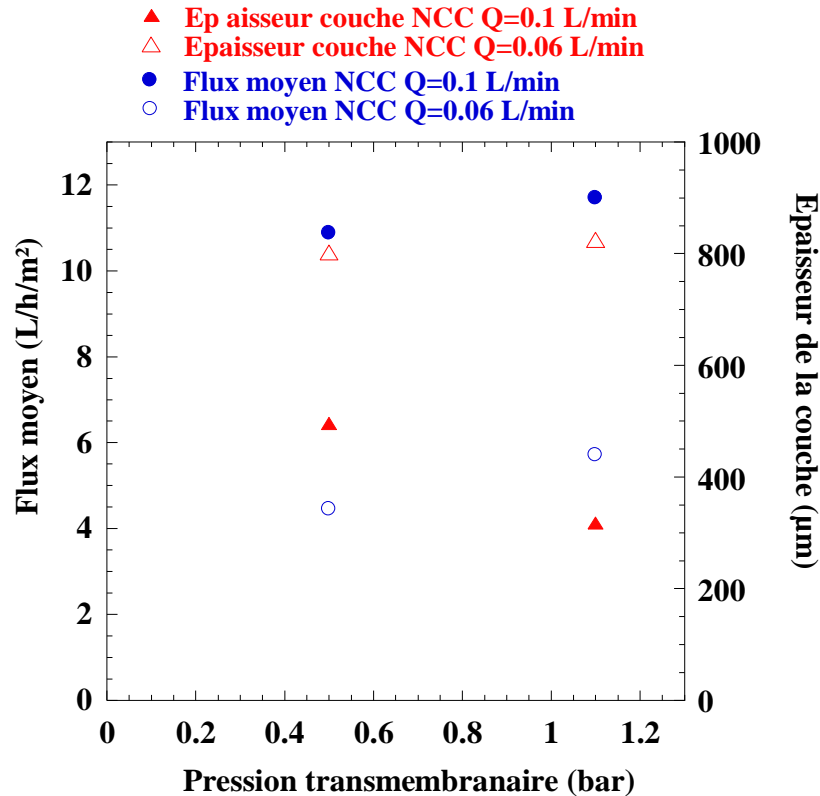


Figure 5. 6 : Flux de perméation (marqueurs ronds) et épaisseurs des couches concentrées (marqueurs triangles) obtenus lors du régime permanent, pour une suspension de NCC à différentes pressions transmembranaires et pour $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'épaisseur de la couche concentrée formée sous une PTM de 0.5 bar , est plus faible pour un débit de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (environ $500 \text{ }\mu\text{m}$), que pour un débit de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (environ $800 \text{ }\mu\text{m}$). On remarque également une différence des flux de perméation entre ces deux valeurs de débit : un flux élevé de $11 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ correspond à la filtration à $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et sous une PTM de 0.5 bar , alors que pour un débit de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le flux est d'environ $4.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Les mêmes observations sont faites pour une pression transmembranaire plus élevée, de 1.1 bar .

Cette figure montre qu'un faible débit provoque la formation d'une couche plus épaisse en lien avec la diminution du flux de perméation. En effet, le flux de perméation est plus important pour de forts débits.

La **Figure 5. 7** présente les profils de vitesse mesurés, en régime permanent pour les filtrations de suspensions de Laponite avec et sans tspp sous les différentes PTM appliquées.

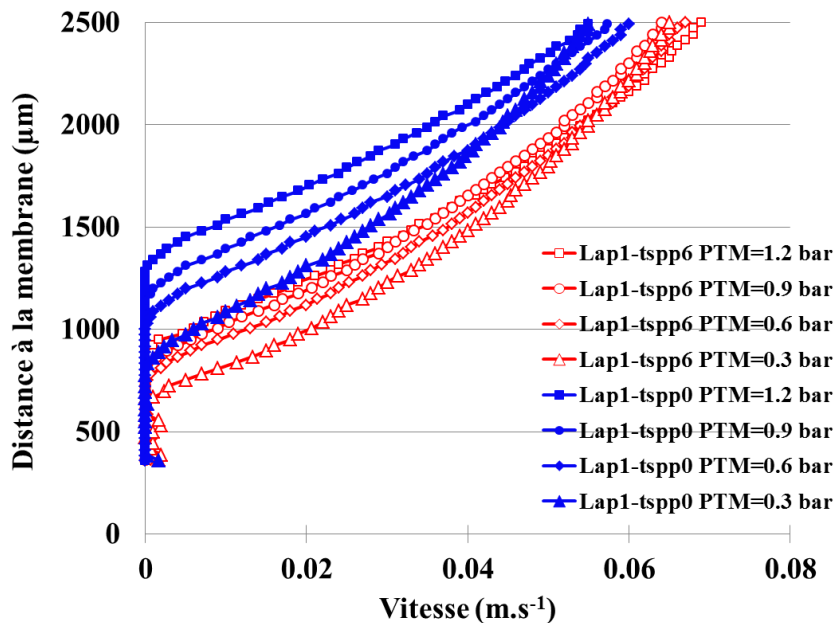


Figure 5. 7 : Evolution des profils de vitesse mesurés lors des régimes permanents atteints lors de filtration de suspensions de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6, marqueurs vides) et sans tspp (Lap1-tspp0, marqueurs pleins) sous différentes PTM. $t_p = 12$ jours, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les profils correspondants à une suspension de Laponite avec tspp montrent que le domaine de distance où la vitesse est nulle au-dessus de la surface de la membrane, se stabilise à partir de 0.6 bar de PTM. En revanche, les profils mesurés en flux limite pour une suspension de Laponite sans tspp montrent une augmentation régulière l'épaisseur du dépôt pour des mêmes valeurs de PTM. L'influence de la différence des interactions mises en jeu dans ces deux types de suspensions sur le champ hydrodynamique lors de la formation des couches concentrées, est alors mise en évidence.

Malgré le fait que le flux limite soit atteint depuis le premier régime permanent obtenu pour une filtration sous 0.3 bar de PTM d'une suspension de Laponite sans tspp, la couche de concentration formée n'a pas atteint une épaisseur stabilisée, alors que ceci est sensiblement le cas pour une suspension de Laponite avec tspp. Le fait que la suspension présente des interactions de type répulsives ou plutôt attractives intervient dans les mécanismes de

formation des couches concentrées, en collaboration avec l'influence de la pression transmembranaire appliquée.

Ces résultats mettent en évidence que l'obtention du flux limite en séparation membranaire est lié à la variation de l'épaisseur des couches concentrées à la surface de la membrane ainsi qu'à leur propriété physico chimique (effet des interactions entre particules, porosité de la structure, perméabilité). L'utilisation de cette nouvelle méthode d'observation doit permettre une meilleure compréhension de ce phénomène pour permettre l'intensification des transferts au sein du procédé d'ultrafiltration.

Pour apporter des éléments de réponse à cette question, la partie suivante présente des expériences de filtration de suspensions aux interactions attractives ou répulsives à une PTM fixée, propice à la formation de couches concentrées pour investiguer au mieux les mécanismes présents lors de ce phénomène.

2. Expérience de SAXS *in-situ* : organisation structurale et concentration

Afin de mettre en évidence le phénomène de polarisation de concentration et de structuration des suspensions colloïdales près des membranes, des expériences d'ultrafiltration ont été effectuées à l'ESRF en combinaison avec des mesures de SAXS, selon les protocoles présentés dans le **chapitre 2**. Ces expériences donnent accès à la concentration à l'intérieur du dépôt qui évolue durant le procédé de filtration, et aux orientations et aux organisations des particules induites par l'ultrafiltration. Pour étudier ces phénomènes, nous avons choisi d'étudier un système d'intérêt industriel les suspensions de NCC et un système d'intérêt plus fondamental les suspensions d'argile de Laponite. Comme cela a été montré dans la première partie du chapitre, les suspensions de NCC ont un comportement rhéologique qui s'apparente à celui d'un système de cristaux liquides pour lequel toutes les particules sont dispersées en interactions principalement répulsives et réparties en moyenne à égale distance les unes des autres. Il s'agit donc d'un système non agrégatif qui présente principalement un comportement rhéo-fluidifiant sans seuil d'écoulement sur une large gamme de concentration et de fraction volumique (inférieure à 12 wt% soit 6.25 vol%).

En comparaison, les suspensions de Laponite sont un système agrégatif, pour lequel les interactions colloïdales attractives entre les particules sont élevées ce qui conduit à la

formation de structures agrégatives et induit la présence de seuil d'écoulement dès les faibles fractions volumiques de 1 %. Afin de faire varier ces interactions de attractives à répulsives et en quelque sorte moduler le niveau d'agrégation des particules, l'ajout de peptisant a été introduit. Ceci permettra d'évaluer l'influence de la nature agrégative des particules colloïdales sur les phénomènes de polarisation de concentration.

Comme présenté en détail dans le **chapitre 2**, les résultats des expériences faites à l'ESRF concernant la suspension de NCC investiguées ne montrant aucune augmentation de concentration, ni d'orientation des particules lors de l'étape 4 de filtration, seules les étapes 5 et 6 de filtration seront détaillées. Pour les suspensions de Laponite avec et sans tspp, en revanche, toutes les étapes de filtration seront détaillées.

Dans cette partie, une feuille résumant les principaux résultats est à déplier. Elle présente les flux de perméation obtenus lors des protocoles de filtration suivis à l'ESRF, les profils de concentration mesurés lors des dernières étapes de filtration (pour $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), ainsi que les comportements rhéologique des suspensions. Elle permet ainsi de garder en mémoire ces graphiques qui seront utiles à la compréhension des résultats présentés au cours des chapitres 5 et 6.

2.1 Flux de perméation correspondants aux expériences SAXS des différentes suspensions

Avant de présenter les résultats concernant l'évolution de la concentration et l'orientation des particules investiguées durant les protocoles de filtration appliqués, les flux de perméation obtenus pour chaque suspension lors des différentes étapes de filtration au cours du temps vont être répertoriés dans cette partie. Ils seront détaillés au cours des discussions qui suivront cette partie.

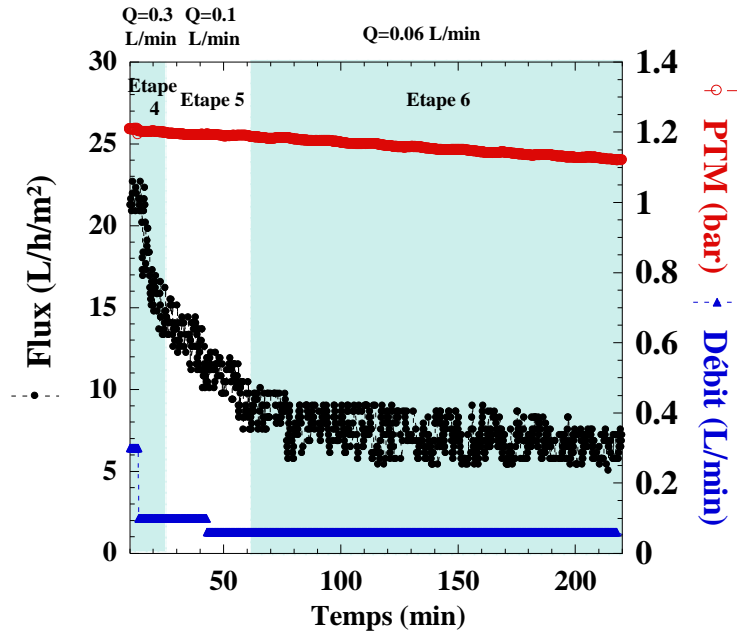


Figure 5. 8 : Flux de perméation au cours du temps de filtration, pour les étapes de filtration 4, 5 et 6 mesurées in-situ à l'ESRF, d'une suspension de NCC, sans le support. $C_{NCC} = 0.7$ wt%, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar.

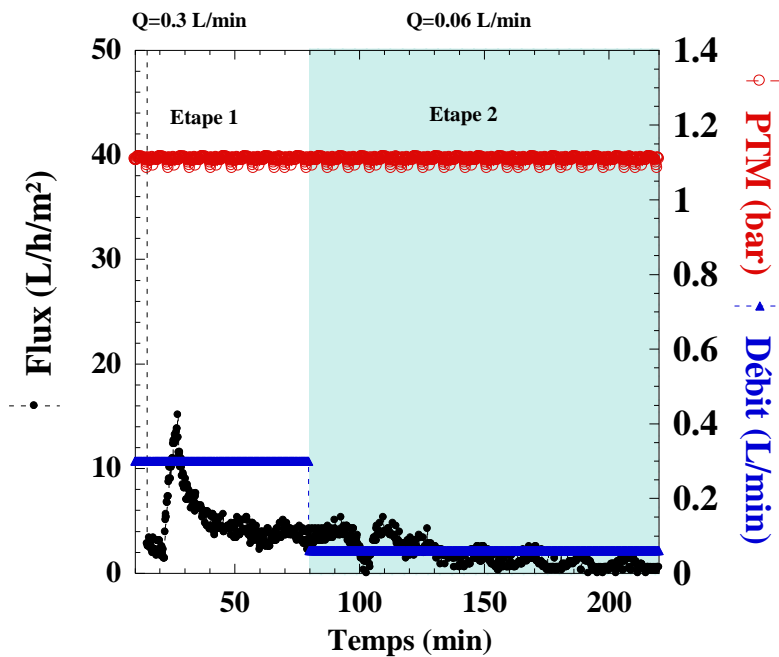


Figure 5. 9 : Flux de perméation lors de l'expérience de filtration faite à l'ESRF, pour les deux étapes de filtration d'une suspension de Laponite avec tspp, Lap1-tspp6, $tp = 12$ jours, PTM = 1.1 bar, $T = 25$ °C.

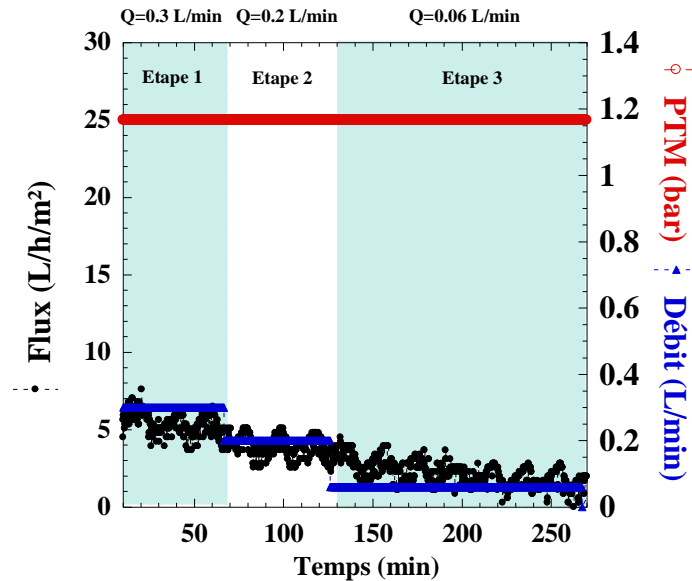


Figure 5. 10 : Flux de perméation lors de l'expérience de filtration faite à l'ESRF, pour les trois étapes de filtration d'une suspension de Laponite sans tspp, Lap1-tspp0, tp = 12 jours, PTM = 1.1 bar, T = 25 °C.

2.2 Etude des profils de concentration à la fenêtre d'observation au centre de la cellule

2.2.1 Suspension de NCC

Les **Figure 5. 11 a)** et **b)** montrent les profils de concentration obtenus lors des étapes de filtration 1 et 2 d'une suspension de NCC lors des expériences selon le protocole ESRF.

Lors de la première étape de filtration (**Figure 5. 11 a)**) à temps de filtration croissant, la concentration augmente de façon régulière au contact de la membrane et de plus en plus loin de la membrane. Pour un débit tangentiel de $Q = 0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ au temps $t = 0 \text{ min}$, la concentration est égale à la concentration initiale depuis la membrane jusqu'au centre de la cellule, vers la veine fluide. Ensuite, lorsque le temps de filtration augmente ($t = 12$ et 25 min) la concentration augmente et passe respectivement à 1.69 vol% (2.7 wt%) et 1.94 vol% (3.1 wt%) à 350 μm de la membrane, en correspondance avec le flux de perméation qui tend à se stabiliser au même temps de filtration à cette étape (**Figure 5. 8**). Une couche de concentration commence à se former et atteint 550 μm d'épaisseur à 25 minutes.

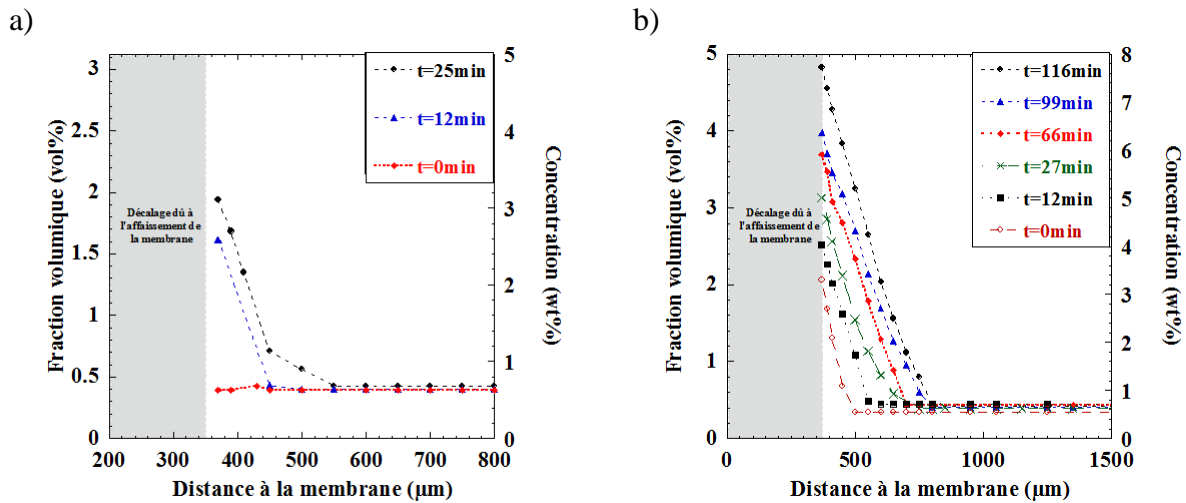


Figure 5. 11 : Profils de concentration d’une suspension de NCC lors de la filtration, avec le décalage de 350 μm dû à l’affaissement de la membrane. a) étape 5 $Q = 0.1 \text{ L.min}^{-1}$, b) étape 6 $Q = 0.006 \text{ L.min}^{-1}$. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Lorsque l’on passe le débit à 0.06 L.min^{-1} , la concentration au voisinage de la membrane (sur les 450 premiers microns d’épaisseur) continue d’augmenter pour atteindre 5 vol% (8 wt%) à la fin de la filtration. Au fur et à mesure du temps de filtration, la valeur de la concentration retrouve la concentration initiale de plus en plus loin au-dessus de la membrane (550 μm au-dessus de la membrane à $t = 12$ minutes, 800 μm pour $t = 116$ minutes).

Ceci met en évidence la formation d’une couche concentrée à la surface de la membrane au cours du temps de filtration. Il est important de remarquer que l’épaisseur de cette couche se stabilise à la fin de la filtration : la concentration initiale est retrouvée à la même distance au-dessus de la membrane pour les instants $t = 99$ et 116 minutes.

En comparant aux flux de perméation, l’augmentation de la concentration et de l’épaisseur de la couche provoquent la chute du flux de perméation. Sous cette PTM, le flux passe de $11 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à $7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Il est intéressant de noter que l’épaisseur de la couche se stabilise à 800 μm au bout de 99 min, pour le temps suivant c’est uniquement la concentration qui augmente. La concentration passe de 4vol% à 5vol%. Il y a donc un effet de l’écoulement sur la croissance de cette couche. Ce phénomène est identique et plus marqué pour la suspension de Laponite.

2.2.2 Suspension de Laponite avec tspp: Lap1-tspp6

Les **Figure 5. 12 a)** et **b)** présentent les profils de concentration obtenus lors des étapes de filtration des expériences selon le protocole ESRF.

La suspension de Laponite à 1% avec 6% de tspp montre au début de l'étape 1 de filtration, pour un débit de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, une augmentation de la fraction volumique à partir de 29 minutes de filtration (**Figure 5. 12 a)**) à la différence de la suspension de NCC investiguée pour laquelle aucune augmentation de concentration n'a pu être mesurée pour un tel débit, ce qui ne nous permet pas d'affirmer qu'aucune couche ne se forme. Il est à noter que le flux de perméation commence à montrer une stabilisation pour le même temps de filtration lors de cette étape (**Figure 2. 26**). La fraction volumique atteint une valeur d'environ 1.3 vol%, et continue d'augmenter pour des temps de filtration croissants, jusqu'à atteindre une stabilisation à 66 minutes, et une valeur d'environ 1.6 vol% à 83 minutes de filtration.

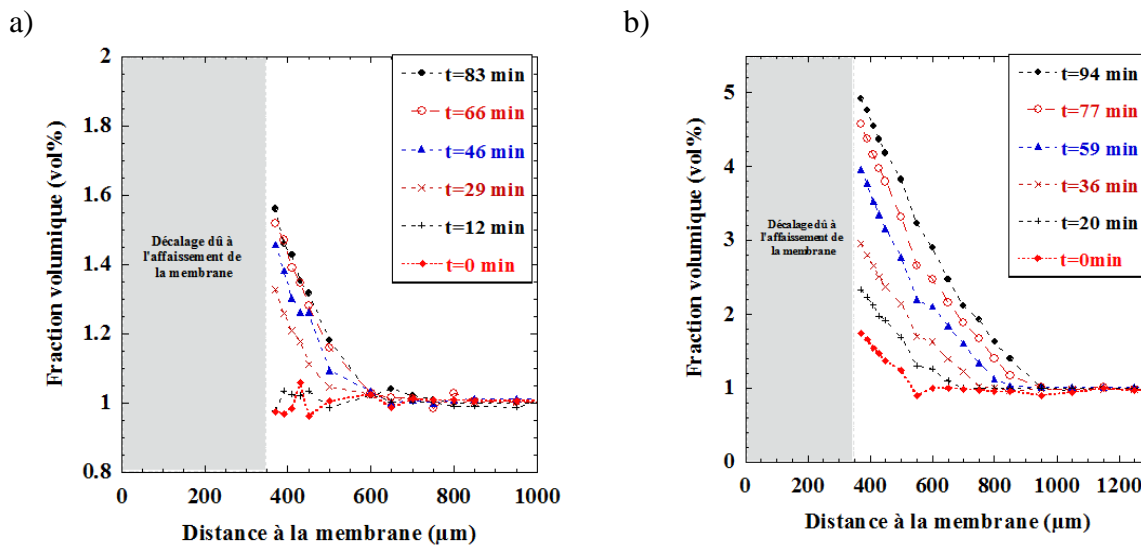


Figure 5. 12 : Evolution des profils de concentration obtenus par SAXS au cours du temps lors du procédé de filtration d'une suspension de Laponite. Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, $PTM = 1.1$ bar, a) étape 1 $Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et b) étape 2 $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La distance sur laquelle la concentration augmente est sensiblement constante pendant toute la première étape de filtration, et montre une couche qui se concentre sur environ 600 μm de distance au-dessus de la membrane. Ces résultats laissent penser que la valeur du débit tangentiel appliqué est trop élevée pour permettre à la couche de continuer à se concentrer et s'épaissir.

La **Figure 5. 12 b)** montre la variation de la fraction volumique à des temps de filtration pour l'étape 2 de filtration pour un débit de 0.06 L.min^{-1} . Au voisinage de $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane, la valeur la fraction volumique augmente pour des temps de filtration, et passe de $1.6 \text{ vol}\%$ au début de l'étape de filtration à environ $5 \text{ vol}\%$ à 94 minutes de filtration, ce qui représente environ cinq fois la valeur de la fraction volumique initiale. A la fin de l'étape de filtration, la valeur de fraction volumique initiale est retrouvée à environ $950 \mu\text{m}$ de distance au-dessus de la membrane, ceci représente l'épaisseur de la couche concentrée formée lors de la filtration de cette suspension.

La comparaison des valeurs de concentration massique et de fraction volumique obtenues pour la filtration de la suspension de NCC (**Figure 5. 11 a) et b)**) et de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) (**Figure 5. 12 a) et b)**), nous informe que le comportement rhéologique du fluide filtré joue un rôle important sur le mécanisme de formation de la couche. En effet, la première suspension ne montre aucune augmentation de concentration pour un débit de 0.3 L.min^{-1} , alors que la suspension Lap1-tspp6 commence à se concentrer pour un tel débit. Ceci peut s'expliquer par le fait que la suspension Lap1-tspp6 présente un comportement de type rhéo-fluidifiant dès la valeur de $1 \text{ vol}\%$, et passe à un comportement de type fluide à seuil à partir de $2 \text{ vol}\%$ (**chapitre 4**), alors que la suspension de NCC pour des fractions volumiques équivalentes à un comportement de type Newtonien et ne commence à atteindre un comportement de fluide à seuil qu'à partir d'une fraction volumique de l'ordre de $6.25 \text{ vol}\%$ ($10 \text{ wt}\%$) (**chapitre 4**).

La **Figure 5. 13** illustre l'explication précédente en montrant sur le même graphe les fractions volumiques obtenues lorsque la stabilisation des profils est atteinte au cours des étapes de filtration correspondantes au débit de 0.06 L.min^{-1} pour les suspensions de Lap1-tspp6 et NCC.

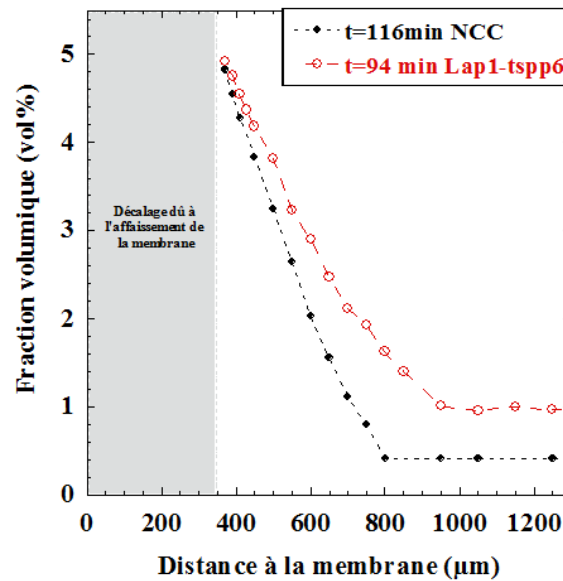


Figure 5.13 : Comparaison des fractions volumique atteinte pour une suspension de NCC et une suspension de Lap1-tspp6 lors des expériences ESRF, lorsque la stabilisation est atteinte. $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$ (étape 2 pour Lap1-tspp6, étape 6 pour NCC), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.3 Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0

Pour la première étape de filtration de la suspension de Laponite sans tspp (Lap1-tspp0), un débit de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est assez élevé pour permettre à la suspension de se concentrer à $350 \mu\text{m}$ de la surface de la membrane (**Figure 5.14 a**). Après 17 minutes de filtration, la fraction volumique passe de $1 \text{ vol}\%$ (valeur initiale) à environ $1.3 \text{ vol}\%$. A la fin de l'étape de filtration, après 50 minutes, la fraction volumique atteint une valeur de 1.6% à $350 \mu\text{m}$, et l'épaisseur de la couche concentrée formée est de $600 \mu\text{m}$. Il est à noter que seulement 50 minutes de filtration suffisent pour trouver ces valeurs de fractions volumiques et cette épaisseur de couche qui sont les mêmes que celles obtenues pour 83 minutes de filtration d'une suspension de Laponite avec tspp (**Figure 5.12 a**).

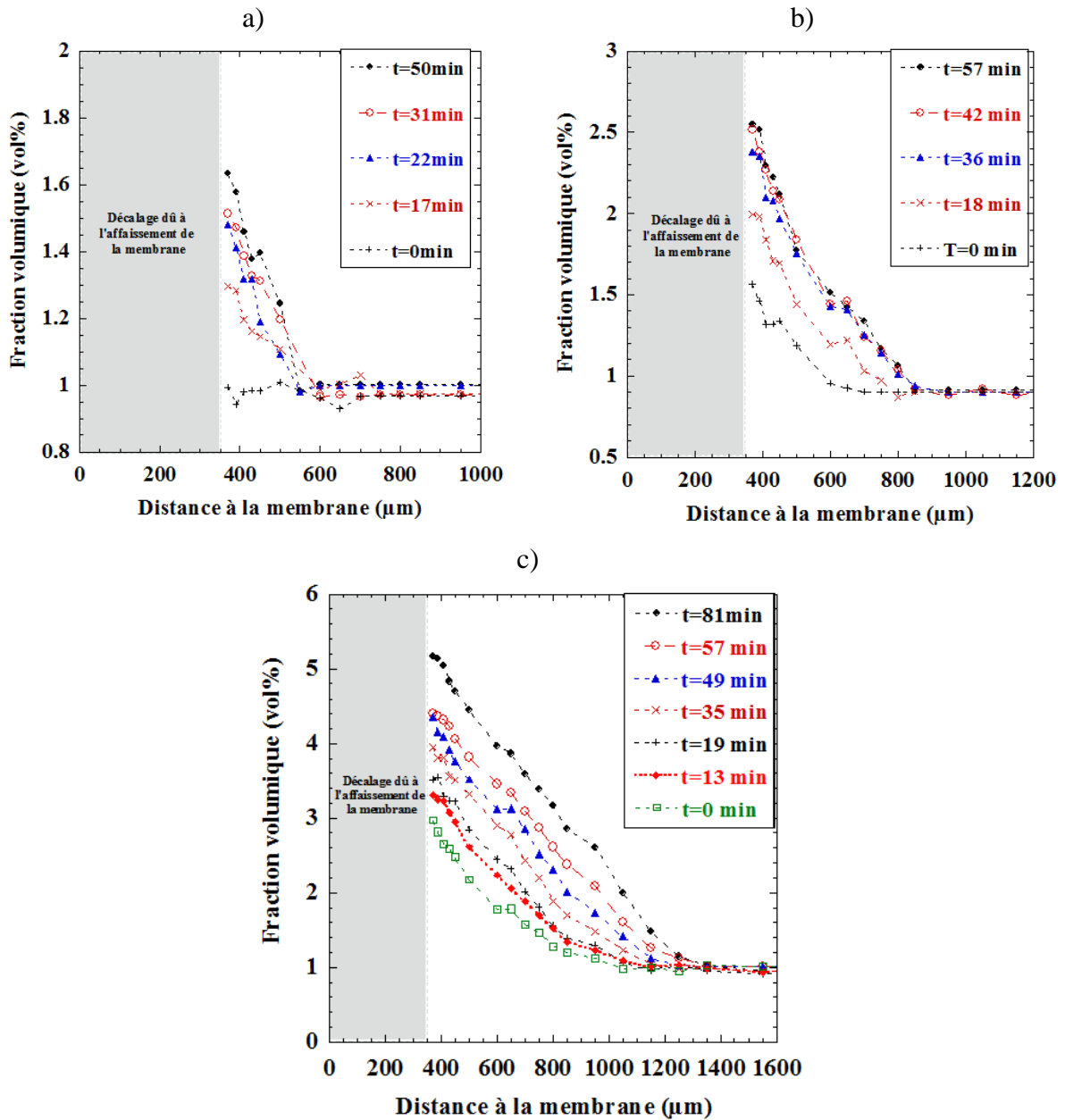


Figure 5. 14 : Evolution des profils de concentration obtenus par SAXS au cours du temps lors du procédé de filtration d'une suspension de Laponite sans tspp. Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, PTM = 1.1 bar, a) étape 1 $Q = 0.3 \text{ L.min}^{-1}$, b) étape 2 $Q = 0.2 \text{ L.min}^{-1}$ et c) étape 3 $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Lors du passage à l'étape 2 de filtration (**Figure 5. 14 b**)), de la même façon que précédemment, la valeur de la fraction volumique continue d'augmenter jusqu'à atteindre une stabilisation à 42 minutes de filtration. La fraction volumique est d'environ 2.5 % à 350 μm de la membrane, et rejoint la valeur initiale à environ 850 μm de distance, à la fin de la filtration.

Le débit tangentiel est ensuite diminué pour passer à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, étape 3 de filtration (**Figure 5. 14 c**). Au voisinage de $350 \mu\text{m}$ de distance au-dessus de la membrane, la fraction volumique atteint environ 5 %, et retrouve la fraction volumique initiale à $1300 \mu\text{m}$ de distance au-dessus de la membrane après 81 minutes de filtration. Il est à noter qu'entre les deux derniers points de mesure à 57 et 81 minutes, la valeur de la fraction volumique augmente considérablement à $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane, ce qui laisse penser que la stabilisation n'est pas encore atteinte en terme de concentration dans la couche. En revanche à partir de 49 minutes de filtration, la distance à partir de laquelle la fraction volumique initiale est retrouvée n'évolue plus et reste d'environ $1300 \mu\text{m}$ jusqu'à la fin de la filtration. Il s'agit donc au-delà de 49 minutes d'une consolidation de la structure à l'intérieur d'une couche stable en épaisseur.

2.2.4 Liens entre comportement rhéologique et croissance des couches de polarisation de concentration

En raison des comportements rhéologiques différents, les couches de polarisation de concentration formées au cours des procédés de filtration présentent des épaisseurs et des niveaux de fractions volumiques différents. Pour une distance à la paroi de $350 \mu\text{m}$, suivant les systèmes, ces niveaux de fractions volumiques n'atteignent pas les mêmes valeurs.

Pour les suspensions de Laponite, au bout de 94 minutes de filtration pour la suspension Lap1-tspp6, et de 81 minutes pour la suspension Lap1-tspp0, la fraction volumique atteinte au voisinage de $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane est sensiblement la même, mais l'épaisseur de la couche sans tspp est de $1300 \mu\text{m}$ alors qu'elle n'est que de $850 \mu\text{m}$ avec tspp. Ceci met en évidence l'impact de l'ajout de peptisant à la suspension et le changement du comportement rhéologique qui s'en suit. En effet, la suspension de Laponite sans tspp présente un comportement de type fluide à seuil depuis la valeur de 1%, alors que la suspension avec tspp, Lap1-tspp6, présente un comportement rhéo-fluidifiant pour cette valeur (**chapitre 4**). Comme expliqué précédemment, le peptisant rend les particules plus répulsives entre elles, et forment donc des réseaux de particules moins solides, et certainement moins connectés. Les conséquences de ce changement de comportement rhéologique sur la structuration près de la membrane sont, logiquement, une couche de concentration plus épaisse et plus dense pour la suspension sans tspp, aux même temps de filtration.

Pour les suspensions de NCC à des temps équivalents de filtration (99 minutes) des suspensions de Laponite et pour le même débit tangentiel $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, la fraction volumique atteinte à $350 \mu\text{m}$ de la membrane est d'environ 4 vol% (6.3 wt%). L'épaisseur de cette couche est de $800 \mu\text{m}$ équivalente à celle de la suspension de Laponite avec tspp. A cette

fraction volumique de 4 vol% le comportement des NCC est celui d'un fluide rhéo-fluidifiant sans seuil d'écoulement alors que celui des suspensions de Laponite avec tspp est celui d'un fluide à seuil. La cohésion interne et les contraintes au sein de ces deux types de couches de polarisations construites dans les mêmes conditions de filtration, sont donc certainement très différentes. Il en est certainement de même pour les conditions de pression osmotique au sein de ces deux types de structures dans ces couches.

Ces informations seront à rapprocher des mesures de profils de vitesse et des calculs de contraintes déduites dans la suite de ce chapitre, afin de pouvoir apporter des éléments d'explication de la construction et de la stabilité de ces couches de polarisation de concentration, notamment lors de la phase de relaxation du dépôt obtenue suite à un arrêt de la pression transmembranaire comme étudié plus loin.

2.3 Effet de la filtration sur l'organisation structurale et l'orientation des particules dans les couches de polarisation de concentration

Un autre paramètre important de la structuration des couches de polarisation est l'organisation des particules au sein de ces couches, notamment l'orientation des particules au sein de ces couches. La nature anisotrope des particules colloïdales étudiées et notamment le rapport d'aspect élevé de ces colloïdes, joue certainement un rôle dans cette organisation. Le rapport d'aspect des particules de NCC et de Laponite est d'environ 30 pour chacun de ces systèmes (Laponite (30/1) et NCC (150/4)).

L'orientation de ces particules à rapport d'aspect élevé dans le canal de filtration peut être induite par l'écoulement de cisaillement généré par le débit tangentiel, mais aussi par les conditions aux limites imposées par la présence de la surface plane de la membrane et de la pression transmembranaire. Sous l'effet simultané de la pression et de la vitesse d'écoulement, des forces sont exercées sur les faces des particules et peuvent les amener à se positionner parallèlement à la paroi de la membrane. La variation de la vitesse au voisinage de la paroi membranaire, c'est-à-dire le gradient de vitesse, est aussi un paramètre à prendre en compte sur cette organisation, d'autant qu'il évolue certainement au cours du temps de filtration au fur et à mesure que les particules se concentrent engendrant un changement de leur comportement rhéologique. C'est donc un couplage complexe entre les conditions d'écoulements imposées par la filtration (gradient de vitesse et pression), le rapport d'aspect des particules, et le changement de comportement rhéologique correspondant à l'augmentation de concentration des suspensions, qui va gouverner l'organisation et l'orientation des particules au sein des couches de polarisation.

2.3.1 Suspensions de NCC

Sur la **Figure 5. 15 a)** les spectres de diffusion en fonction de la distance à la membrane et du temps de filtration sont présentés afin d'évaluer le niveau d'orientation atteints dans les couches de polarisation. Lors de l'étape 5 de filtration, bien que la concentration des particules de NCC augmente au cours du temps de filtration, les spectres de diffusions associés ne montrent aucune orientation induite par la filtration. En effet, les spectres montrent une isotropie sur toutes les distances investiguées et pour toute l'étape de filtration. Ceci est certainement dû au fait que nous n'avons accès qu'à la structure des couches à distances supérieures à 350 μm de la membrane, il est probable qu'à plus faibles distances une organisation soit déjà mise en place, comme nous allons le voir lors de l'étape 6.

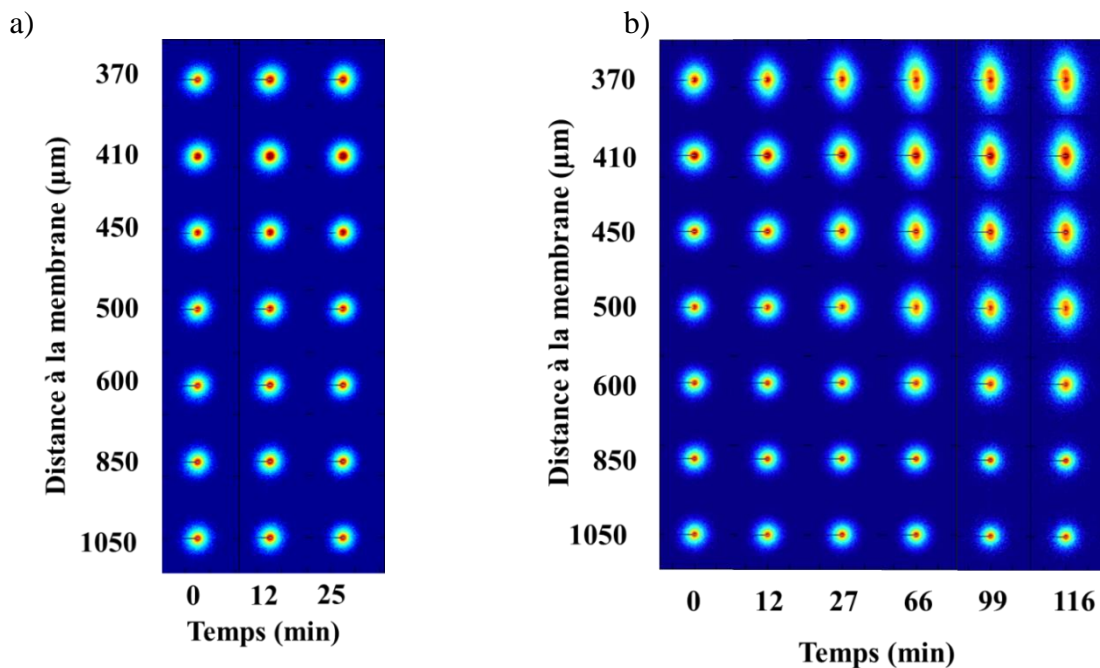


Figure 5. 15: Spectres de diffusions d'une suspension de NCC lors du procédé d'ultrafiltration en fonction du temps et de la distance au-dessus de la membrane, avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, a) lors de l'étape 5, $Q = 0.1 \text{ L.min}^{-1}$, b) étape 6, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, $T = 25 \text{ °C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

En effet, dès le passage à l'étape 6 de filtration (**Figure 5. 15 b)**), les particules de NCC sont de plus en plus orientées près de la membrane, en accord avec l'augmentation de la concentration à l'intérieur de la couche concentrée formée lors du procédé. Au début de la filtration, une faible anisotropie est détectée à une distance de 370 μm , puis lorsque le temps de filtration augmente, les spectres montrent une orientation de plus en plus marquée et de

plus en plus loin au-dessus de la membrane, jusqu'à environ 500 μm au-dessus de la membrane à 116 min de filtration.

Cette distance correspond à une partie de la couche concentrée dans le plus proche voisinage de la membrane, mais dans la seconde partie de la couche concentrée de 600 μm à 800 μm il ne subsiste plus d'orientation marquée des particules (**Figure 5. 16**). Ceci met en évidence la corrélation qu'il existe entre confinement géométrique des particules près de la paroi, niveau de concentration et force de cisaillement

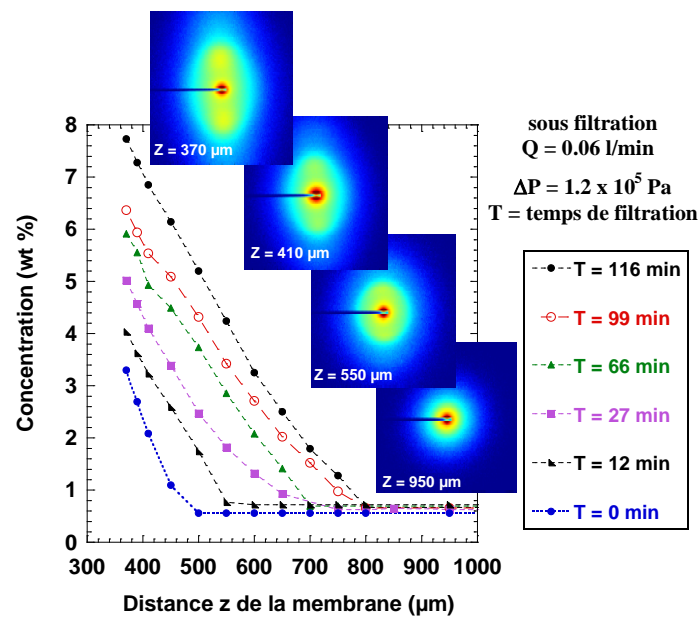


Figure 5. 16 : Profils de concentration et spectres de diffusions à $t = 116$ min, obtenus lors de l'ultrafiltration tangentielle d'une suspension de NCC, $C_{\text{NCC}} = 0.7$ wt%, $Q = 0.06$ L.min⁻¹. $T = 25^\circ\text{C}$, PTM = 1.1 bar.

Lorsque la concentration rejoint la concentration initiale de la suspension filtrée à des distances plus éloignées de la membrane pour laquelle les vitesses de cisaillement sont plus élevées, les particules adoptent une configuration isotrope certainement due à leur rotation sur elles-mêmes, induite par le cisaillement local, comme le montre la **Figure 5. 16**.

2.3.2 Suspensions de Laponite : Lap1-tspp6

Sur la **Figure 5. 17 a)** et **b)** les spectres de diffusion en fonction de la distance à la membrane et au cours du temps de filtration sont présentés pour les suspensions de Laponite avec tspp lors des deux étapes de filtration exécutées.

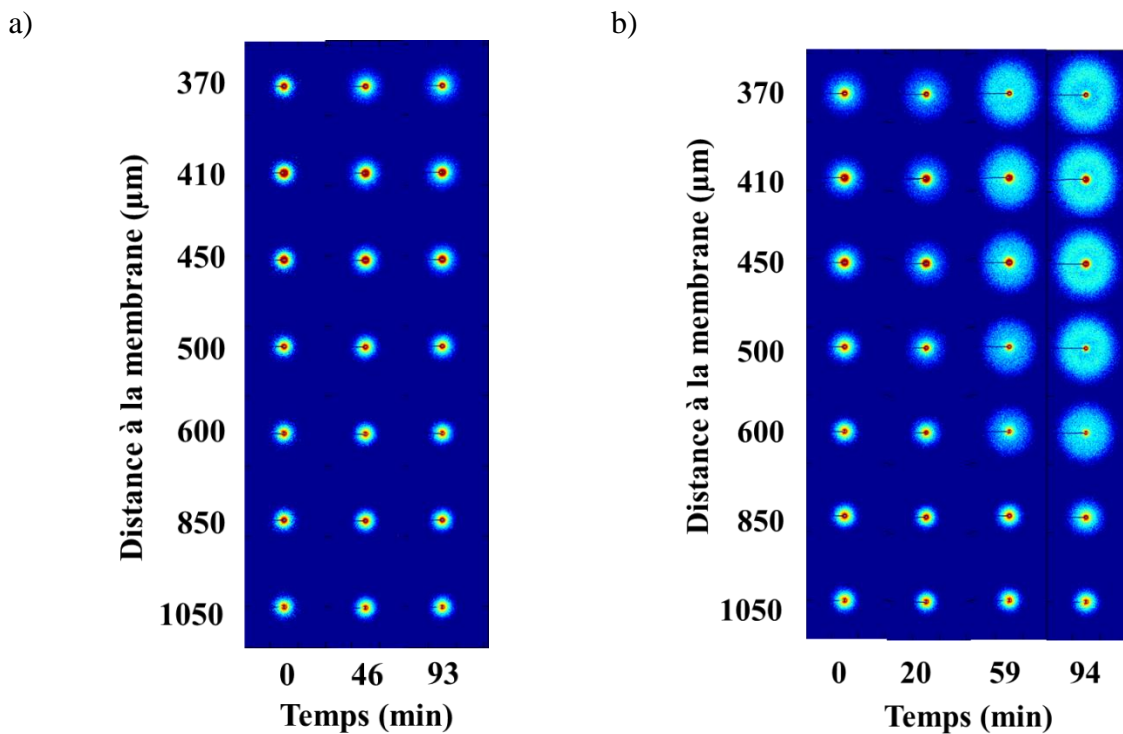


Figure 5. 17 : Spectres de diffusions obtenus lors de l’ultrafiltration tangentielle d’une suspension Lap1-tspp6, a) lors de l’étape 1, $Q=0.3 \text{ L.min}^{-1}$, b) lors de l’étape 2, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$, $t_p = 12 \text{ jours}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Pour l’étape 1 de filtration, les spectres sont isotropes, depuis $370 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane jusqu’à $1050 \mu\text{m}$, et ce pour tous les temps de filtration (**Figure 5. 17 a**). Aucune orientation des particules n’est donc induite par la filtration pour un débit de 0.3 L.min^{-1} . Comme expliqué précédemment, il n’est pas exclu qu’une orientation existe à plus faible distance, mais nous n’y avons pas eu accès à cause de l’affaissement de la membrane.

Lors du passage à l’étape 2 de filtration, pour un débit de 0.06 L.min^{-1} , les spectres de diffusion sont isotropes pendant les 20 minutes de filtration qui suivent, sur toute la gamme de distances mesurées (**Figure 5. 17 b**). En revanche, à partir de 59 minutes les spectres ne sont plus de forme circulaire, mais de forme ovale, caractéristique d’une anisotropie qui traduit une orientation préférentielle des particules dans le sens de l’écoulement sous l’effet du procédé de filtration. Cette orientation s’arrête à $600 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface de la membrane à 59 minutes de filtration, et à $850 \mu\text{m}$ à 94 minutes de filtration.

2.3.3 Suspension de Laponite : Lap1-tspp0

Les **Figure 5. 18 a), b) et c)** présentent les spectres de diffusion obtenus lors des étapes de filtration 1, 2 et 3 d'une suspension de Laponite sans tspp selon le protocole ESRF.

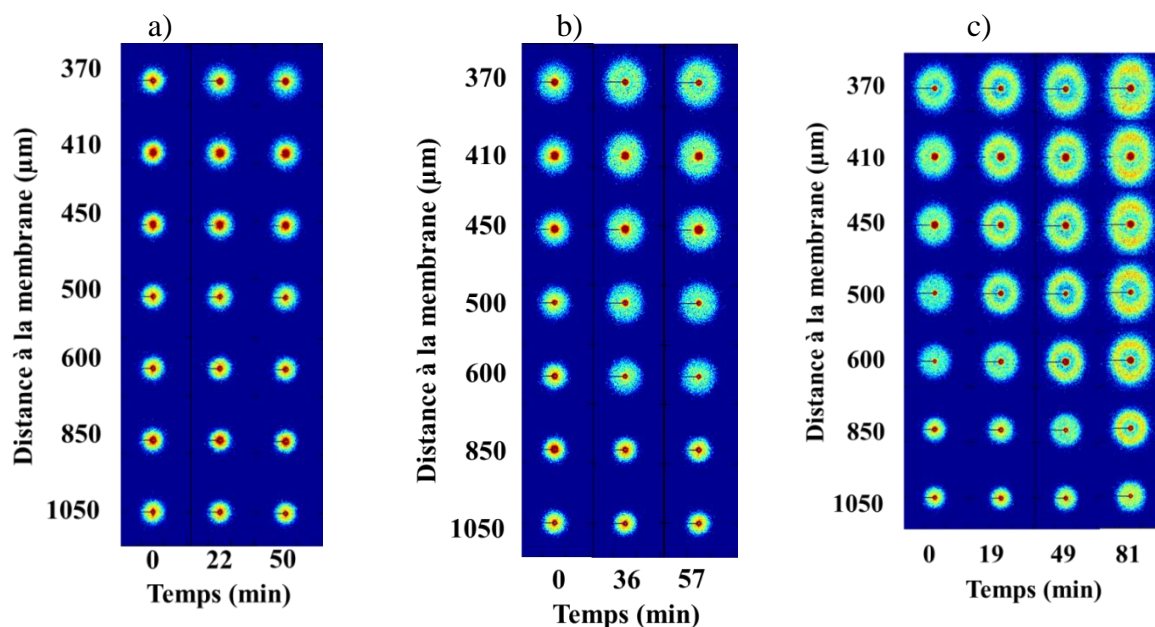


Figure 5. 18 : Spectres de diffusions obtenus lors de l'ultrafiltration tangentielle d'une suspension Lap1-tspp0, a) lors de l'étape 1, $Q = 0.3 \text{ L.min}^{-1}$, b) lors de l'étape 2, $Q = 0.2 \text{ L.min}^{-1}$, c) lors de l'étape 3, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$, $t_p = 12 \text{ jours}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Concernant la suspension de Laponite sans tspp, la première étape de filtration pour un débit de 0.3 L.min^{-1} ne montre aucune orientation, bien que la fraction volumique augmente. Les spectres présentent tous une isotropie sur toute la gamme de distances investiguées (**Figure 5. 18 a)**). Une certaine similarité est à observer entre la suspension de Laponite sans tspp (Lap1-tspp0) et avec tspp (Lap1-tspp6) : pour cette première étape de filtration, elles présentent toutes les deux des spectres isotropes, traduisant le fait que les particules ne sont pas orientées, même dans la couche de concentration qui se forme au voisinage de $370 \mu\text{m}$ et plus au-dessus de la membrane. Il est possible que les particules soient orientées à des distances plus rapprochées de la membrane, mais nous ne sommes pas en mesure de le caractériser.

Lors de l'étape 2 de filtration, avec un débit tangentiel de 0.02 L.min^{-1} , les spectres de diffusions obtenus commencent à montrer une anisotropie à partir de 36 minutes de filtration, pour une distance de 370 à $500 \mu\text{m}$ de la membrane (**Figure 5. 18 b)**). A la fin de cette étape, le niveau d'anisotropie n'a sensiblement pas évolué et les spectres de diffusion présentés sont approximativement les mêmes que ceux obtenus pour 36 minutes de filtration.

Lorsque le débit est diminué à 0.06 Lmin^{-1} , l'anisotropie des spectres est de plus en plus marquée au voisinage de $370 \mu\text{m}$ de la membrane, pour des temps de filtration croissants, et pour des distances de plus en plus élevées (**Figure 5. 18 c**). A la fin de cette étape de filtration, les spectres acquièrent une anisotropie jusqu'à $850 \mu\text{m}$ de distance, qui commence à s'estomper à $1050 \mu\text{m}$, pour une couche de concentration formée lors de cette étape de $1300 \mu\text{m}$ d'épaisseur (**Figure 5. 14 c**).

Les particules ne sont donc pas orientées dans toute la couche de concentration, les particules près de la membrane s'orientent de plus en plus pour des temps de filtration croissants, et des débits décroissants, alors qu'à la fin de cette étape, il reste une zone d'environ $250 \mu\text{m}$ située au sommet de la couche de concentration, où les particules ne sont pas orientées.

2.4 Effet de la relaxation de la pression transmembranaire sur la concentration, l'organisation structurale et l'orientation des particules

Afin de caractériser la cohésion des couches de polarisation de concentration, et leur éventuelle réversibilité, il a été effectué un suivi de la relaxation de la structure suite à un arrêt de la pression. Pour les différentes suspensions étudiées, à la fin de la dernière étape de filtration au débit de 0.06 L.min^{-1} , lorsqu'un dépôt concentré à l'équilibre a été atteint, le débit tangentiel a été arrêté et la pression transmembranaire relâchée. Pour deux des suspensions d'intérêt, la phase de relaxation a été étudiée au cours du temps suite aux expériences de filtration proprement dites.

2.4.1 Suspension de NCC

La **Figure 5. 19 a**) montre que les particules de NCC diffusent depuis les couches concentrées supérieures vers la suspension au-dessus de la membrane. En effet, les courbes de concentration en fonction de z montrent des évolutions temporelles correspondant à des changements d'organisation et d'orientation à l'intérieur des couches concentrées comme mis en évidence sur les spectres de diffusion. Il est à noter comme expliqué au chapitre 2, que lors de l'arrêt de la pression, un saut vers le haut de la membrane fait apparaître devant le faisceau de rayon X les couches les plus concentrées non visibles lors de la filtration à cause de l'affaissement de la membrane sous pression. Ce saut est nettement mis en évidence par les profils tracés en kratky plot (**Figure 5. 19 c**).

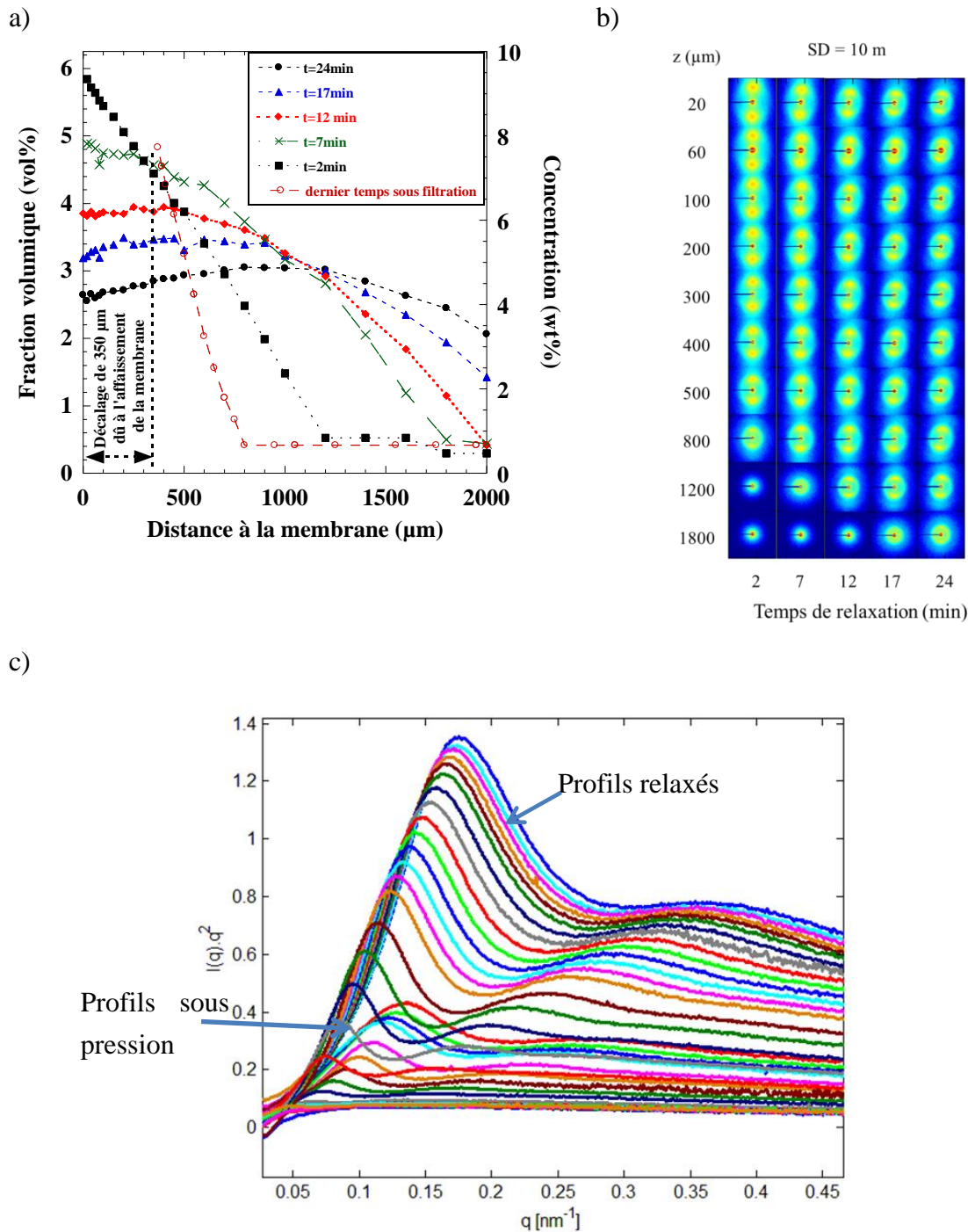


Figure 5. 19 : a) Profil de concentration et b) spectres de diffusion associés, et c) représentation en kratky plot des profils et structures mesurés lors de la phase de relaxation d'une suspension de NCC à la suite de l'étape 6 de filtration. $Q = 0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 0 \text{ bar}$

Si on prolonge le profil de concentration lors de la filtration à $t = 116 \text{ min}$ de la **Figure 5. 11 b)**, décalé de $350 \text{ } \mu\text{m}$, à cause de l'affaissement de la membrane, vers l'axe des ordonnées au contact de la membrane, une concentration à la membrane de l'ordre de $9.37 \text{ vol}\%$ ($15 \text{ wt}\%$) est atteinte. Cette concentration correspond au domaine pour lequel un seuil

de contrainte est atteint, ce qui met en évidence la présence d'un gel de NCC à la surface de la membrane sur une distance d'environ 100 μm .

Il est intéressant de remarquer que les spectres de diffusion au temps 2 minutes de relaxation sont orientés sur des distances à la membrane allant de 20 à 800 μm , ce qui met en évidence une structuration des couches de polarisation avec une orientation marquée sur un domaine étendu selon la distance à la membrane pour ces conditions de filtration (**Figure 5. 19 b**). Au cours de la relaxation, la valeur de la concentration au voisinage de la membrane diminue sur ces distances, pour se répartir plus loin au-dessus de la membrane, et ce de plus en plus pour des temps de relaxation croissants.

En parallèle les spectres de diffusion montrent une l'anisotropie qui se déplace elle aussi vers des distances à la membrane de plus en plus élevées pour atteindre une orientation jusqu'à des distances de 1200 μm (**Figure 5. 19 b**). Il semble qu'un phénomène de diffusion des particules au sein même de la couche concentrée se mette en place afin d'équilibrer les concentrations depuis les niveaux de concentrations élevées près de la membrane vers les niveaux de concentration plus dilués aux grandes distances, ce qui conduit à un profil de concentration presque plat avec une concentration moyenne de 2.5 vol% (4 wt%) au bout de 24 minutes de relaxation.

2.4.2 Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6

La **Figure 5. 20 a), b) et c)** présente les valeurs de fraction volumique durant la phase de relaxation de la suspension de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) à la suite de la dernière étape de filtration. Il est à noter que pour des temps de relaxation croissants, le comportement de la fraction volumique est similaire à celui de la concentration lors de la phase de relaxation de la suspension de NCC présenté en **Figure 5. 19 a), b) et c)**. La valeur de la fraction volumique diminue au voisinage de la membrane mais augmente, en compensation, à des distances plus éloignées de la membrane. Le même phénomène de diffusion de la concentration vers les couches à distance croissante de la membrane est ainsi observé. On remarque aussi une diminution de l'orientation des spectres de diffusion au cours du temps de relaxation qui conduit à une organisation complètement isotrope des couches au bout de 30 minutes de relaxation.

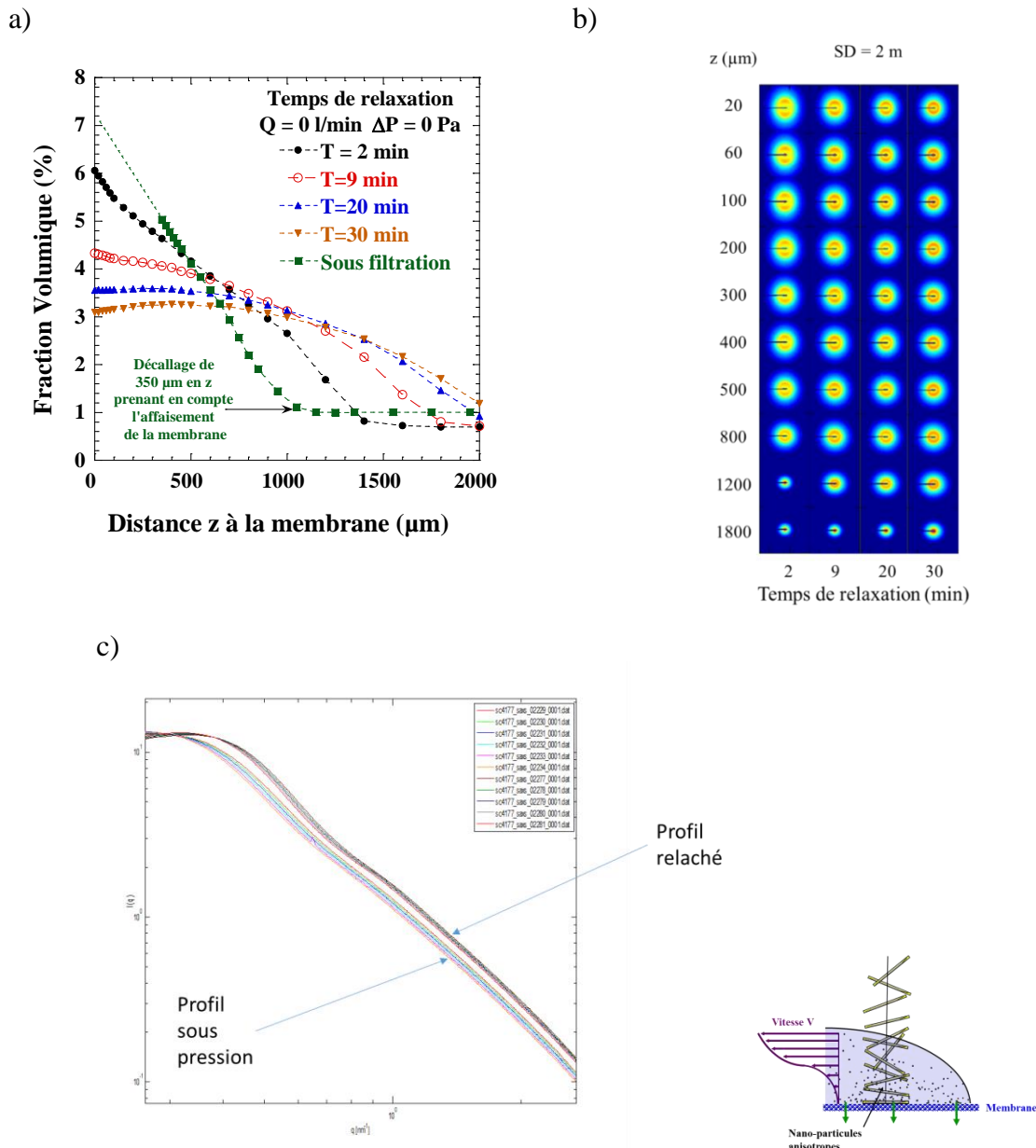


Figure 5. 20 : a) Profil de concentration et b) spectres de diffusion associés, et c) intensité diffusée $I(q)$ des profils et structures mesurés lors de la phase de relaxation d'une suspension de Laponite Lap1-tspp6 à la suite de l'étape 2 de filtration. $Q = 0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 0 \text{ bar}$.

L'hypothèse que les profils de fraction volumique tendent vers un équilibre pour un temps de relaxation croissant peut être faite, mais en raison d'un temps limité disponible à l'ESRF, il est difficile de conclure.

Il serait intéressant de répéter ce type d'expériences afin de pouvoir analyser les mécanismes physiques impliqués lors de cette relaxation. Quel serait le moteur de ce ré-équilibre des concentrations ? Quel est le rôle de la pression osmotique et des répulsions

électrostatiques entre les particules dans ce phénomène ? Ce sont des questions intéressantes qui permettraient d'éclairer les mécanismes sous-jacents au phénomène de polarisation de concentration.

3. Etude des champs de vitesse par micro-PIV

Dans cette partie, les champs de vitesse obtenus lors d'expériences PIV faites dans les mêmes conditions que les expériences de l'ESRF seront présentés pour les trois suspensions d'intérêt. L'influence du débit sera analysée, ainsi que le mécanisme de formation des couches concentrées au cours du temps pour un débit tangentiel fixé.

Les deux photographies ci-dessous (**Figure 5. 21 a) et b)**) montrent, à des temps de filtration différents, des images de l'écoulement lors de l'ultrafiltration à $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$ d'une suspension de NCC à 0.7 wt%.

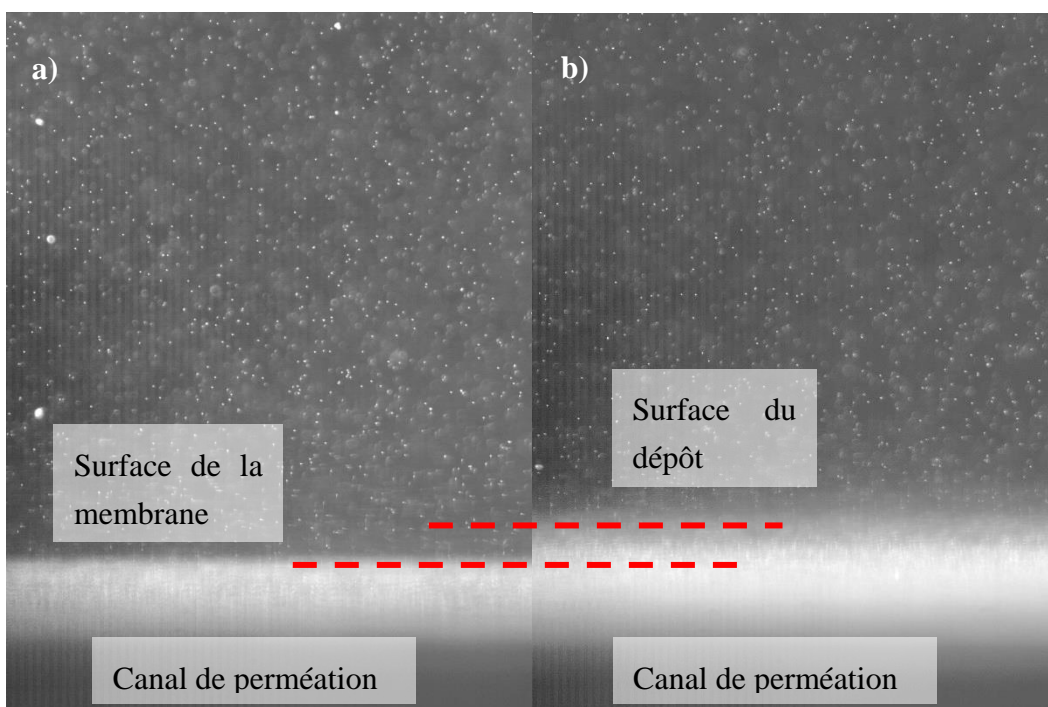


Figure 5. 21 : Images obtenues lors de l'ultrafiltration de la suspension de NCC avec le dispositif optique de l'expérience, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, étape 6, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$, a) à $t = 6 \text{ min}$ et b) à $t = 156 \text{ min}$.

Les **Figure 5. 21 a)** et **b)** montrent la formation d'une couche concentrée lors du procédé de filtration, mettant en évidence l'augmentation de son épaisseur au cours du temps (traits en pointillé rouge)

3.1 Etude des profils de vitesse en régime permanent selon le protocole suivi à l'ESRF: influence du débit

Dans cette partie, les résultats de PIV correspondants aux expériences réalisées lors du SAXS sont présentés. Afin de faire correspondre les conditions géométriques des mesures de SAXS et de PIV, un décalage de 350 μm sera appliqué aux profils de vitesse qui ont été réalisés sous filtration sans le support de la membrane, présenté dans le **chapitre 3**. Le champ de vitesse commencera donc dès 350 μm de distance au-dessus de la membrane. Dans le cas contraire, si le support de la membrane a été intégré à la filtration, les profils de vitesse ayant bénéficié de cet ajustement montreront le champ hydrodynamique dès le contact de la surface membranaire, c'est-à-dire à 0 μm .

Afin de comparer uniquement les propriétés de filtration à l'équilibre des différents systèmes, dans ce paragraphe uniquement les profils de vitesse mesurés à l'équilibre seront présentés, c'est-à-dire lorsqu'un flux de perméation équilibré est atteint, ce qui correspond à un champ de vitesse stationnaire. Dans la partie suivante, nous étudierons plus en détail les régimes transitoires.

3.1.1 Suspension de NCC

Le même protocole d'expérience que celui utilisé lors des expériences de SAXS à l'ESRF a été appliqué en PIV *in-situ* pour visualiser le profil de vitesse en régime permanent pour les différents débits appliqués. La **Figure 5. 22 a)** et **b)** montre respectivement les profils de vitesse obtenus à la fin de chaque étape de filtration et les flux de perméation correspondants enregistrés simultanément.

Les étapes 1, 2 et 3 correspondent à des étapes de filtration sans pression, avec respectivement un débit imposé de 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 0.6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Etant donné que la pression transmembranaire n'est pas appliquée, l'affaissement de la membrane n'a pas lieu et les profils de vitesse prennent naissance à la surface de la membrane (0 μm) avec une vitesse nulle

	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5	Etape 6
Q (L.min ⁻¹)	1	0.6	0.3	0.3	0.1	0.06
PTM (bar)	0	0	0	1.1	1.1	1.1
Temps de mesure du profil (min)				25 min	36 min	167 min
J (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	-	-	-	~13	~10	~5

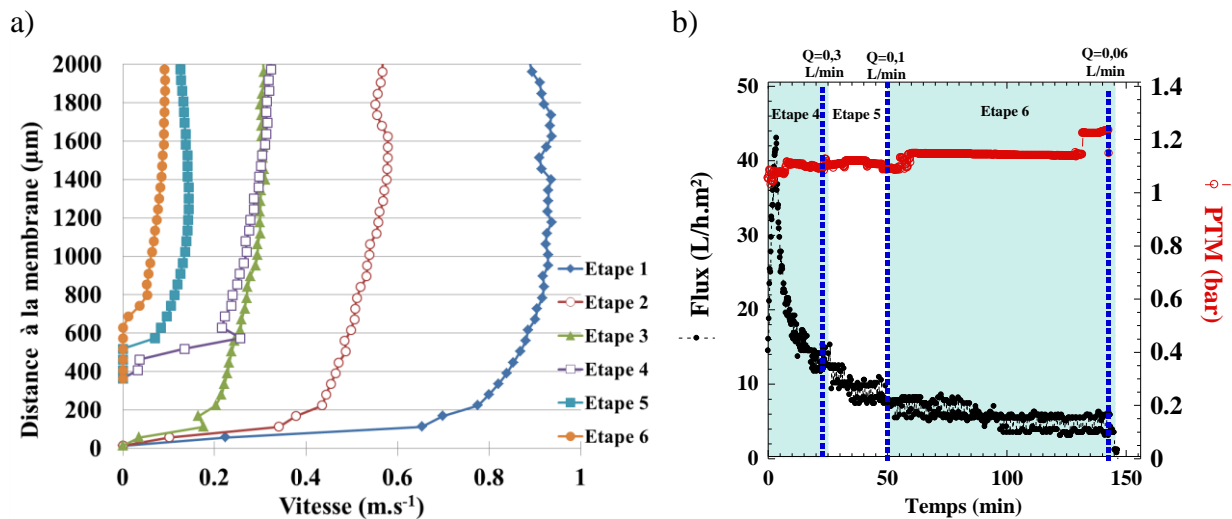


Figure 5. 22 : a) Profil de vitesse et b) flux de perméation au cours du temps de filtration effectuées dans les mêmes conditions que celles de l'ESRF, sans le support. $C_{NCC} = 0.7$ wt%, $T = 25$ °C.

A partir du début de l'étape 4, la pression transmembranaire de 1.2 bar est appliquée, le flux de perméation croit fortement au début sur les premières minutes. Il atteint un maximum d'environ $43 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, puis se réduit régulièrement pour atteindre un niveau de $12 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. De par l'application de la pression, comme expliqué au **chapitre 3**, un affaissement de la membrane d'environ $350 \mu\text{m}$ a lieu. Les premiers points de mesures de vitesse n'ont donc lieu qu'à une distance de $350 \mu\text{m}$. Il est intéressant de noter que dès la fin de l'étape 4 après 25 minutes d'application de la pression, une couche d'au moins $500 \mu\text{m}$ s'est formée, ce qui est mis en évidence à la fois par la réduction de la vitesse aux alentours de $500 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane et en accord avec le profil de concentration déduit du SAXS montré en **Figure 5. 11 a)** à $t = 25$ minutes.

Les profils de vitesse obtenus aux étapes 5 et 6 de filtration mettent en évidence l'impact du débit tangentiel sur la formation de la couche concentrée, et de ce fait sur les performances de filtration, le flux au perméat étant plus faible à 0.06 L.min^{-1} qu'à 0.1 L.min^{-1} . Un dépôt plus épais se forme lors de la dernière étape de filtration car la vitesse du fluide en

écoulement permet aux particules de NCC de s'accumuler, provoquant ainsi l'augmentation de la concentration au voisinage de la membrane (**Figure 5. 11**), entraînant un changement de comportement rhéologique au sein de la couche formée.

Ces observations concernant le lien entre la réduction du débit tangentiel et l'augmentation de l'épaisseur de la zone concentrée ne présentant aucun écoulement est en accord avec les résultats trouvés par Li *et al.*(1998).

Comme expliqué précédemment, les étapes de filtration 5 et 6 font l'objet d'une investigation plus approfondie car elles mettent en avant la formation de la couche de polarisation lors du procédé d'ultrafiltration tangentielle. Elles seront détaillées dans la suite de cette partie.

3.1.2 Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6

La **Figure 5. 23 a**) présente les profils de vitesse obtenus en régime permanent lors des différentes étapes de filtration de la suspension de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6), selon le protocole décrit dans le chapitre 2. **La Figure 5. 23 b**) présente les flux de perméation correspondants. Deux étapes de filtrations ont été effectuées consécutivement : une première étape de filtration avec un débit tangentiel $Q = 0.3 \text{ L.min}^{-1}$ avec une pression transmembranaire $PTM = 1.1 \text{ bar}$. Cette étape a duré 80 minutes, et a été suivie d'une seconde étape de filtration à un débit plus faible, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, avec la même pression transmembranaire.

	Etape 1	Etape 2
Q (L.min ⁻¹)	0.3	0.06
PTM (bar)	1.1	1.1
Temps de mesure du profil (min)	80	149
J (L.h ¹ .m ⁻²)	~7	~4

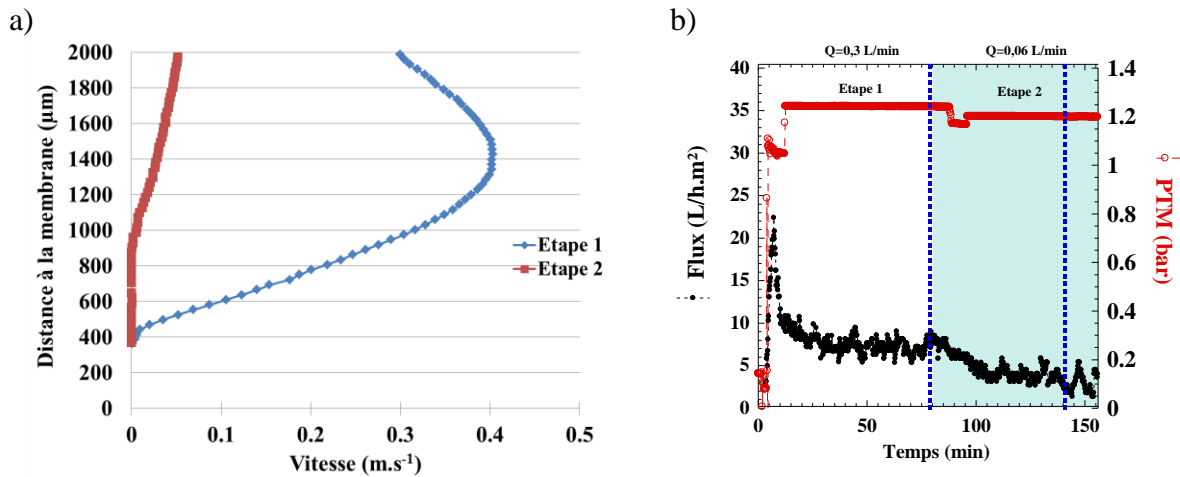


Figure 5. 23 : a) Profils de vitesse et b) flux de perméation au cours du temps de filtration correspondants pour les différentes étapes appliquées lors de l'expérience de filtration sous SAXS *in-situ* de la suspension de Laponite avec tspp Lap1-tspp6, sans le support, F2, tp = 12 jours, T = 25 °C.

A la fin de la première étape de filtration, un dépôt de faible épaisseur de l'ordre de 400 μm s'est formé, alors qu'à la fin de l'étape 2 un dépôt concentré plus épais de l'ordre 1000 μm est mesuré. Le flux de perméation obtenus pour l'étape 2 est plus faible que celui obtenu pour l'étape 1, en accord avec ces deux épaisseurs de dépôts.

3.1.3 Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0

La **Figure 5. 24 a)** présente à son tour les différents profils de vitesse obtenus en fonction de la distance à la membrane, lors du régime permanent pour les différentes étapes de filtration de la suspension Lap1-tspp0. A la différence de la Lap1-tspp6, une couche concentrée d'une épaisseur conséquente est déjà formée à la fin d l'étape 1 de filtration à 0.3 L.min⁻¹, bien que des valeurs de fraction volumique quasiment identiques soient atteintes (Figure 5. 12 et Figure 5. 14).

	Etape 1	Etape 2	Etape 3
Q (L.min ⁻¹)	0.3	0.2	0.06
PTM (bar)	1.1	1.1	1.1
Temps de mesure du profil de vitesse (min)	70	57	141
J (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	~5	~4	~2

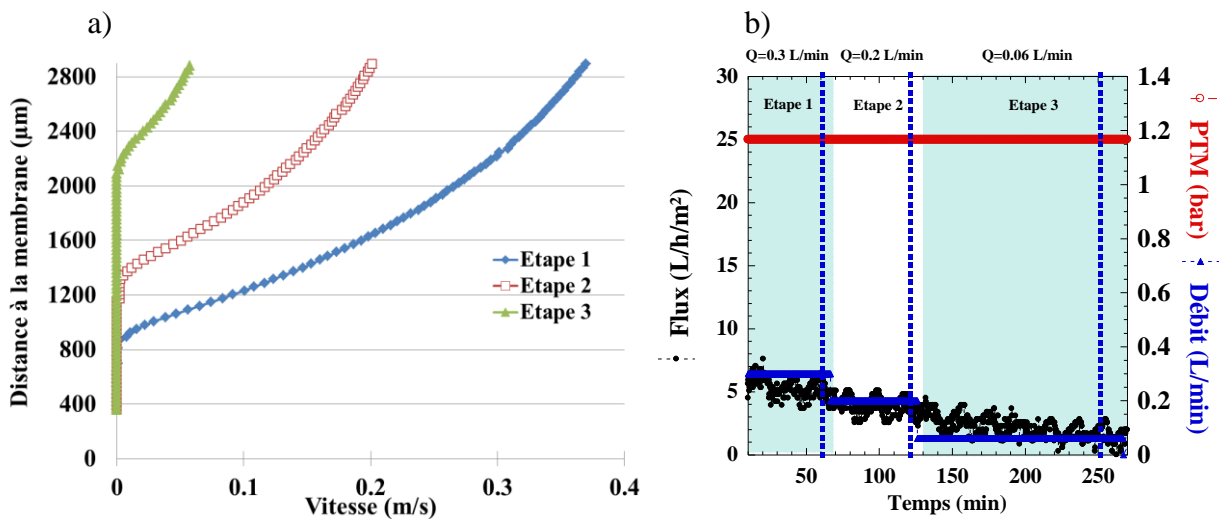


Figure 5. 24 : a) Profils de vitesse et b) flux de perméation au cours du temps de filtration correspondants pour les différentes étapes appliquées lors de l'expérience de filtration sous SAXS in-situ de la suspension de Laponite sans tspp, Lap1-tspp0, sans le support, F2, $t_p = 12$ jours, $T = 25$ °C

Le flux de perméation, présenté en **Figure 5. 24 b)**, correspondant à cette étape est également plus faible que celui obtenu pour la filtration de Lap1-tspp6 dans les mêmes conditions de filtration, même pour un débit élevé en raison de l'absence de tspp qui favorise les agrégats au sein de la suspension. La tendance au colmatage est donc plus forte que pour une suspension avec du tspp.

A la fin de l'étape 2, la couche concentrée s'est épaissie, et le flux de perméation correspondant a diminué. Le même phénomène est observé lors du passage à l'étape 3 de filtration, avec un débit tangentiel encore plus faible qui engendre une réduction du flux de perméation. Ceci mène à l'augmentation de la concentration au voisinage de la membrane, et l'augmentation de l'épaisseur de la couche de concentration.

3.2 Etude du mécanisme de formation des couches concentrées en régime transitoire selon le protocole suivi à l'ESRF

Dans cette partie, les profils de vitesse mesurés au cours du temps de filtration sont analysés pour certaines des étapes de filtration présentées dans la partie précédente, selon le protocole suivi à l'ESRF. Le but ici est de suivre les évolutions temporelles des champs de vitesse, et de les corrélérer avec les évolutions des profils de concentrations qui révèlent la

formation des différentes couches de polarisation au cours du temps jusqu'à atteindre un équilibre en épaisseur de couche, de profil de vitesse établi et de flux de perméation.

La **Figure 5. 25 a) et b)** ci-dessous présente les champs moyens de vecteurs vitesses obtenus à différents temps de filtration d'une suspension de NCC, lors l'étape 6 de filtration à un débit de 0.06 L.min^{-1} .

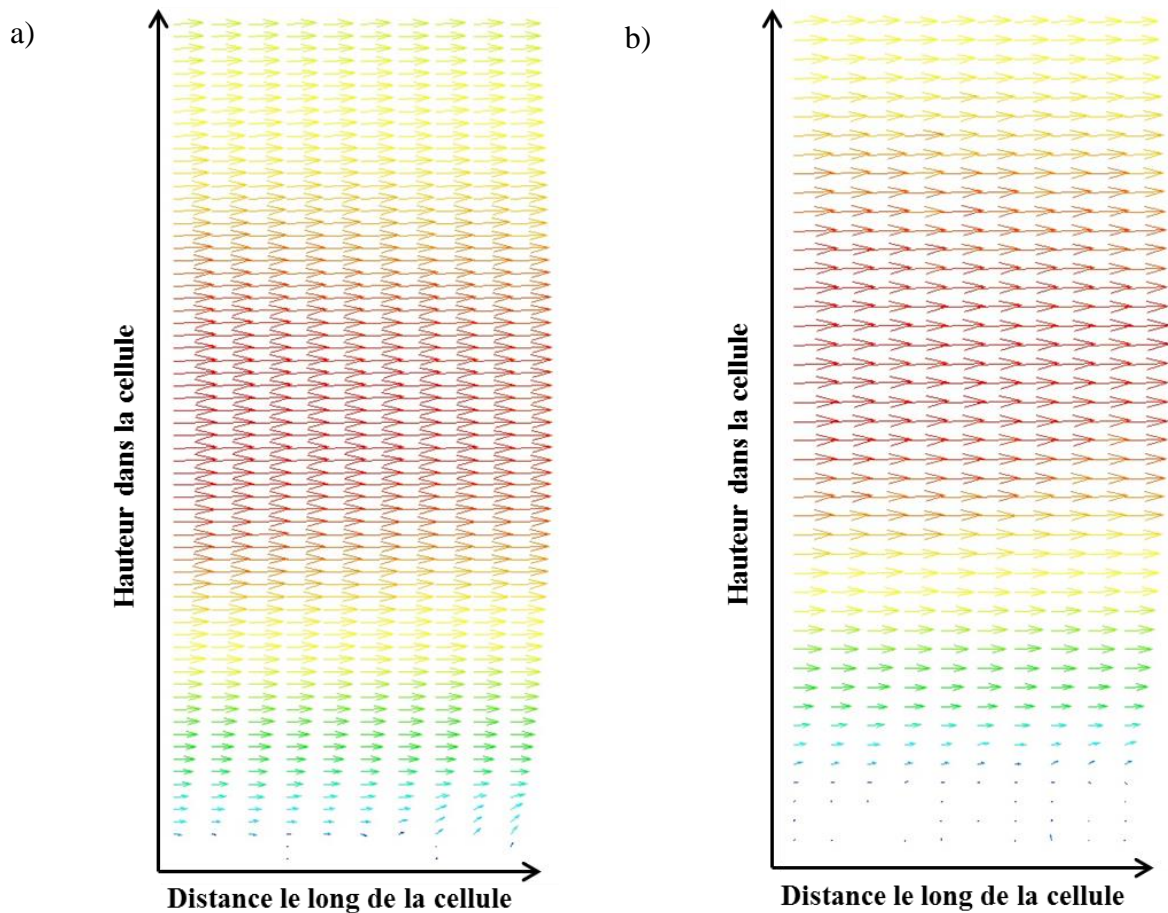


Figure 5. 25 : Cartes moyennes de vecteurs vitesses obtenues après analyse par Adaptive PIV avec le logiciel Dynamic Studio, lors de l'ultrafiltration de la suspension de NCC, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt\%}$, étape 6, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, F2, PTM = 1.1 bar, a) à $t = 6 \text{ min}$ et b) à $t = 156 \text{ min}$

Ces cartes de vecteurs vitesse montrent la différence de profils de vitesse obtenus entre une mesure en début de filtration et une mesure à la fin de la filtration. Ces cartes mettent déjà en évidence la diminution de vitesse au voisinage de la membrane au cours du temps.

3.2.1 Suspension de NCC

Concernant les résultats de PIV qui seront présentés dans cette partie lors de filtration des suspensions de NCC, il est à retenir que le support de membrane présenté en chapitre 3 a été utilisé systématiquement. Les profils de vitesse seront donc présentés dès la surface de la membrane.

Cette partie présente les profils de vitesse obtenus pour les étapes de filtration 5 et 6, de la même façon que pour la partie précédente concernant l'orientation et la concentration des particules de NCC, car lors de ces deux étapes de filtration, les phénomènes de formation des couches concentrées sont mis en évidence.

La **Figure 5. 26 a)** présente l'évolution temporelle du profil de vitesse obtenu pour l'étape 5 de filtration, à un débit tangentiel de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et la **Figure 5. 26 b)** montre le flux de perméation obtenu lors de cette étape de filtration.

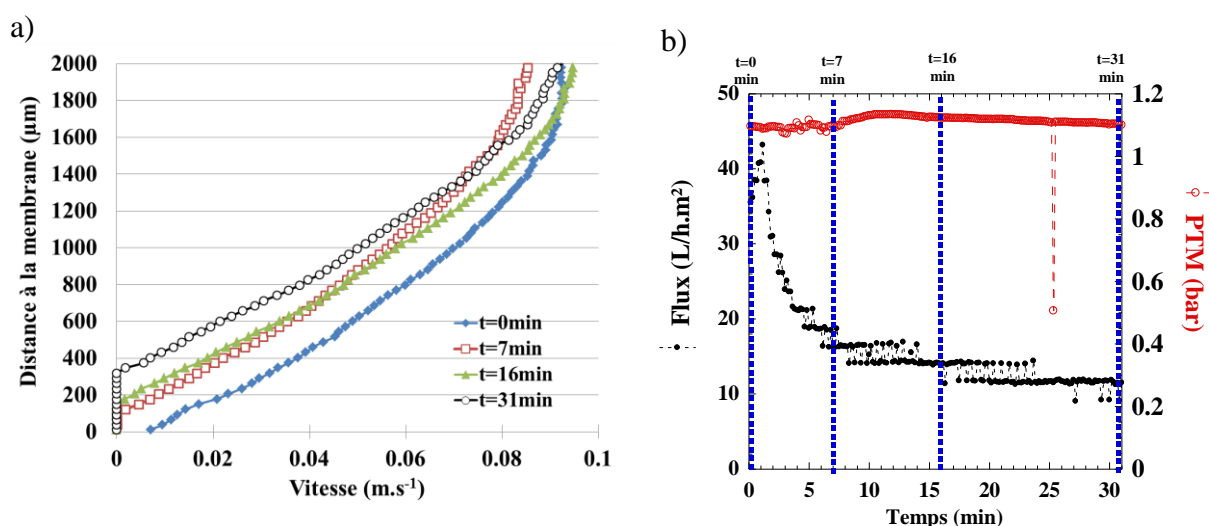


Figure 5. 26 : a) Profil de vitesse pour une suspension de NCC sur une distance de $2000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le support de la membrane et b) flux de perméation associé ; $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, étape 5, $Q = 0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, PTM = 1.1 bar, F2.

Au commencement de l'étape 5 (au temps $t = 0 \text{ min}$) pour un débit de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, il est à noter que la vitesse montre une valeur non nulle à la surface de la membrane (**Figure 5. 26 a)**). Pour des temps de filtration croissants, la vitesse au voisinage de la membrane décroît, jusqu'à atteindre une valeur nulle sur une épaisseur de plusieurs microns ($318 \mu\text{m}$ pour $t = 31 \text{ min}$). Cela confirme la formation de la couche concentrée lors du procédé d'ultrafiltration mise en évidence précédemment par expérience de SAXS *in-situ* (**Figure 5. 11**), et souligne le fait qu'il n'y a pas d'écoulement au sein de cette couche.

Les **Figure 5. 27 a) et b)** présentent respectivement les profils de vitesse et le flux de perméation mesurés lors de l'étape 6 de filtration, pour un débit de $Q=0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

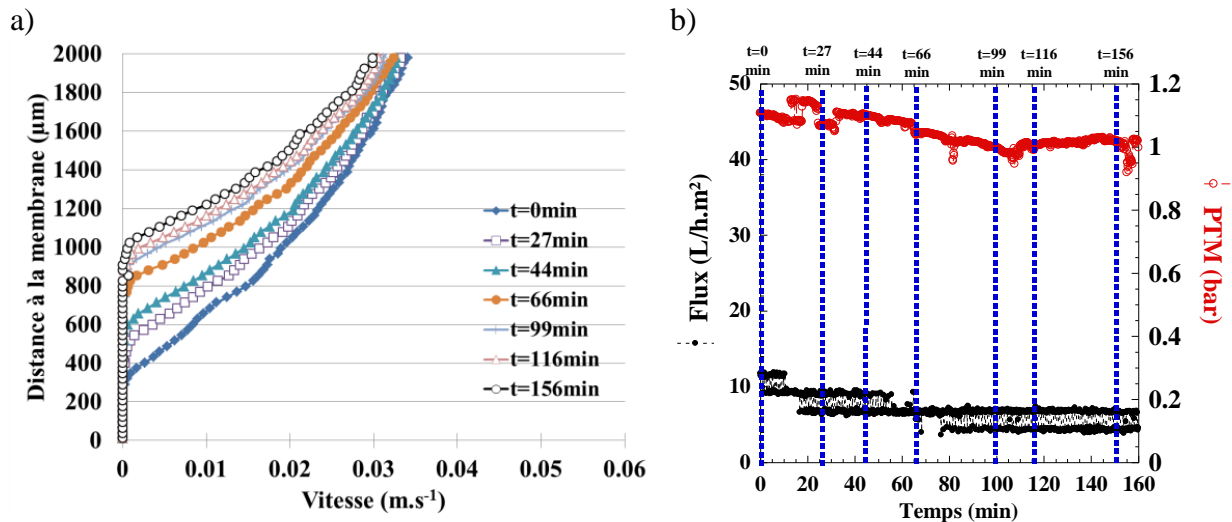


Figure 5. 27 : a) Profil de vitesse pour une suspension de NCC sur une distance de 2000 μm au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le support, et b) flux de perméation associé ; $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, étape 6, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, PTM = 1.1 bar, F2.

Lorsque le débit est réduit de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Figure 5. 27 a)**), la distance sur laquelle la vitesse est nulle au-dessus de la membrane continue d'augmenter pour des temps de filtration croissants. L'épaisseur de la couche concentrée augmente de plus en plus, jusqu'à atteindre une stabilisation. En effet, à partir de 116 minutes de filtration, la distance sur laquelle aucune vitesse n'est observée au voisinage de la membrane augmente. A la fin de la filtration ($t = 156 \text{ min}$), la couche concentrée mesure environ $850 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

De la même façon que pour le débit de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, bien que le régime stationnaire soit atteint dès environ 90 minutes de filtration, les profils de vitesse montrent une augmentation continue de l'épaisseur de la couche de concentration à l'intérieur de laquelle aucun écoulement n'est mesuré, jusqu'à ce que l'épaisseur de cette couche tende à se stabiliser à la fin de la filtration.

La corrélation des résultats de profils de concentration obtenus par SAXS (**Figure 5. 11)** avec les profils de vitesse obtenus par PIV en fluorescence met en évidence un lien entre la diminution de la vitesse dans la couche concentrée et l'augmentation de la concentration dans cette couche pour des temps de filtration croissants. En effet, plus la concentration augmente au voisinage de la membrane, entraînant un changement de comportement rhéologique par l'augmentation de la viscosité occasionnée, plus la contrainte à l'intérieur de

la couche doit être élevée pour provoquer le cisaillement et ainsi l'écoulement du fluide (chapitre 4).

3.2.2 Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6

Il est à préciser que pour les résultats qui seront présentés dans cette partie, concernant la filtration de Laponite avec tspp, le support n'a pas été ajouté. Les profils de vitesse seront donc décalés de 350 μm pour correspondre aux profils de SAXS obtenus précédemment.

Les **Figure 5. 28 a)** et **b)** présentent respectivement les profils de vitesse mesurés ainsi que le flux de perméation correspondant lors de la première étape de filtration d'une suspension de Laponite avec tspp lors des expériences à l'ESRF.

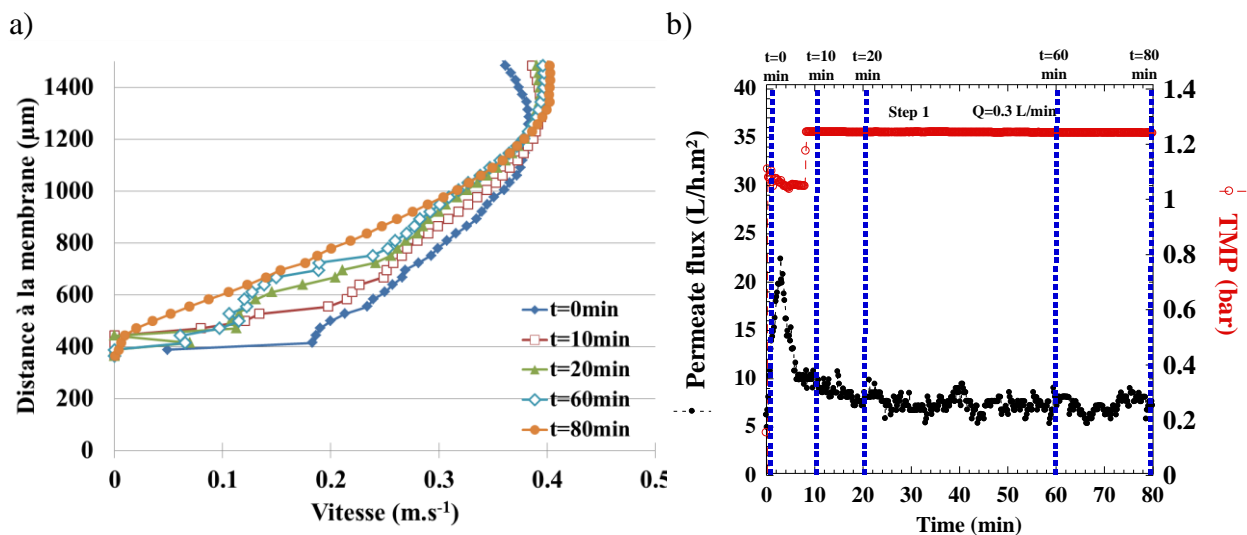


Figure 5. 28 : a) Evolution des profils de vitesse pour une suspension de Laponite sur une distance de 1500 μm au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane et b), flux de perméation associé. Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, étape 1 $Q = 0.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1\text{ bar}$.

Au début de la filtration au voisinage de 400 μm au-dessus de la membrane, une certaine valeur de la vitesse est mesurée ($0.07\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). En revanche, dès 10 minutes de filtration, la valeur mesurée à cette distance de la membrane est nulle. A la fin de cette étape de filtration, cette distance n'a presque pas beaucoup évolué, et est de 450 μm environ. Il est à noter que le flux de perméation est stabilisé à partir de 20 minutes de filtration, cela peut expliquer qu'à un tel débit, l'épaisseur de la couche de concentration n'évolue plus.

Les **Figure 5. 29 a) et b)** montrent les profils de vitesse et flux de perméation mesurés lors du passage à l'étape 2 de filtration, à un débit de $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$.

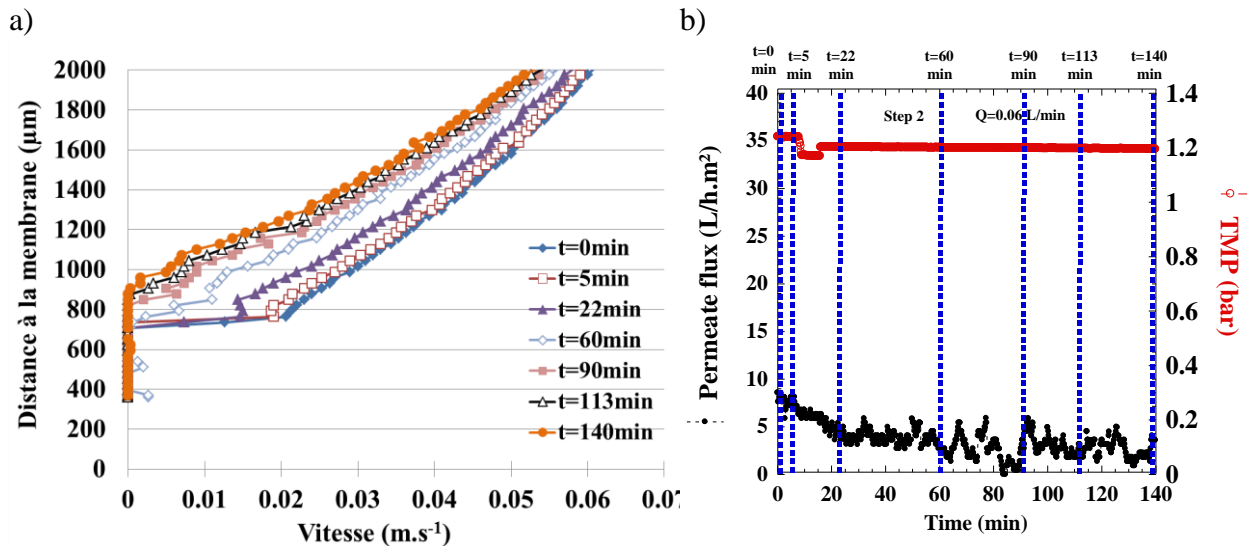


Figure 5. 29 : Evolution des profils de vitesse pour une suspension de Laponite sur une distance de $1500 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane et b), flux de perméation associé. Lap1-tspp6, tp = 12 jours, étape 2 $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Lorsque le débit est diminué à 0.06 L.min^{-1} (**Figure 5. 29 a)**), une vitesse nulle est retrouvée à des distances croissantes à la surface de la membrane pour des temps de filtration croissants, jusqu'à atteindre une stabilisation. En effet, entre 113 et 140 minutes de filtration, 27 minutes de filtration s'écoulent et pourtant l'épaisseur de la couche concentrée n'a évolué que de $30 \mu\text{m}$, pour former une couche d'épaisseur finale de $900 \mu\text{m}$ environ. Le flux de perméation associé montre un régime permanent au bout de 20 minutes de filtration (**Figure 5. 29 b)**), bien que la couche de concentration continue de se former pendant toute l'étape de filtration, de la même façon que pour la suspension de NCC (**Figure 5. 27 a) et b)**).

3.2.3 Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0

Il est à préciser que pour les résultats qui seront présentés dans cette partie, concernant la filtration de Laponite sans tspp, le support n'a pas été ajouté. Les profils de vitesse seront donc décalés de $350 \mu\text{m}$ pour correspondre aux profils de SAXS obtenus précédemment, de la même façon que pour la partie concernant les profils de vitesse de la Laponite avec tspp.

La **Figure 5. 30 a) et b)** présente respectivement l'évolution temporelle des profils de vitesse pour la première étape de filtration, et le flux de perméation associé.

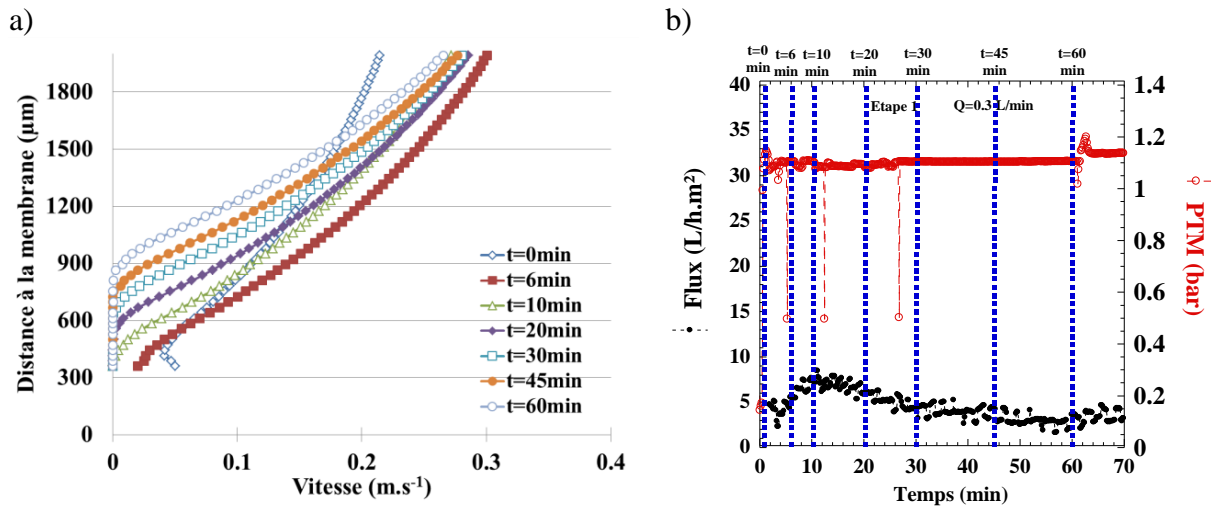


Figure 5. 30 : a) Evolution des profils de vitesse pour une suspension de Laponite en fonction de la distance au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration, avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, au milieu de la cellule (F2), b) flux de perméation associé. Lap1-tssp0, $t_p = 12$ jours, étape 1 $Q = 0.3 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $PTM = 1.1 \text{ bar}$.

De la même façon que précédemment, au début de la filtration, les profils de vitesse mesurés aux temps $t = 0 \text{ min}$ et $t = 6 \text{ min}$ (**Figure 5. 30 a**) montrent une vitesse au voisinage de 350 μm au-dessus de la membrane. Dès 10 minutes de filtration, la vitesse à cette distance a déjà diminué et montre la formation d'une fine couche concentrée, à l'intérieur de laquelle la vitesse est nulle et augmente progressivement, ce phénomène peut être corrélé au flux de perméation au même instant de filtration qui montre une baisse du flux, traduisant l'apparition d'une couche de concentration qui s'oppose au mécanisme de filtration (**Figure 5. 30 b**).

Pour des temps de filtration croissants, il est à noter que la vitesse diminue de façon régulière sur des distances au-dessus de la surface de la membrane de plus en plus élevées et durant la totalité de l'étape de filtration, formant ainsi une couche concentrée d'une épaisseur d'environ 900 μm à la fin de la filtration.

Lors du passage à l'étape 2, la réduction du débit à 0.2 L.min^{-1} montre que l'épaisseur de la couche de concentration continue d'augmenter tout le long de cette étape, et atteint la valeur de 1200 μm environ après 59 minutes de filtration (**Figure 5. 31 a**). Le flux de perméation a atteint un régime permanent, bien que l'épaisseur de la couche concentrée continue d'augmenter (**Figure 5. 31 b**).

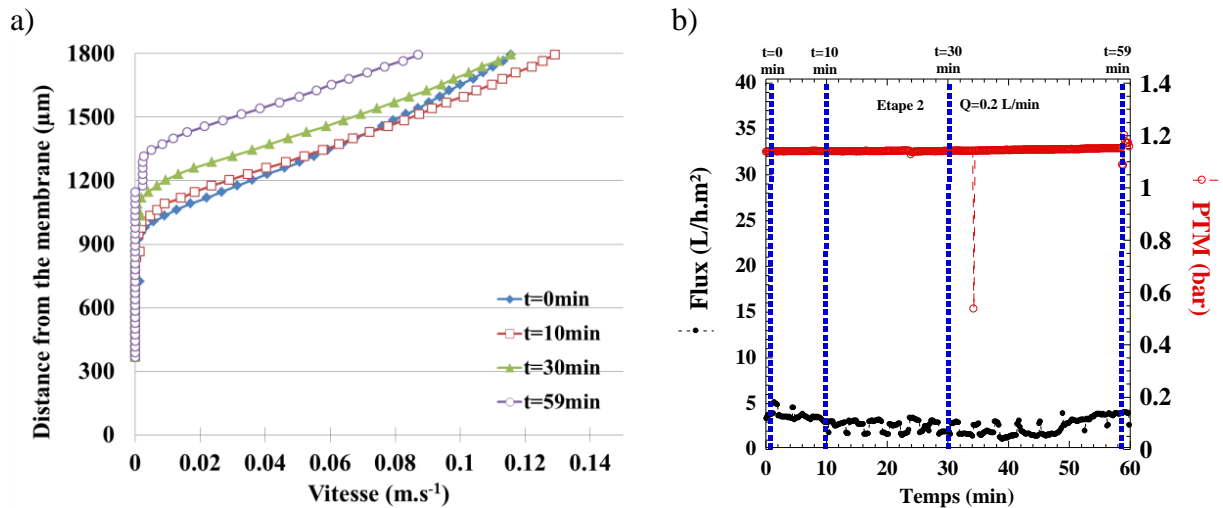


Figure 5.31 : a) Evolution des profils de vitesse pour une suspension de Laponite en fonction de la distance au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration, avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, b) flux de perméation associé. Lap1-tssp0, $t_p = 12$ jours, étape 2 $Q = 0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

La Figure 5.32 a) et b) montre l'évolution temporelle des profils de vitesse et du flux de perméation lors la dernière étape de filtration, à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

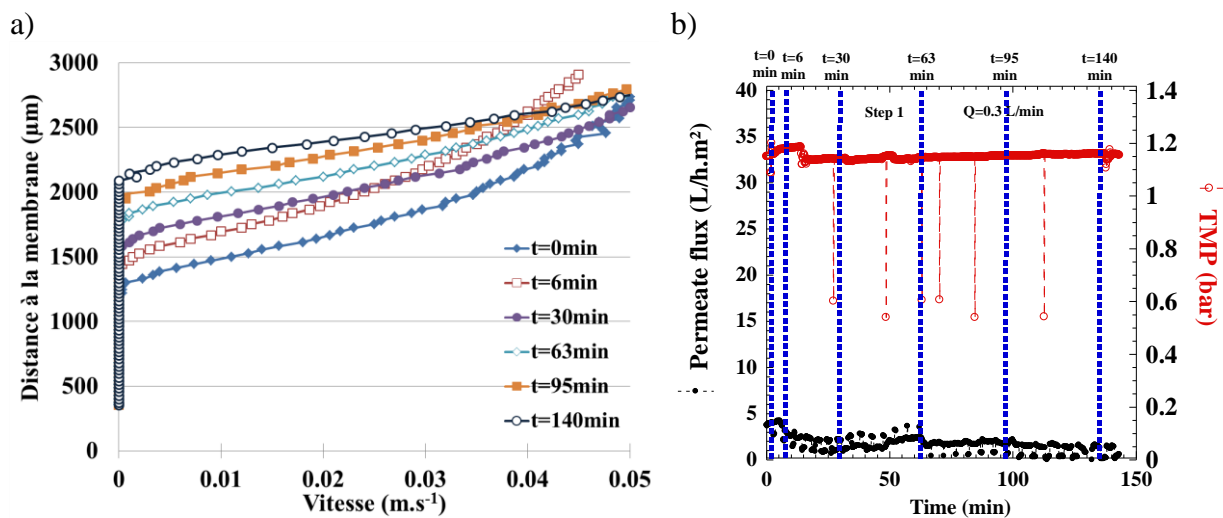


Figure 5.32 : a) Evolution des profils de vitesse pour une suspension de Laponite en fonction de la distance au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration, avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, b) flux de perméation associé. Lap1-tssp0, $t_p = 12$ jours, étape 3 $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Aucun changement n'est observé concernant le flux de perméation (**Figure 5. 32 b**), le régime stationnaire est atteint depuis la deuxième étape de filtration, malgré le fait que la différence de débit soit élevée, à la différence de la Lap1-tspp6 qui montre une diminution du flux de perméation entre le débit de 0.3 L.min^{-1} et 0.06 L.min^{-1} (**Figure 5. 28 b**) et **Figure 5. 29 b**).

Durant cette étape, et de la même façon que pour les suspensions de NCC et de Lap1-tspp6, l'épaisseur de la couche de concentration continue d'augmenter jusqu'à $2100 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane (**Figure 5. 32 a**), une augmentation d'environ $900 \mu\text{m}$ depuis la fin de la filtration précédente, alors que la suspension de Laponite avec tspp présente une augmentation de l'épaisseur de la couche de $400 \mu\text{m}$ entre la filtration à un débit de 0.3 L.min^{-1} et un débit de 0.06 L.min^{-1} (**Figure 5. 29 a**).

Une fois de plus le comportement rhéologique de la suspension est la cause de cette différence, l'absence de tspp favorisant l'agrégation des particules entre elles et facilitant donc la formation de couche concentrée à la membrane, en accord avec les observations faites par Espinasse *et al.* (2008).

3.3 Etude de la formation des couches concentrée à un débit de $0,06 \text{ L.min}^{-1}$ dès le début du procédé de filtration avec support de membrane

Dans cette partie, une nouvelle expérience d'ultrafiltration d'une suspension de NCC à $0.7 \text{ wt}\%$ et d'une suspension de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) a été menée à un débit initial de 0.06 L.min^{-1} , afin de visualiser l'effet de l'application d'une filtration depuis le repos sans historique de débit ou de pression précédente. Nous avons choisi d'effectuer cette expérience à ce débit faible de 0.06 L.min^{-1} , car les résultats obtenus à l'ESRF ont montré que ce débit était propice à la formation d'une couche de colmatage. Le but est d'étudier la formation des couches concentrées lors du procédé, sans aucune couche créée au préalable par une étape de filtration antérieure, à la différence de l'expérience menée à l'ESRF.

3.3.1 Evolution temporelle des profils de vitesse d'une suspension de NCC

Pour rappel, les résultats qui seront présentés dans cette partie, concernant la filtration de la suspension de NCC, le support a été ajouté.

La **Figure 5. 33 a)** et **b)** présente respectivement l'évolution temporelle des profils de vitesse pour une filtration à un débit initial de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, et le flux de perméation associé.

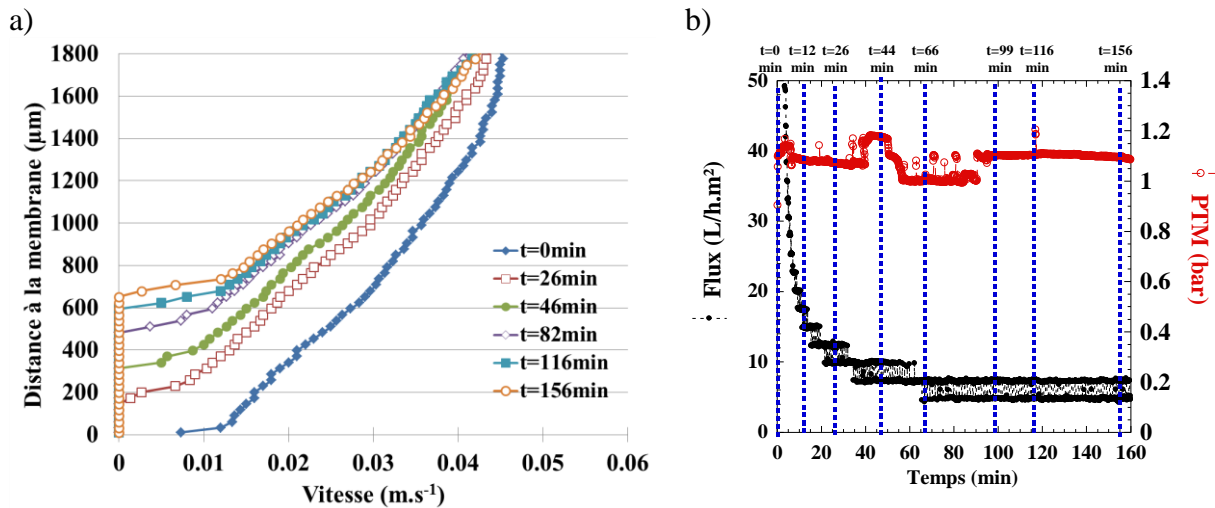


Figure 5. 33 : a) profils de vitesse pour une suspension de NCC sur $2000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le support de la membrane, et b), flux de perméation associé. $C_{\text{NCC}} = 0,7 \text{ wt}\%$, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Au début de la filtration ($t = 0 \text{ min}$), une vitesse aux alentours $0.01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ est mesurée à la surface de la membrane, alors que le profil de vitesse mesuré 26 minutes après, montre déjà une vitesse nulle à la surface de la membrane, ce qui traduit l'apparition d'une accumulation de matière (**Figure 5. 33 a)**). En effet, à 26 minutes de filtration, le flux de perméation est plus faible qu'au lancement du procédé (**Figure 5. 33 b)**). Le flux de perméation va mettre environ 80 minutes à se stabiliser, alors que pendant cette durée, l'épaisseur de la couche de polarisation continue d'augmenter. Or, à partir de 116 minutes de filtration, il est à noter que l'épaisseur du dépôt varie de moins en moins au fur et à mesure des prises de profils de vitesse, par exemple le dépôt augmente d'environ $60 \mu\text{m}$ entre les temps 116 et 156, alors qu'il augmente de plus de $150 \mu\text{m}$ entre les points de mesures correspondants à $t = 26$ et 46 minutes. L'épaisseur finale de la couche concentrée est d'environ $660 \mu\text{m}$.

3.3.2 Evolution temporelle des profils de vitesse d'une suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6

Pour rappel, les résultats qui seront présentés dans cette partie, concernant la filtration de la suspension de Lap1-tspp6, **le support n'a pas été ajouté**. Les profils de vitesse seront donc présentés avec le décalage de $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface de la membrane.

De la même façon que pour une suspension de NCC, une filtration à un débit tangentiel de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a été faite avec une suspension de Laponite avec tspp (Lap1-tspp6) pour mettre en évidence le mécanisme de formation de la couche de concentration lors du procédé (**Figure 5. 34 a**). La **Figure 5. 34 b**) présente le flux de perméation associé.

A la différence de la suspension de NCC, la suspension Lap1-tspp6 montre à la fin de la filtration une couche bien plus épaisse, environ $1200 \mu\text{m}$ contre $660 \mu\text{m}$ pour un débit de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Figure 5. 34 a**). Il est à noter également que le dépôt formé lors de cette expérience est plus épais que celui formé lors du protocole de filtration ESRF, qui était précédé d'une étape de filtration à un débit de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

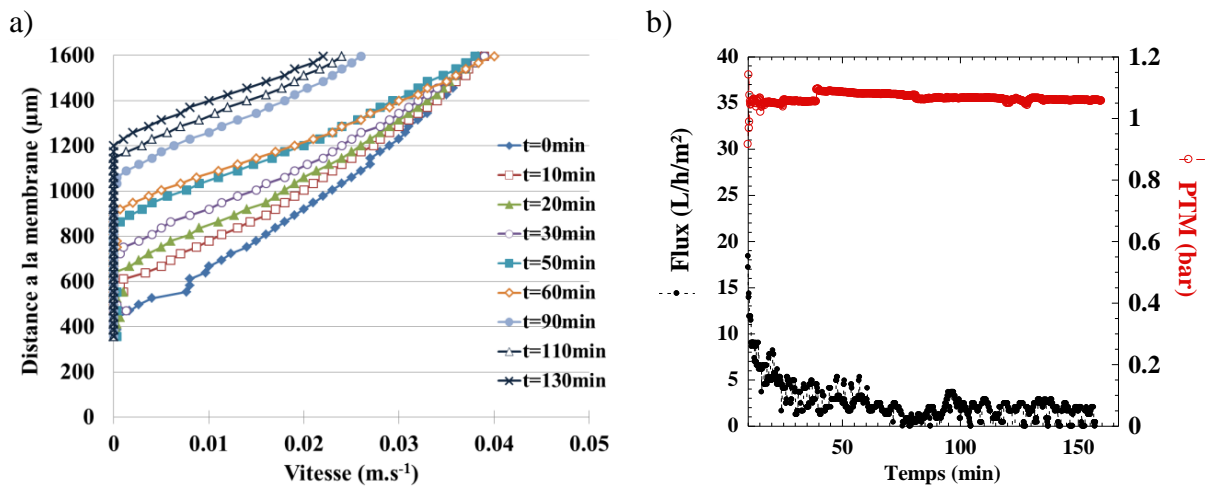


Figure 5. 34 : a) profils de vitesse pour une suspension de Lap1-tspp6 sur $1600 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, et b), flux de perméation associé. Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Ce résultat met en évidence que la formation des couches concentrées dépend du comportement rhéologique du fluide, et des conditions de filtration. En effet, lorsqu'un débit initial élevé est appliqué, cela exerce un plus grand cisaillement sur la suspension, les contraintes internes seront donc plus fortes et vont agir sur la viscosité du fluide. En revanche, lorsqu'un débit initial faible est appliqué, les particules sont soumises à des contraintes plus faibles, et les résultats discutés dans cette partie montrent que le dépôt formé est plus épais, que lorsqu'un débit faible est précédé d'une filtration à fort débit tangentiel.

3.4 Profils de vitesse le long de la cellule de filtration

Lors de l'étape de filtration 6 du protocole suivi à l'ESRF, des mesures ont été effectuées aux fenêtres de visualisation 1 et 3 situées respectivement à l'entrée et à la sortie de la cellule de filtration (notées F1 et F3), en plus des mesures présentées précédemment qui ont été faites à la fenêtre de visualisation du milieu (F2). Lors des expériences de PIV, la même démarche a été suivie pour accéder aux contraintes en entrée et en sortie de cellule dans les couches de concentrations

La **Figure 5. 35 a) et b)** présente respectivement les profils de vitesse obtenus aux différentes fenêtres de de visualisation et les profils de concentration obtenus lors des expériences SAXS de l'ESRF.

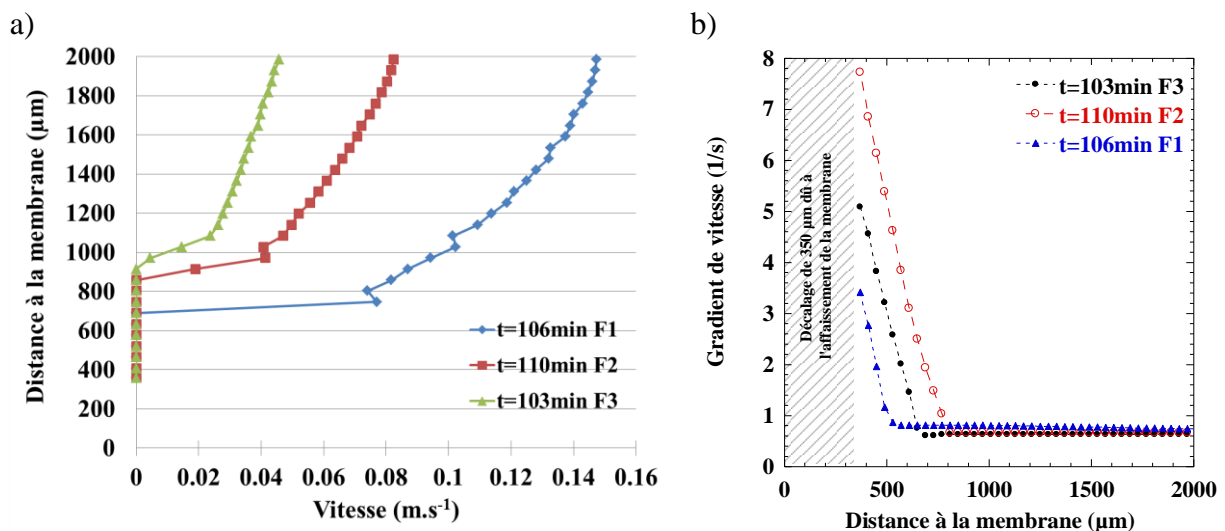


Figure 5. 35 : a) profils de vitesse en fenêtre 1 (F1), 2 (F2) et 3 (F3) pour une suspension de NCC sur 2000 μm au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane, sans support ; b) profils de concentration associés. $C_{\text{NCC}} = 0.7$ wt%, étape 6, $Q = 0.06$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25$ $^{\circ}\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1\text{bar}$.

Les profils de vitesse montrent une différence d'épaisseur de la couche concentrée en fonction de la fenêtre d'observation. En effet, en fenêtre d'observation 1 (F1), la vitesse est nulle sur une distance de 340 μm environ, ce qui traduit l'apparition d'une couche concentrée au cours de la filtration. En revanche, aux fenêtres 2 (F2) et 3 (F3), la vitesse est nulle sur, respectivement, 500 et 560 μm environ au-dessus de la surface de la membrane. La couche de concentration formée est donc plus fine à l'entrée de la cellule, cela s'explique en partie par la forme de la jonction entre le tuyau d'alimentation et l'entrée de la cellule de filtration, qui est

légèrement inclinée vers le bas, et non horizontale. Cela crée certaines recirculations qui perturbent la formation de la couche de concentration au cours du temps.

Une autre explication déjà mis en évidence dans les travaux précédents (Jin et al., 2014b), est l'augmentation des forces de friction, due à la perte de charge le long du canal, ce qui engendre une réduction du flux de perméation et une augmentation de l'épaisseur de la couche concentrée le long de la membrane à des distances croissantes de l'entrée de la cellule.

De la même façon, les profils de concentration associés montrent une concentration plus faible au voisinage de la membrane en F1 qu'en F2 et F3, et sur une distance plus faible (**Figure 5. 35 b**) en accord avec celles trouvées en PIV.

Conclusion

Grâce au développement de techniques de caractérisation à l'échelle des interactions entre les particules, par SAXS, et à l'échelle des particules mêmes, par micro-PIV, mises en place lors du procédé de filtration, les phénomènes de formation de polarisation de concentration ont pu être observés pour les suspensions de NCC, et de Laponite avec et sans tspp.

Les résultats concernant l'augmentation de la concentration au cours du temps de filtration, ainsi que d'orientation des particules, ont pu être corrélés avec les résultats concernant la diminution de la vitesse au voisinage de la membrane lors de la filtration des diverses suspensions. Le lien entre la réduction de la vitesse et l'augmentation de la concentration a pu donc être établi.

De plus, l'importance du comportement rhéologique de la suspension dans le mécanisme de formation des couches concentrées a été mise en évidence.

Dans le chapitre suivant, l'ensemble de ces informations rhéologiques, structurales et cinématiques, seront combinées afin de calculer les variations des contraintes locales pour décrire plus en détail les mécanismes responsables de ces phénomènes de polarisation de concentration.

6

Phénomène de polarisation de concentration : relation entre concentrations, gradients de vitesse et contraintes locales

1. **MODELISATION ET CALCUL DES CONTRAINTES LOCALES.....194**
2. **ETUDE DES GRADIENTS DE VITESSE LORS DU PROCEDE D'ULTRAFILTRATION197**
3. **ETUDE DES CONTRAINTES LORS DU PROCEDE D'ULTRAFILTRATION.....204**
4. **ETUDE DES GRADIENTS DE CISAILLEMENT POUR UN DEBIT DE 0.06L.MIN⁻¹...226**

Dans ce chapitre, les informations rhéologiques, structurales et cinématiques présentées dans les chapitres 4 et 5, sont combinées afin de calculer les variations des contraintes locales pour décrire plus en détail les mécanismes responsables des phénomènes de polarisation de concentration et apporter des éléments de compréhension du fonctionnement du procédé de séparation membranaire en lui-même.

1. Modélisation et calcul des contraintes locales

Les informations de concentrations et de vitesses en fonction de la distance à la surface de la membrane d'une part, et les lois de comportements rhéologiques des suspensions en fonction de la concentration d'autre part, sont combinées dans cette approche de modélisation des phénomènes de polarisation de concentration. Grâce à l'obtention de ces informations aux échelles micrométriques locales et *in-situ* lors du procédé de séparation membranaire, il est maintenant possible de déduire de manière tout à fait originale les répartitions des contraintes dans les couches de polarisation de concentration. Une analyse complète des évolutions de ces contraintes est effectuée en fonction de la distance à la surface de la membrane, des conditions de filtration (PTM et Q), du temps de filtration et du type de comportement rhéologique des suspensions étudiées.

1.1 Contraintes locales : relation entre la concentration et la vitesse

Un code matlab a été développé dans le cadre d'une thèse sur la modélisation de la filtration membranaire de colloïdes (Gary Massoni, Laboratoire Rhéologie et Procédés, 2016) pour calculer le gradient de cisaillement à partir des profils de vitesse expérimentaux. Il permet également, d'une part, d'interpoler les valeurs de vitesse obtenues par PIV à une distance fixée par l'utilisateur, et d'autre part de lisser les profils de vitesse de façon à atténuer les oscillations et les artéfacts de mesure pour avoir un gradient de cisaillement le moins bruité possible. Il est également possible de lisser le gradient de vitesse calculé pour avoir un résultat final de profil de contrainte moins bruité. Ces deux paramètres de lissage sont fixés à 5 (valeur correspondant à un faible lissage) pour rester le plus fidèle possible aux profils de vitesse et de gradient de cisaillement déterminés à partir des résultats expérimentaux.

L'appellation « Raw » correspond aux valeurs expérimentales obtenues par PIV et l'appellation « interpolated » désigne les valeurs interpolées calculées (Figure 6. 1 a)), l'appellation « Filt » désigne le profil de vitesse lissé sur la Figure 6. 1 b), l'appellation « Ordre 1 » désigne le gradient de vitesse brut et l'appellation « Filt » désigne les valeurs de gradient de vitesse lissées sur la Figure 6. 1 c).

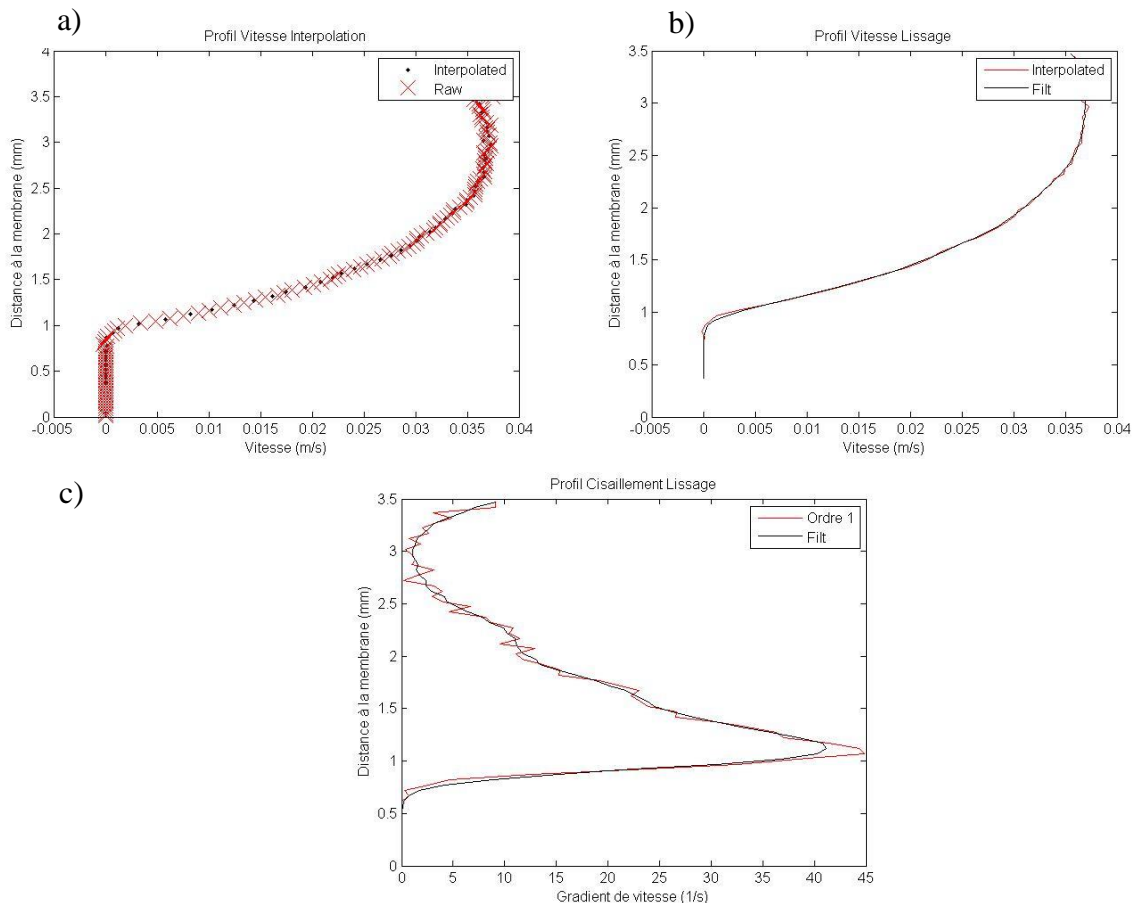


Figure 6. 1: graphiques obtenus après calcul avec le code matlab, pour une distance de 50 μm entre chaque point de mesure. a) profil de vitesse en fonction de la distance à la membrane. b) profil de vitesse fonction de la distance à la membrane. c) gradient de vitesse calculé par le code à partir des valeurs de vitesse lissées.

Lorsque les courbes de gradients de cisaillement sont obtenues avec le code matlab, les valeurs sont récupérées pour être injectées dans les équations de calculs de contrainte (loi puissance et Herschel-Buckley) présentées dans le chapitre 4. Le code permet également d'interpoler les valeurs de concentration obtenues lors des expériences SAXS à des distances constantes (chaque point est espacé de 30 μm), et identiques à celles associées aux gradients de cisaillement.

Les équations régissant les paramètres K et n , ainsi que les équations des contraintes seuils τ_s en fonction de la concentration extraites des courbes d'écoulements en fonction des différentes concentrations et fractions volumiques sont alors calculées pour chaque valeur de concentration et fraction volumique obtenues après interpolation. Voici un rappel de ces lois de comportement pour chacune des suspensions :

Tableau 6. 1 : équations des paramètres rhéologiques K et n pour les suspensions étudiées.

Suspension de NCC	
$K(\phi) = 0.0009 \times \exp(95.743 \times C_{NCC})$	Eq 4. 6
$n(\phi) = 12800 \times C_{NCC}^4 - 3633.1 \times C_{NCC}^3 + 228.17 \times C_{NCC}^2 - 10.265 \times C_{NCC} + 1.073$	Eq 4.7
Suspension Laponite avec tspp	
$K(\phi) = 64318 \times \phi^{2.396}$	Eq 4. 8
$n(\phi) = 500 \times \phi^2 - 30 \times \phi + 0.65$	Eq 4. 9
$\tau_s = 1.046 \times 10^6 \times \phi^{2.69}$	Eq 4. 10
Suspension de Laponite sans tspp	
$K(\phi = 1) = 0.968$	Eq 4. 11
$n(\phi = 1) = 0.39$	Eq 4. 12
$\tau_s = 1.592 \times 10^9 \times \phi^{4.27}$	Eq 4. 13

Les résultats obtenus peuvent ensuite être injectés dans l'équation de loi puissance ou d'Herschel-Buckley afin d'obtenir les contraintes en fonction de la distance z à la membrane et de la concentration ou fraction volumique. L'expression de la contrainte vue dans le chapitre 4 devient alors :

$$\tau(\phi, z) = K(\phi) \times \dot{\gamma}(\phi, z)^{n(\phi)} + \tau_s(\phi, z) \quad \text{Eq 4. 14}$$

Concernant la Laponite sans peptisant, les courbes d'écoulement correspondantes aux fractions volumiques comprises entre 2 et 3 vol% montrent des comportements de fluides à seuil d'écoulement. L'équation de la contrainte seuil est donc appliquée pour ces fractions volumiques afin de calculer la contrainte mesurée, et $\tau(\phi, z) = \tau_s(\phi, z)$. A partir d'une fraction volumique de 1 vol%, les paramètres K et n sont calculés à partir de la courbe d'écoulement correspondante, et sont donc fixés pour cette valeur de fraction volumique. L'équation 4.14 devient alors $\tau(\phi, z) = 0.968 \times \dot{\gamma}(\phi, z)^{0.39} + \tau_s(\phi, z)$.

2. Etude des gradients de vitesse lors du procédé d'ultrafiltration

2.1 Suspension de NCC

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus à partir des courbes de profils de concentration (**Figure 5. 11 a) et b)**) et de profil de vitesse (**Figure 5. 26 a) et Figure 5. 27 a)**), lors de l'étape 5 de filtration à un débit de $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La **Figure 6. 2** nous montre les gradients de vitesse obtenus pour des temps de filtration différents, et met en évidence l'écoulement qui est en place pour une distance de $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface de la membrane au premier temps de filtration. En effet, au début de l'étape de filtration 5, aucune couche concentrée ne s'est formée (**Figure 5. 11 a)**). La courbe correspondant au temps $t = 11 \text{ min}$ montre un gradient élevé au voisinage de la membrane qui diminue lorsque la distance à la membrane augmente, jusqu'à atteindre un minimum aux alentours de $2000 \mu\text{m}$, distance à laquelle la vitesse est maximale (**Figure 5. 26 a)**).

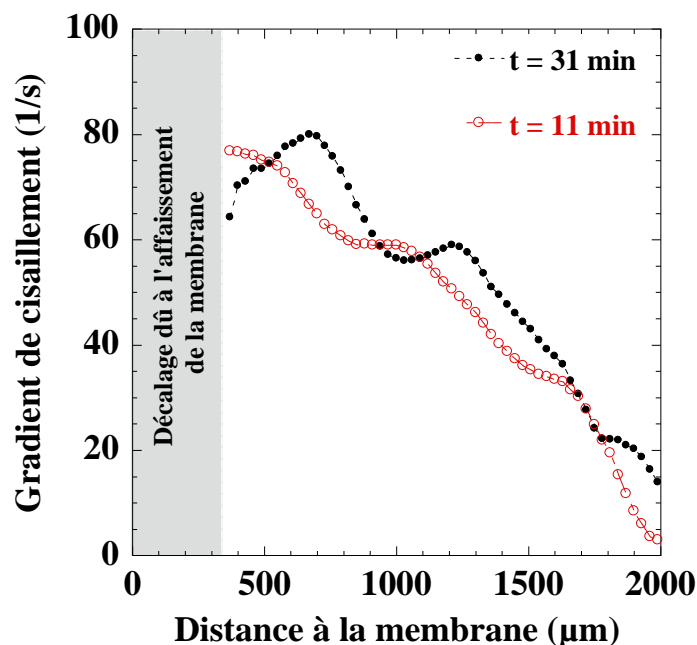


Figure 6. 2 : Gradients de vitesse obtenus pour une suspension de NCC à partir des résultats expérimentaux de profils de vitesse par PIV sur une distance de $2000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, étape 5, $Q = 0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

La courbe du gradient de cisaillement au temps $t = 31$ min montre une légère augmentation jusqu'à $620 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane avant de diminuer jusqu'à sa valeur minimale. Ce pic traduit l'apparition d'une fine couche de concentration à l'intérieur de laquelle la vitesse est plus faible que dans le reste du fluide en écoulement, avec une augmentation rapide de la vitesse lorsque l'on se trouve à l'interface de la couche. Ce résultat est en accord avec ceux concernant la concentration et les profils de vitesse pour la même étape de filtration (**Figure 5. 11 a**)).

La **Figure 6. 3 a) et b)** présente les gradients de vitesse obtenus lors de l'étape de filtration 6 d'une suspension de NCC suivant le protocole suivi à l'ESRF, à un débit tangentiel de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, obtenus à partir des courbes de concentration et de vitesse correspondantes (respectivement **Figure 5. 11 b)** et **Figure 5. 27 a)**).

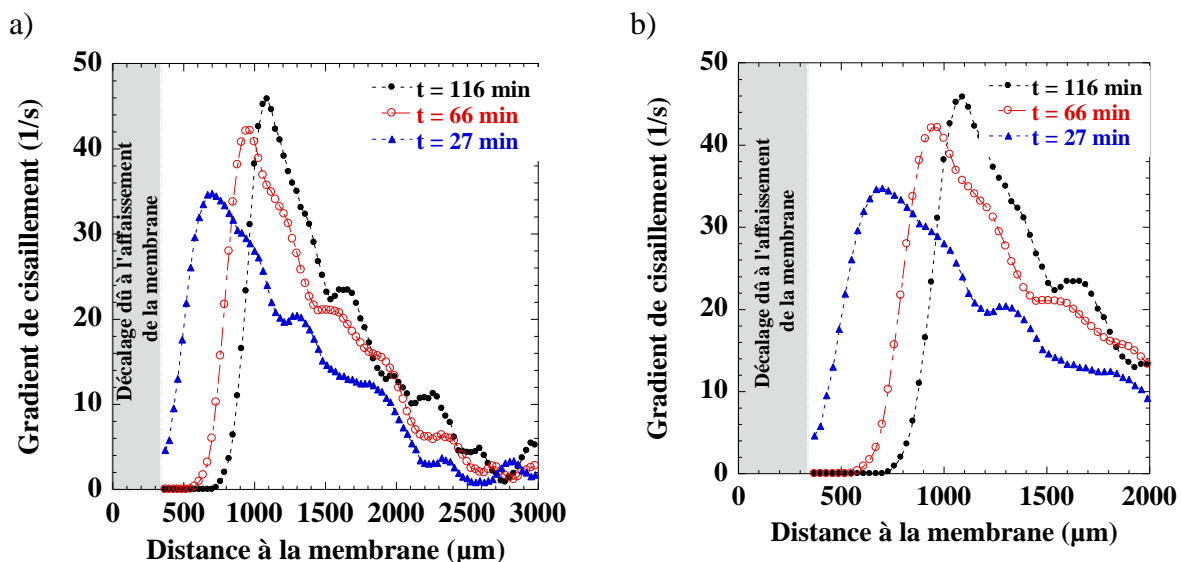


Figure 6. 3 : Gradients de vitesse obtenus pour une suspension de NCC à partir des résultats expérimentaux de profils de vitesse par PIV, a) sur une distance de $3000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane et b) sur une distance de $2000 \mu\text{m}$. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, étape 6, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1\text{bar}$.

Au début de l'étape 6 de filtration ($t = 27$ min) le gradient de vitesse a une valeur non nulle (4.64 s^{-1}) dès la distance décalée de $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane, et augmente jusqu'à une valeur maximale de 35 s^{-1} avant de diminuer jusqu'à atteindre une valeur nulle, ce qui correspond à la distance à laquelle la vitesse est maximum dans le canal de filtration. Ce résultat montre qu'un écoulement se met en place dès $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface de la membrane à 27 minutes de filtration, ce qui correspond au profil de vitesse mesuré par PIV (**Figure 5. 27 a**)).

Ensuite, lorsque le temps de filtration augmente, le profil du gradient de cisaillement laisse apparaître une zone où le gradient est nul depuis la distance de 350 μm , suivi d'une augmentation jusqu'à 42 s^{-1} au temps $t = 66$ min, et allant jusqu'à environ 47 s^{-1} au temps $t = 116$ min, respectivement à partir de 470 μm et 620 μm au-dessus de la membrane. Ceci s'explique par l'apparition de la couche de polarisation de concentration qui modifie la vitesse près de la surface de la membrane (**Figure 5. 11 b**), **Figure 5. 27 a**) et b)).

Il est également à noter qu'à temps de filtration croissant, le gradient de vitesse montre une distance de plus en plus grande au-dessus de la membrane sur laquelle le cisaillement est nul, et commence à augmenter à la distance où la vitesse commence à augmenter également. Ceci correspond à la distance à laquelle le fluide se met en écoulement dans la couche de polarisation de concentration, en dehors du colmatage (zone de non écoulement) mise en place lors du procédé.

2.2 Suspension de Laponite avec tspp

Les **Figure 6. 4 a**) et b), et **Figure 6. 5 a**) et b) présentent les gradients de cisaillement obtenus lors des deux étapes de filtration opérées lors des expériences à l'ESRF, respectivement étape 1 ($Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) et étape 2 ($Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

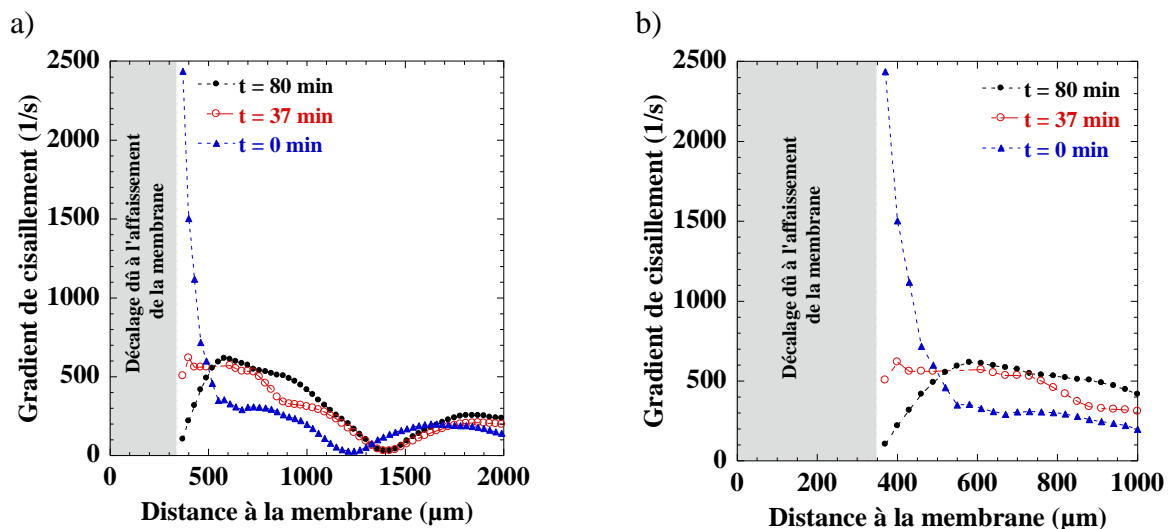


Figure 6. 4 : Evolution du gradient de cisaillement dans la couche concentrée de Laponite a) sur une distance de 2000 μm au-dessus de la membrane, b) sur une distance de 1000 μm , au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane., Lap1-tspp6, tp = 12 jours, étape 1 $Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, PTM = 1.1 bar.

De la même façon que pour l'étape 5 de filtration de la suspension de NCC, l'étape 1 concernant la Lap1-tspp6 montre au premier temps de filtration un gradient de cisaillement non nul à une distance de 350 μm au-dessus de la surface de la membrane. Il est à noter que la valeur du gradient est très élevée, 2500 s^{-1} , ce qui est bien plus élevé que pour la suspension de NCC, en partie en raison d'un débit tangentiel plus élevé également (**Figure 6. 4 a) et b)**).

Lorsque le temps de filtration augmente, par exemple à 80 minutes de filtration, la courbe du gradient de cisaillement montre alors une valeur presque nulle au voisinage de 350 μm , puis augmente jusqu'à environ 600 s^{-1} à une distance de 600 μm , puis diminue, pour atteindre une valeur minimale en cohérence avec le profil de vitesse qui montre une vitesse maximale pour la même distance (**Figure 5. 28 a)**).

La **Figure 6. 5 a) et b)** présente les gradients de cisaillement obtenus pour l'étape 2 de filtration.

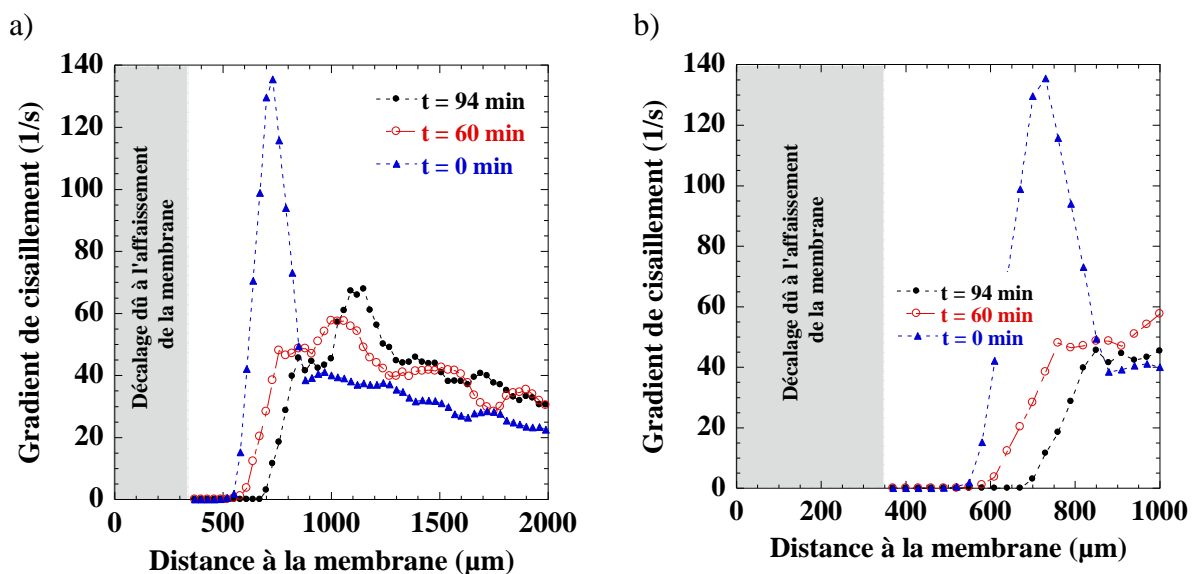


Figure 6. 5 : Evolution des du gradient de cisaillement dans la couche concentrée de Laponite a) sur une distance de 2000 μm au-dessus de la membrane, b) sur une distance de 1000 μm , au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane., Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, étape 2 $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Lorsque le débit est réduit à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le premier temps de filtration de cette étape montre un gradient de cisaillement plus faible que le dernier temps de l'étape précédente, la valeur maximale diminue d'environ 600 s^{-1} à 140 s^{-1} à une distance de 750 μm environ. Pour un temps de filtration croissant, la valeur maximale du gradient de cisaillement diminue pour se stabiliser aux alentours de 70 s^{-1} , une valeur qui est proche de celle obtenue pour la

filtration de la suspension de NCC lors de l'étape 6 qui correspond au même débit tangentiel (**Figure 6. 3 a) et b)**).

De la même façon que vu précédemment pour l'étape 1 de filtration, les valeurs de gradient de cisaillement diminuent lorsque la distance à la membrane augmente, jusqu'à atteindre un minimum aux alentours de 2700 μm , distance correspondante à une vitesse maximale dans le canal de filtration.

2.3 Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0

La **Figure 6. 6** montre l'évolution des gradients de cisaillement au cours du temps de filtration de l'étape 1, à un débit tangentiel de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, obtenus à partir des courbes de profils de vitesse correspondantes (**Figure 5. 30 a)**).

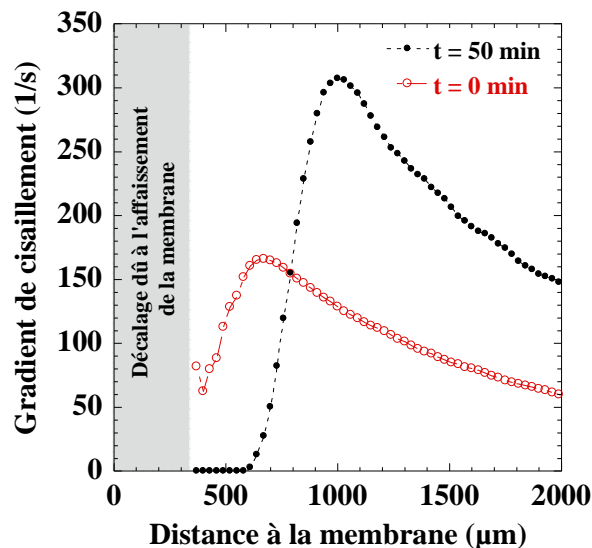


Figure 6. 6 : Evolution des du gradient de cisaillement dans la couche concentrée de Laponite sans tspp sur une distance de 2000 μm au-dessus de la membrane, au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp0, tp = 12 jours, étape 1 $Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, PTM = 1.1 bar.

Au premier temps de filtration, à la différence de la Laponite avec tspp pour le même débit, le gradient de cisaillement au voisinage des 350 μm de distance à la membrane est d'une valeur comprise entre 50 et 100 s^{-1} , ce qui est plutôt faible pour un tel débit. Le gradient augmente ensuite jusqu'à une distance d'environ 650 μm , où une valeur maximum de 170 s^{-1} environ est atteinte. Le gradient diminue ensuite vers une valeur minimale correspondant à une vitesse maximale dans le canal de filtration, comme vu précédemment pour les suspensions de NCC et Lap1-tspp6.

Après 50 minutes de filtration, le gradient de cisaillement montre une valeur sensiblement nulle jusqu'à environ 600 μm de distance, ce qui est en accord avec le profil de vitesse obtenu pour ce temps de filtration. De la même façon que pour le premier temps de filtration, le gradient augmente jusqu'à une valeur maximale plus importante, d'environ 300 s^{-1} , presque le double de la valeur maximum obtenue au premier temps de filtration, à une distance de 1000 μm environ.

Lors du passage à un débit plus faible, de $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Figure 6. 7**), les gradients de cisaillement obtenus pour des temps de filtration croissants se comportent de la même façon que précédemment : une plage de distance sur laquelle le gradient est sensiblement nul apparaît de plus en plus étendue, avant de montrer une augmentation du cisaillement jusqu'à une valeur maximum, respectivement d'environ 160 s^{-1} et 200 s^{-1} pour $t = 0 \text{ min}$ et $t = 59 \text{ min}$, plus faible que celles obtenues pour le débit précédent. Lorsque le débit diminue, le gradient de vitesse à la surface de la membrane au voisinage des couches concentrées diminue ; il favorise ainsi le développement de cette couche comme indiqué en **Figure 5. 14 b**).

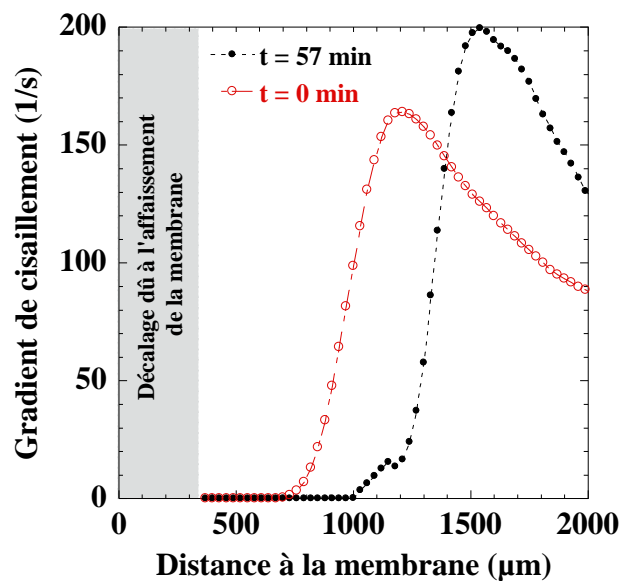


Figure 6. 7 : Evolution du gradient de cisaillement dans la couche concentrée de Laponite sans tspp sur une distance de 2000 μm au-dessus de la membrane, au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, étape 2 $Q = 0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Concernant la dernière étape de filtration avec un débit de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le même profil de gradient de cisaillement est observé (**Figure 6. 8**). Pour des temps de filtration croissants, la distance sur laquelle le cisaillement est sensiblement nul augmente, et atteint une valeur de 1700 μm environ après 80 minutes de filtration. Cette distance correspond à celle pour

laquelle la vitesse commence à augmenter, montrant l'interface entre la couche de concentration formée et le reste du fluide en écoulement (**Figure 5. 32 a**). Le gradient augmente ensuite jusqu'à une valeur maximale d'environ 60 s^{-1} , 68 s^{-1} et 79 s^{-1} , pour $t = 0 \text{ min}$, $t = 30 \text{ min}$ et $t = 81 \text{ min}$, avant de diminuer jusqu'à une valeur minimum correspond, comme expliqué précédemment, à la distance dans le canal de filtration où le fluide s'écoule avec une vitesse maximale.

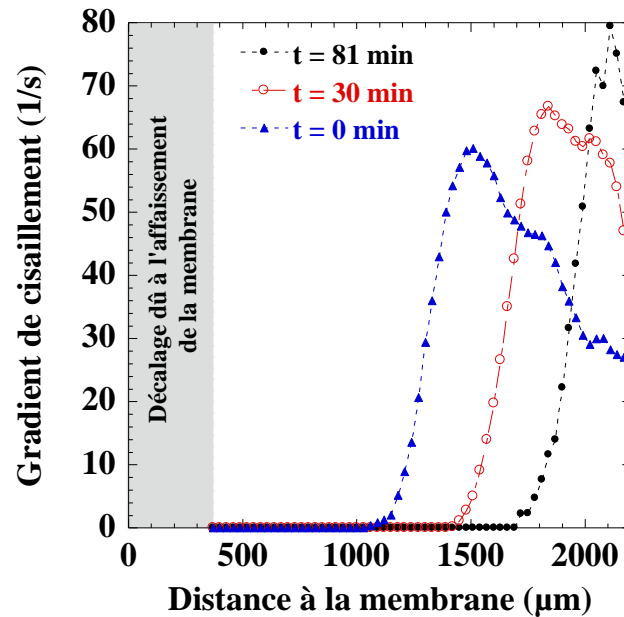


Figure 6. 8 : Evolution des du gradient de cisaillement dans la couche concentrée de Laponite sans tspp sur une distance de $2000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane, au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp0, tp = 12 jours, étape 3 $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, PTM = 1.1 bar.

Il est à noter que les profils de gradient de cisaillement pour ces 3 étapes de filtration montrent une caractéristique commune : la valeur maximum qu'atteint le gradient de cisaillement, lorsque la vitesse augmente dans le canal, augmente au cours du temps de filtration. Ce phénomène peut nous informer sur le fait que plus la couche de concentration formée au cours de la filtration s'épaissit, plus la variation de vitesse à l'interface entre la couche et le reste de fluide est brutale. Le changement de vitesse se fait sur une plus petite distance qu'au début de chaque étape, et comme la couche s'épaissit, le fluide quitte la couche de concentration pour se mettre en écoulement à des distances où le fluide s'écoule de plus en plus rapidement dans le canal de filtration.

Ce phénomène se remarque également pour la suspension de NCC présentée en premier dans cette section, mais est moins présent concernant la suspension de Lap1-tspp6.

3. Etude des contraintes lors du procédé d'ultrafiltration

3.1 Suspension de NCC

La **Figure 6. 9 a) et b)** présente les contraintes obtenues sur 2000 et 3500 μm de distance lors de l'étape de filtration 5 d'une suspension de NCC.

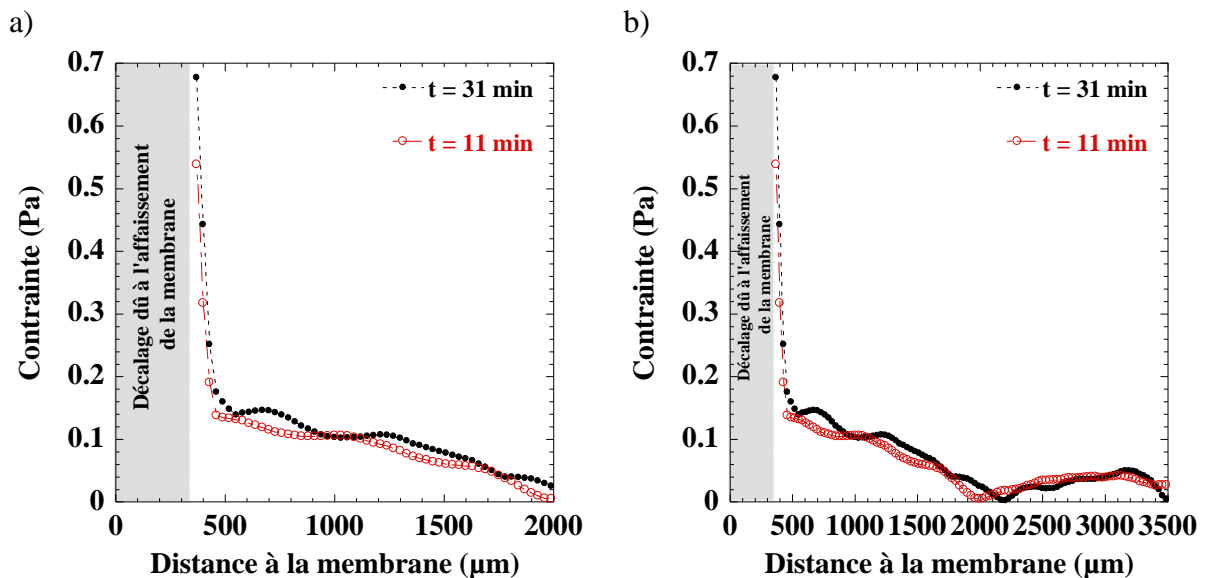


Figure 6. 9 : Evolution de la contrainte au cours du temps de filtration d'une suspension de NCC, a) sur 2000 μm de distance au-dessus de la membrane, b) sur 3500 μm de distance au-dessus de la membrane. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, étape 5, $Q = 0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Lors de cette étape de filtration, les deux différents profils de contraintes montrent des comportements similaires quelques soit l'instant de filtration. Une contrainte maximum est présente au voisinage des 350 μm de distance au-dessus de la membrane, d'environ 0.55 Pa à $t = 11 \text{ min}$ et 0.7 Pa à $t = 31 \text{ min}$. La contrainte augmente près de la surface de la membrane pour des temps de filtration croissants car la fraction volumique augmente au cours du temps, en raison d'une couche concentrée qui se forme progressivement.

Les **Figure 6. 10 a) et b)** montrent l'augmentation de la fraction volumique au sein de cette couche concentrée en fonction de la distance à la membrane et l'évolution du gradient de cisaillement ainsi que du profil de contrainte.

Après 11 minutes de filtration (**Figure 6. 10 a)**), lorsque l'on s'éloigne de la membrane, la contrainte diminue depuis une valeur de 0.7 Pa vers une valeur sensiblement constante comprise entre 0 et 0.1 Pa, en raison de l'absence de couche concentrée à ces

distances, et de la diminution constante du gradient de cisaillement, qui indique un écoulement sans influence de couches concentrées. Il y a donc une seule zone de comportement nommée zone C, qui correspond à la veine fluide dans le canal de filtration.

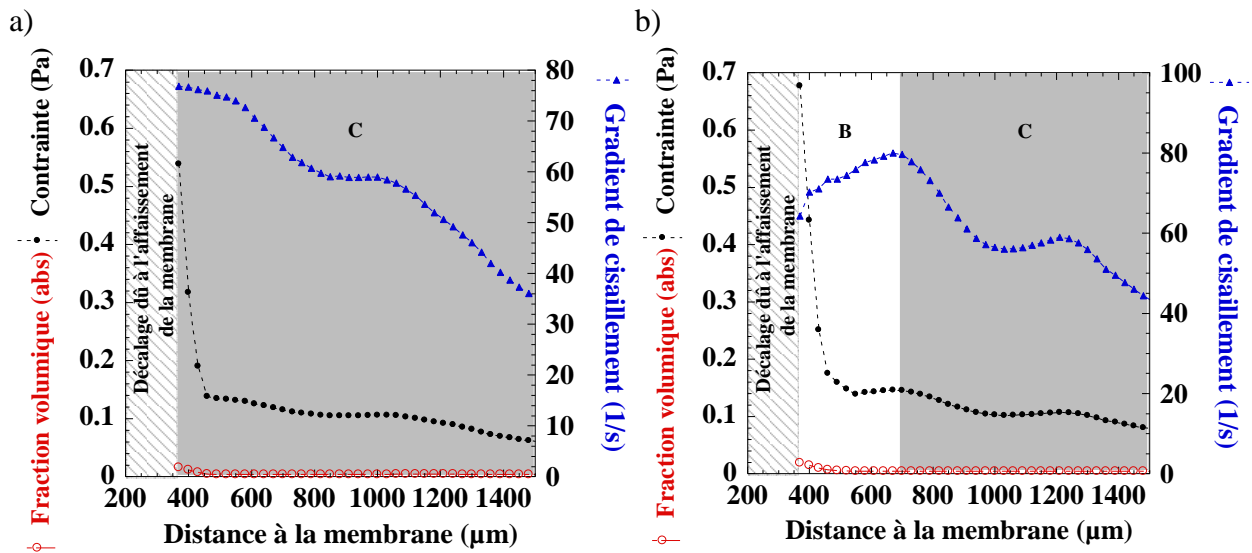


Figure 6. 10 : Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d'une suspension de NCC, a) $t = 11$ min, b) $t = 31$. $C_{NCC} = 0.7$ wt%, étape 5, $Q = 0.1$ L.min⁻¹, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar.

Après 31 minutes de filtration (**Figure 6. 10 b**)), une seconde zone de comportement (zone B) apparaît près de la surface de la membrane, à l'intérieur de laquelle le gradient de cisaillement augmente jusqu'à une valeur maximale, en lien avec la baisse de la concentration pour des distances croissantes de la surface de la membrane. Ceci génère des contraintes plus importantes en lien avec les courbes d'écoulements obtenues par rhéométrie (**Figure 6. 11**). Sur la **Figure 6. 11** sont reportées les valeurs de contrainte calculées et de gradients de cisaillement déduites des mesures des PIV, lors des expériences de filtration. Ces valeurs se positionnent dans la partie basse de la courbe d'écoulement mesurée en rhéométrie, et pour des fractions volumiques ne dépassant pas 4 vol%, ce qui correspond à des comportements rhéologiques newtoniens à rhéofluidifiants concernant les NCC, pour toutes les conditions de filtration explorées.

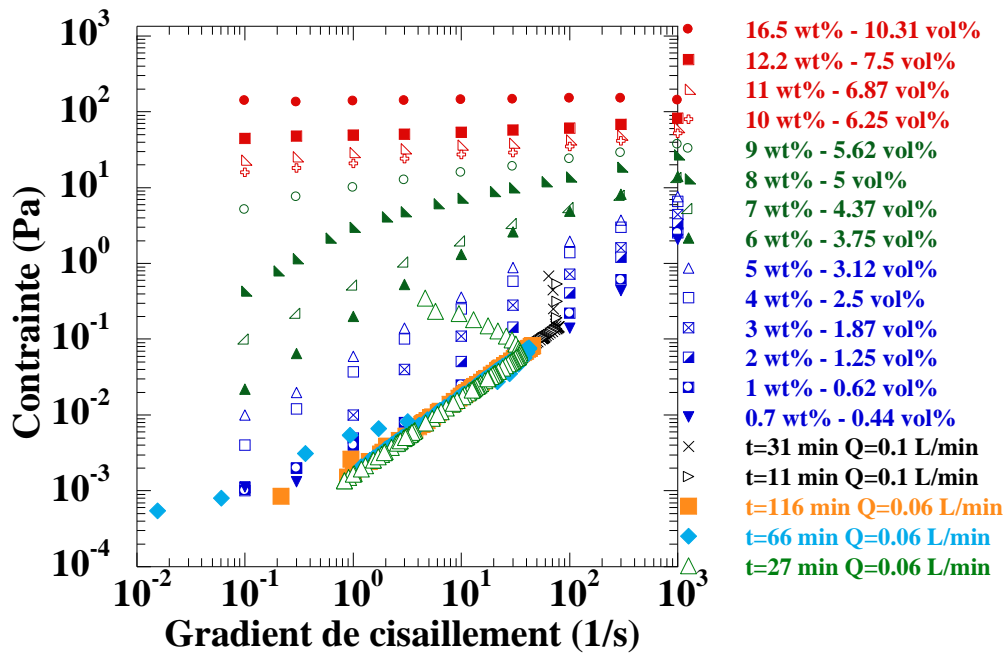


Figure 6. 11 : comparaison des courbes d'écoulement obtenues en rhéométrie pour des suspensions de NCC et des valeurs de contrainte mesurées lors du procédé de filtration d'une suspension de NCC lors des étapes 5 et 6. $C_{NCC} = 0.7 \text{ wt\%}$, étape 5 $Q = 0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, étape 6 $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

En ce qui concerne la contrainte lors de l'étape 6 de filtration (réduction du débit de 0.1 à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), le même comportement que précédemment est observé (Figure 6. 12 a) et b)). Après 27 minutes de filtration, la valeur de la contrainte à $350 \text{ }\mu\text{m}$ au-dessus de la membrane est de 0.35 Pa , puis diminue ensuite jusqu'à environ $2500 \text{ }\mu\text{m}$ au-dessus de la membrane pour atteindre la valeur sensiblement nulle. De la même façon que pour le gradient de vitesse, à cette distance la vitesse atteint son maximum pour ensuite diminuer. La contrainte est alors minimale car le fluide est en plein écoulement.

Il est à noter que pour des temps de filtration équivalents, la diminution du débit entraîne une diminution de la contrainte car le gradient de cisaillement diminue. Cette observation met en évidence l'importance du champ hydrodynamique dans la formation des couches concentrées lors de la filtration.

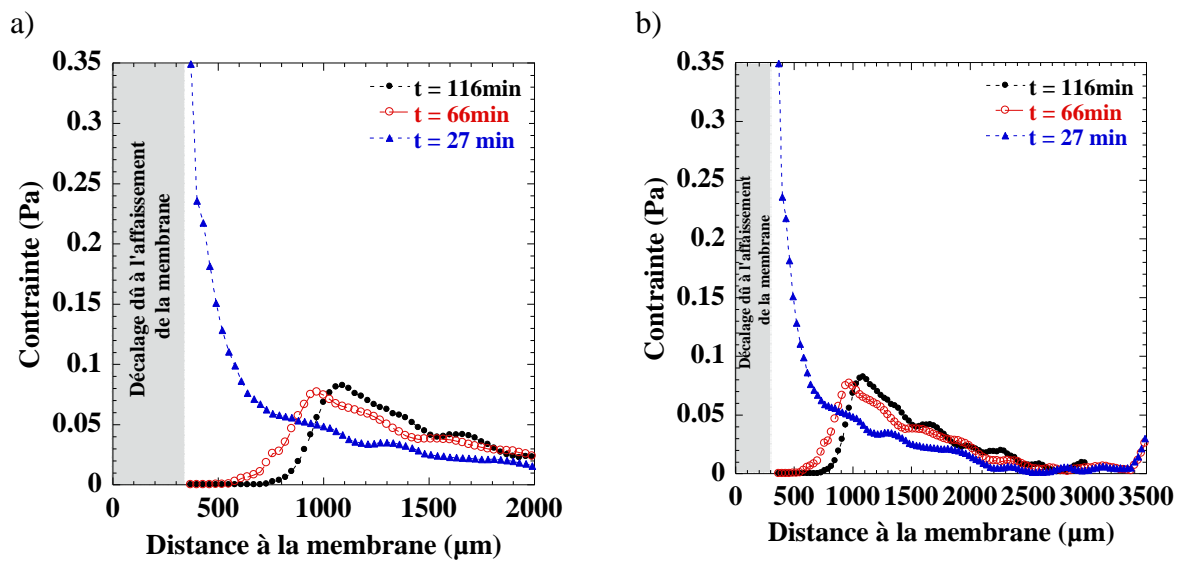


Figure 6. 12 : Evolution de la contrainte au cours du temps de filtration d'une suspension de NCC, a) sur 2000 μm de distance au-dessus de la membrane, b) sur 3500 μm de distance au-dessus de la membrane. $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, étape 6, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Lorsque le temps de filtration augmente, les profils de contraintes laissent apparaître une zone où la contrainte est nulle, depuis 350 μm jusqu'à 550 μm à 66 minutes de filtration et 700 μm à 116 minutes de filtration. La contrainte augmente ensuite lorsque le gradient de cisaillement augmente également, ce qui correspond à la mise en place d'un écoulement sous l'effet des contraintes appliquées au sein de la couche concentrée. Le niveau de contrainte maximum atteint est alors de 0.85 Pa environ.

La **Figure 6. 13 a)** montre les courbes de la fraction volumique, du gradient de vitesse et de la contrainte après 27 minutes de filtration lors de l'étape de filtration 6, à un débit de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. A cet instant, de la même façon que pour le dernier temps de l'étape précédente (**Figure 6. 10 b)**), les deux zones de comportement B et C sont visibles. Dans la zone B le gradient de cisaillement au voisinage des 350 μm au-dessus de la membrane est d'une valeur faible (environ 5 s^{-1}), puis augmente jusqu'à une valeur maximale de 35 s^{-1} environ, l'écoulement se met en place au sein de la couche de polarisation de concentration. Ce phénomène est rendu possible par la diminution de la fraction volumique pour des distances croissantes à la surface de la membrane, la contrainte calculée est donc suffisante pour mettre en écoulement les particules agglomérées. Dans cette zone, la contrainte diminue rapidement d'une valeur de 0.35 Pa à une valeur plus faible d'environ 0.07 Pa, en adéquation avec les courbes d'écoulements correspondantes (**Figure 6. 11**). Le gradient de cisaillement diminue ensuite, alors que la fraction volumique a atteint la valeur initiale, ce qui notifie la transition vers la zone C dans laquelle aucune couche concentrée n'influence l'écoulement. La

contrainte diminue plus lentement en suivant les valeurs obtenues en rhéométrie pour des gradients de cisaillement correspondants, comprises entre 0.07 Pa et 0 Pa.

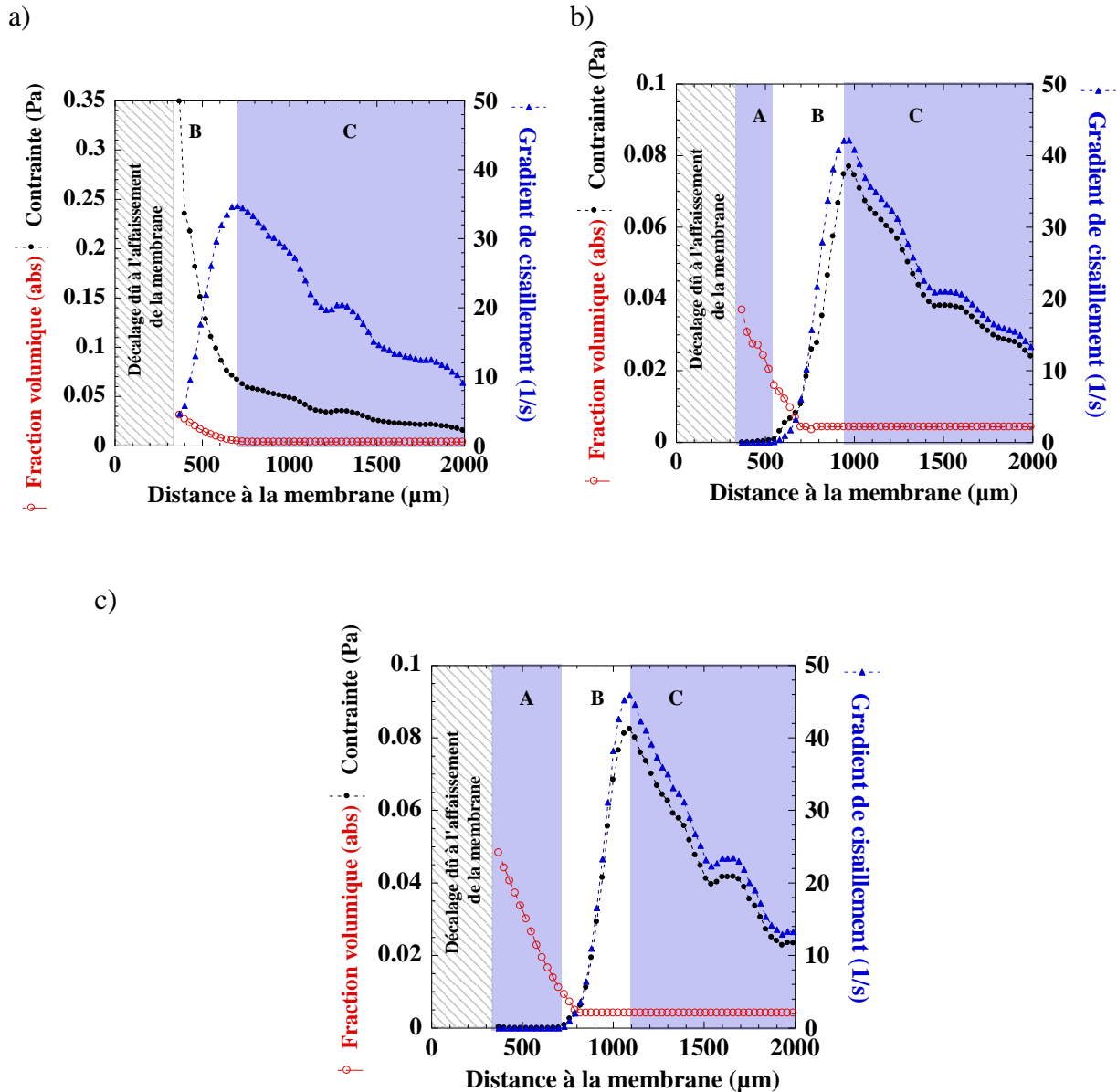


Figure 6. 13 : Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d’une suspension de NCC, a) $t = 0$ min, b) $t = 66$ min et c) $t = 116$ min. $C_{NCC} = 0.7$ wt%, étape 6, $Q = 0.06$ L.min⁻¹, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar.

La **Figure 6. 13 b)**, représentant les mêmes résultats à 66 minutes de filtration, montre cette fois-ci une nouvelle zone de comportement : une zone A qui correspond à la couche de colmatage formée lors du procédé d’ultrafiltration d’environ 500 µm au-dessus de la membrane. En effet la vitesse est nulle sur cette zone, ce qui est indiqué par une valeur du gradient de cisaillement sensiblement nulle, il n’y a donc aucun écoulement, et la valeur de la contrainte dans cette zone est également sensiblement nulle, en adéquation avec les courbes

d'écoulement obtenues pour de telles concentrations (**Figure 6. 11**). Lorsque la fraction volumique atteint une valeur assez faible, inférieure à 2 vol% (3.2 wt%), le gradient de cisaillement et la contrainte augmentent alors simultanément ce qui permet la mise en écoulement des couches concentrées (zone B). Le gradient de cisaillement et la contrainte augmentent jusqu'à atteindre un maximum à une distance d'environ 950 μm au-dessus de la membrane, distance à partir de laquelle aucune couche concentrée n'influence l'écoulement. La contrainte est alors de 0.07 Pa, et le cisaillement d'environ 40 s^{-1} . Il est à noter qu'à cette distance la concentration est égale à la concentration initiale, la contrainte dans la zone C diminue ensuite en suivant les courbes d'écoulement, de la même façon que précédemment.

Les mêmes phénomènes sont observés à un temps de filtration plus avancé, comme par exemple pour $t = 116$ min (**Figure 6. 13 c**). La zone A s'étire sur une distance de 670 μm , sur cette distance la fraction volumique passe d'une valeur de 4.81 vol% (7.7 wt%) à 1.37 vol% (2.2 wt%). Cette couche correspond au colmatage, à l'intérieur de laquelle aucun écoulement n'est en place, le gradient de cisaillement et la contrainte sont sensiblement nuls. La zone B, dans laquelle un écoulement se met en place, est présente sur une distance de 400 μm au-dessus de la zone précédente. En effet, sur cette distance le gradient de vitesse augmente progressivement, de la même façon que pour l'instant de filtration $t = 66$ min jusqu'à atteindre une valeur maximum. Il est à noter que la contrainte atteint également une valeur maximum de 0.08 Pa à la même distance d'environ 1100 μm au-dessus de la surface de la membrane.

Il est intéressant de remarquer qu'au cours du temps de filtration, la zone B de transition (entre l'état arrêté et l'état d'écoulement de la veine fluide) se déplace vers des distances croissantes de la membrane, mais garde les mêmes caractéristiques en terme de niveaux de contraintes et de gradients de cisaillement. Ceci met en évidence la continuité du phénomène de polarisation de concentration au cours du temps, bien qu'une couche plus concentrée et plus épaisse (zone A) se forme au cours du temps de filtration.

Ces informations sont en accord avec le modèle instauré par Trappe *et al.* (2001) et évoqué par Aimar et Bacchin (2010), qui stipule qu'en raison d'une concentration trop élevée ou de forces de cisaillement en paroi trop faibles pour surmonter les interactions inter-colloïdales, l'écoulement de la suspension peut s'arrêter et une phase de gel s'installe à la surface de la membrane (Aimar and Bacchin, 2010; Trappe *et al.*, 2001).

3.2 Suspension de Laponite avec tspp : Lap1-tspp6

La **Figure 6. 14 a)** et **b)** présente les profils de contrainte obtenus lors de l'étape de filtration 1, à un débit tangential de 0.3 L.min^{-1} , pour une suspension Lap1-tspp6.

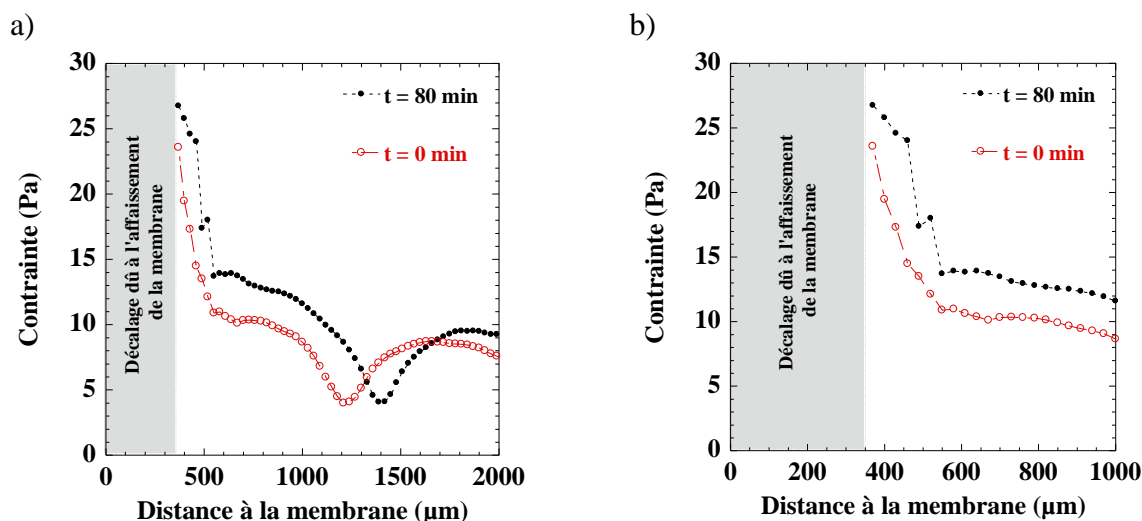


Figure 6. 14 : Evolution de la contrainte dans la couche concentrée de Laponite avec tspp, a) sur une distance de $2000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane, b) sur une distance de $1000 \mu\text{m}$, au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, étape 1 $Q = 0.3 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Le premier temps de filtration ($t = 0 \text{ min}$) montre une valeur d'environ 24 Pa au voisinage des $350 \mu\text{m}$, puis la contrainte diminue jusqu'à environ $1200 \mu\text{m}$ pour atteindre la valeur minimale, qui correspond à la distance où la vitesse est minimale dans le canal de filtration.

Après 80 minutes de filtration, au voisinage de $350 \mu\text{m}$ de la membrane, la contrainte a augmenté et est passée de 24 à 27 Pa , puis suit le même comportement que pour le premier temps de filtration. L'augmentation de la valeur de la contrainte est en lien avec l'augmentation de la concentration au cours du temps pour cette étape de filtration.

Les **Figure 6. 15 a)** et **b)** montrent les courbes de la contrainte, du gradient de cisaillement et de la concentration, respectivement pour les temps de filtration $t = 0 \text{ min}$ et $t = 80 \text{ min}$ de l'étape de filtration 1 ($Q = 0.3 \text{ L.min}^{-1}$) de la suspension Lap1-tspp6. Ces représentations permettent une analyse plus fine en corrélant les différentes informations obtenues jusqu'à présent.

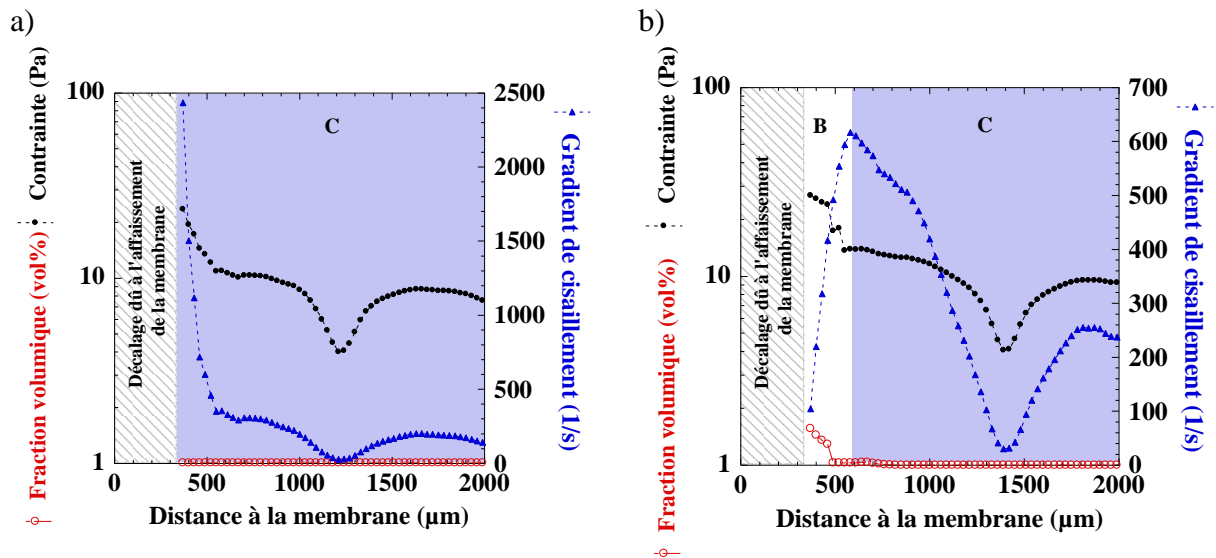


Figure 6. 15 : Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d'une suspension de Laponite avec tsp, a) $t=0$ min, b) $t=80$ min. Lap1-tsp6, $t_p = 12$ jours, étape 1, $Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Au début de cette étape de filtration (**Figure 6. 15 a**)), le gradient de cisaillement au voisinage de $350 \text{ }\mu\text{m}$ de distance est élevé (2500 s^{-1}), en raison de l'absence de couche concentrée car le procédé de filtration est à son état initial, la fraction volumique est égale à la valeur initiale sur toute la gamme de distance. Ce gradient correspond donc au cisaillement du fluide au voisinage de la membrane. La pente de la courbe du gradient de cisaillement à cette distance laisse penser que la valeur du gradient au contact de la membrane (dans une gamme de distance indéterminée dans notre cas d'étude) peut être encore plus élevée. De même, la contrainte obtenue au voisinage des $350 \text{ }\mu\text{m}$, d'environ 30 Pa , correspond à la contrainte exercée au voisinage de la surface de la membrane. Ces résultats mettent en évidence une zone d'écoulement du fluide dans le canal de filtration dès le début de l'étape de filtration, nommée zone C, de la même façon que pour la suspension de NCC (**Figure 6. 13 a**)). En effet, pour cette valeur de fraction volumique (égale à $1 \text{ vol}\%$), et ces valeurs de contrainte et de gradient de cisaillement, les suspensions de Laponite ne présentent pas de seuil d'écoulement (**chapitre 4**).

Après 80 minutes de filtration, le gradient de cisaillement a considérablement diminué au voisinage de $350 \text{ }\mu\text{m}$ de distance, et passe à une valeur de 104 s^{-1} , avant d'augmenter jusqu'à 590 s^{-1} à une distance de $620 \text{ }\mu\text{m}$ environ (**Figure 6. 15 b**)). Le profil de contrainte montre une diminution rapide, en lien avec la diminution de la fraction volumique, jusqu'à ce que celle-ci atteigne une valeur de $1 \text{ vol}\%$, alors que le gradient de cisaillement augmente continuellement pour les mêmes distances au-dessus de la surface de la membrane, jusqu'à

atteindre une valeur maximale. La contrainte est alors égale à la valeur de la contrainte seuil pour des fractions volumiques supérieures à cette valeur. Il est alors possible de définir cette zone comme étant la couche de polarisation de concentration, nommée B, à l'intérieur de laquelle l'écoulement se met en place en raison d'une diminution de la fraction volumique qui permet à la contrainte de cisaillement d'être suffisamment forte pour mettre la suspension en écoulement.

A la suite de cette zone, nous retrouvons le même comportement que pour le premier temps de filtration, un gradient de cisaillement qui diminue. La contrainte suit le même comportement que le gradient de cisaillement, la fraction volumique étant d'une valeur fixe de 1 vol%. Dans cette zone nommée C, l'écoulement n'est plus influencé par la formation de couches concentrées.

Les **Figure 6. 16 a)** et **b)** montrent les profils de contrainte pour l'étape 2 de filtration, avec un débit tangentiel de 0.06 L.min^{-1} .

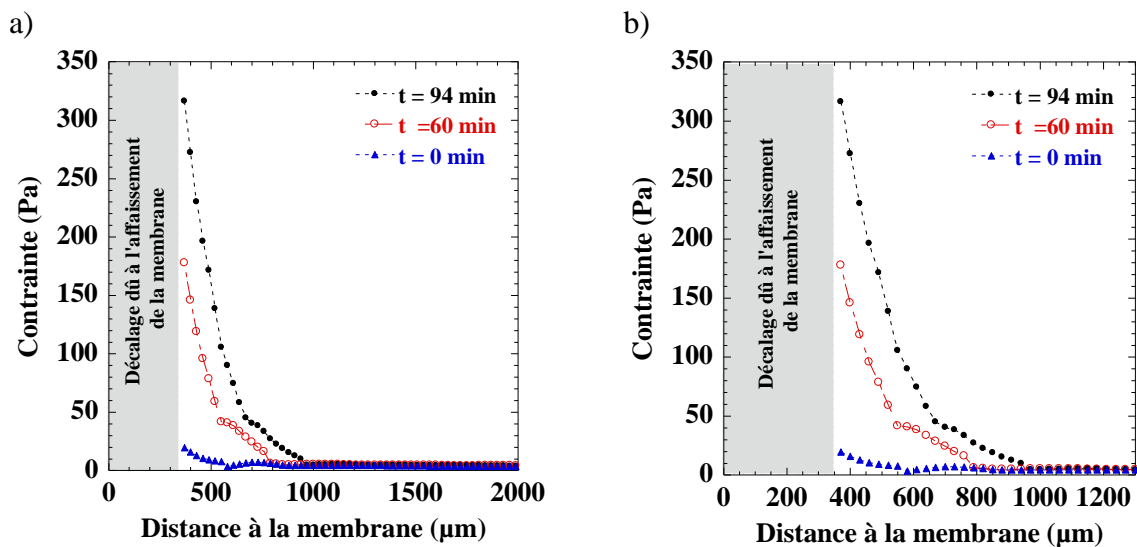


Figure 6. 16 : Evolution de la contrainte dans la couche concentrée de Laponite avec tspp, a) sur une distance de $2000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane, b) sur une distance de $1200 \mu\text{m}$, au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, étape 2 $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Les trois profils de contrainte, correspondants à des temps de filtration croissants, montrent une contrainte maximale obtenue à des distances de $350 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane, et de valeur croissante pour des temps de filtration croissants. Les profils de contrainte montrent des comportements sensiblement égaux pour ces 3 différents temps de filtration : la contrainte diminue pour des distances au-dessus de la surface de la membrane croissantes.

La Figure 6. 17 a), b) et c) montre à son tour les valeurs de contraintes, de gradients de cisaillement, et de fractions volumiques obtenus pour 3 différents temps de filtration lors de l'étape 2 de filtration (0.06 L.min^{-1}) de la suspension Lap1-tssp6 précédemment investiguée.

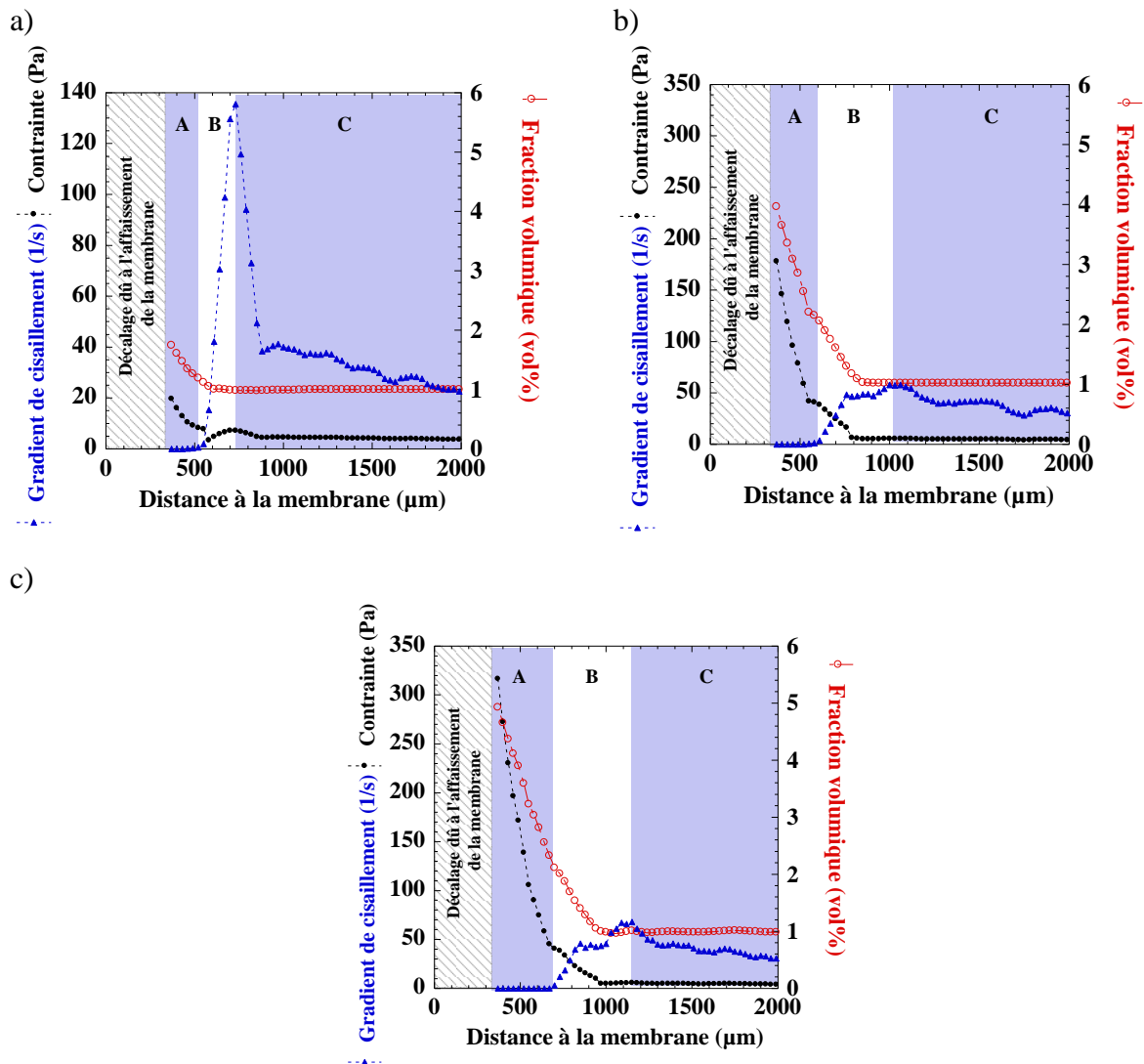


Figure 6. 17 : Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d'une suspension de Laponite avec tssp, a) $t = 0 \text{ min}$, b) $t = 60 \text{ min}$ et c) $t = 90 \text{ min}$. Lap1-tssp6, $t_p = 12 \text{ jours}$, étape 2, $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $PTM = 1.1 \text{ bar}$.

Au premier temps de cette étape de filtration ($t = 0 \text{ min}$, Figure 6. 17 a)), une zone (zone A) où le gradient de cisaillement a une valeur sensiblement nulle apparaît : la couche de concentration a atteint un niveau de fraction volumique passant de 2 vol% à 1 vol%, valeurs trop élevées pour que la contrainte à l'intérieur de cette couche provoque un écoulement. Il est à noter que la valeur de la contrainte est alors celle de la contrainte seuil, et diminue donc

avec la diminution de la fraction volumique. Cette zone correspond à la couche de colmatage, un gel dense s'est formé à la surface de la membrane. A partir d'environ 500 μm le gradient de cisaillement augmente jusqu'à une valeur de 135 s^{-1} à une distance de 730 μm , traduisant le passage du colmatage à la couche de polarisation de concentration à l'intérieur de laquelle un écoulement se met en place (zone B). Dans cette zone, la contrainte suit le comportement rhéologique imposé par le cisaillement alors que la fraction volumique est de valeur constante et égale à 1 vol%. La contrainte augmente légèrement jusqu'à 7.2 Pa, valeur maximale atteinte pour le gradient de cisaillement maximal, et marque la frontière entre la couche de polarisation de concentration (zone B) et une zone C dans laquelle l'écoulement du fluide n'est plus influencé par les couches concentrées en diminuant ensuite jusqu'à atteindre une valeur constante de 4 Pa, en adéquation avec la diminution du gradient de cisaillement.

Pour les deux de temps de filtration suivant ($t = 60$ min et $t = 94$ min, respectivement **Figure 6. 17 b) et c)**), l'épaisseur de la couche de colmatage (zone A) augmente pour un temps de filtration croissant. Dans cette zone où le cisaillement est sensiblement nul, la contrainte adopte le même comportement que le gradient de cisaillement, quelques soient les temps de filtration, en revanche il est à noter que la valeur de la contrainte est plus importante à temps de filtration croissant, en lien avec l'augmentation de la concentration au cours du temps de filtration.

Lorsque la fraction volumique devient inférieure à 2 vol% et est alors assez faible pour permettre au gradient de cisaillement d'augmenter, notifiant la mise en écoulement des couches concentrées (zone B), la contrainte diminue jusqu'à atteindre une valeur constante d'environ 4 Pa. Ceci est en adéquation avec les valeurs de contraintes obtenues lors d'expériences de rhéométrie pour des gradients de cisaillement correspondants. La **Figure 6. 18** montre les courbes d'écoulement obtenues par mesures rhéométriques pour des suspensions de Laponite avec peptisant à plusieurs fractions volumiques, et également les valeurs de contrainte en fonction des gradients de cisaillement obtenues lors de la filtration, à différents temps de filtration et pour les deux étapes de filtration à différents débit. Ce graphique montre que lors de la filtration dans la zone B, où le gradient de cisaillement augmente, la contrainte obtenue est égale aux valeurs de contraintes seuils de chaque fraction volumique obtenue en fonction des gradients de cisaillement mesurés dans cette zone de distance au-dessus de la surface de la membrane. Lorsque le gradient atteint son maximum, lors du passage en zone C avec un écoulement établi, les contraintes obtenues en filtration suivent la courbe d'écoulement obtenue en rhéométrie pour une fraction volumique de 1 vol%, valeur de fraction obtenue dans le canal de filtration aux distances associées aux gradients de cisaillement correspondants.

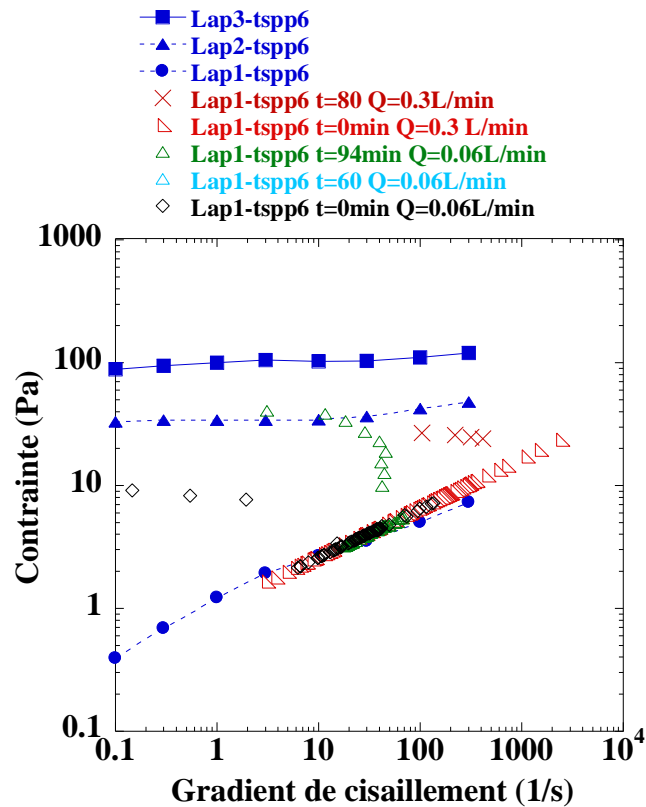


Figure 6. 18 : comparaison des courbes d'écoulement de suspensions de Laponite avec peptisant obtenues en rhéométrie et des valeurs de contraintes mesurées lors des deux étapes de filtration et au cours du temps. Lap1-tspp6, $t_p = 12$ jours, $T = 25$ °C.

Ces résultats mettent en évidence une différence de mise en écoulement des couches concentrées de suspensions de NCC et de suspensions de Laponite avec peptisant, en raison de la différence de leur comportement rhéologique. L'importance du rôle joué par le comportement rhéologique du fluide dans la mise en place de l'écoulement et la formation des couches de concentration est donc ainsi démontrée.

3.1 Suspension de Laponite sans tspp : Lap1-tspp0

La **Figure 6. 19** présente les niveaux de contraintes obtenus pour la première étape de filtration ($Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) menée lors des expériences de l'ESRF sur une suspension de Laponite sans tspp (Lap1-tspp0).

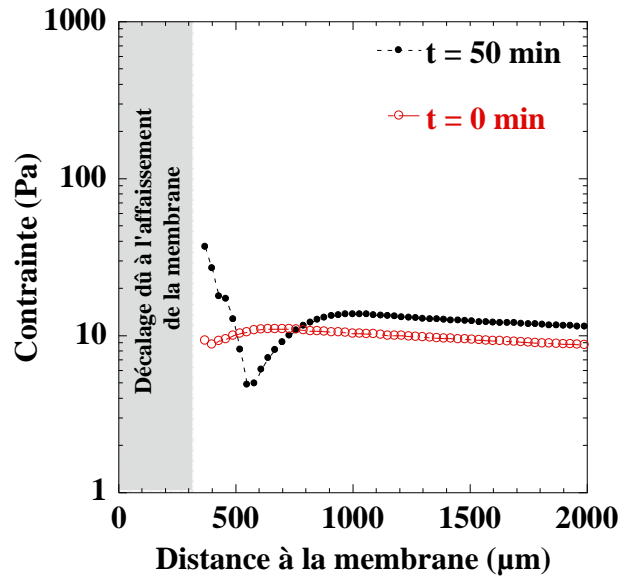


Figure 6. 19 : Evolution de la contrainte dans la couche concentrée de Laponite sans tspp sur une distance de 2000 μm au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, étape 1 $Q = 0.3$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25$ °C, $\text{PTM} = 1.1$ bar.

Lors de la première étape de filtration (Figure 6. 19) le premier temps de filtration montre une contrainte sensiblement constante de 10 Pa sur toute la gamme de distances mesurées, car aucune couche concentrée n'est encore formée au lancement de la filtration.

Au second temps de filtration de cette étape, il est à noter que la valeur de la contrainte a augmenté au voisinage des 350 μm de distance au-dessus de la membrane pour atteindre environ 30 Pa, et diminue ensuite vers une valeur minimale avant de se stabiliser, de la même façon que pour la Laponite avec tspp.

Les Figure 6. 20 a) et b) mettent en évidence l'apparition des différentes zones A, B et C correspondant au colmatage, à la couche de polarisation de concentration et au reste du fluide en écoulement, en montrant les courbes de contrainte et de gradient de cisaillement pour les différents temps de filtration de l'étape 1 de filtration, concernant la suspension Lap1-tspp0.

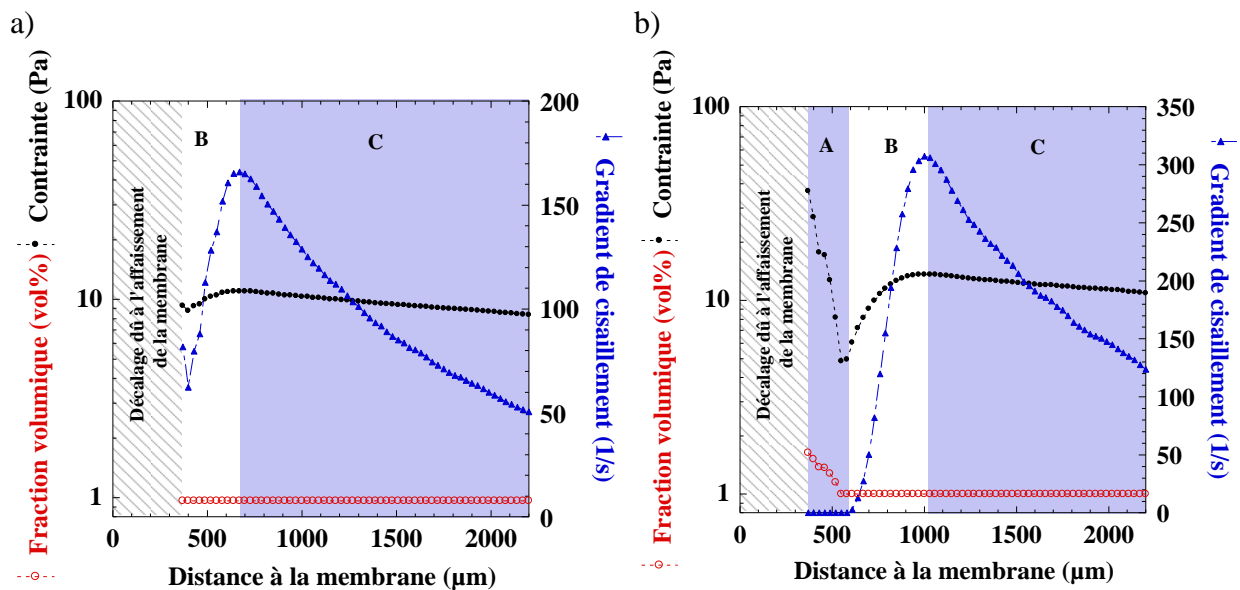


Figure 6. 20 : Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d'une suspension de Laponite sans tspp, a) $t = 0$ min, b) $t = 50$ min. Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, étape 1, $Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$

Pour le premier temps de filtration (**Figure 6. 20 a)**), la contrainte reste constante et de valeur égale à la contrainte obtenue lors des mesures rhéométriques correspondantes à une fraction volumique de 1 vol% (**Figure 6. 21**). En revanche, le gradient de cisaillement augmente de 370 μm à 670 μm de distance, ce qui informe qu'une zone se forme près de la membrane à l'intérieur de laquelle le champ d'écoulement évolue en fonction de la distance. Une couche de polarisation de concentration est alors en train de se former, dès le début du procédé (zone B). Le maximum atteint par le gradient de cisaillement marque la transition entre la zone B et la zone C où le fluide s'écoule sans aucune influence d'une concentration de particules à la membrane

Après 50 minutes de filtration (**Figure 6. 20 b)**), le gradient de cisaillement montre une valeur sensiblement nulle de 350 à 580 μm , correspondant à la formation d'une couche de colmatage (zone A), à l'intérieur de laquelle la fraction volumique a augmenté. A ces valeurs de fractions volumiques, les suspensions de Laponite présentent un seuil d'écoulement. La contrainte alors mesurée pour ces fractions volumiques correspond à la contrainte seuil de la suspension. Les contraintes mesurées dans la zone A varient de 37 Pa à 5 Pa, correspondant à une fraction volumique de 1.6 vol% à 1 vol%. Lorsque la fraction volumique atteint une valeur assez faible, la contrainte est alors suffisamment forte pour mettre en place un écoulement au sein des couches concentrées, ce qui correspond à la polarisation de concentration (zone B). Une contrainte de 5 Pa est donc nécessaire pour une fraction volumique de 1 vol% pour induire un écoulement des particules au sein des couches

concentrées. La contrainte augmente ensuite légèrement pour se stabiliser à une valeur d'environ 11 Pa lorsque que le gradient de cisaillement a atteint son maximum, traduisant le fait que le fluide s'écoule alors sans influence des couches concentrées (zone C).

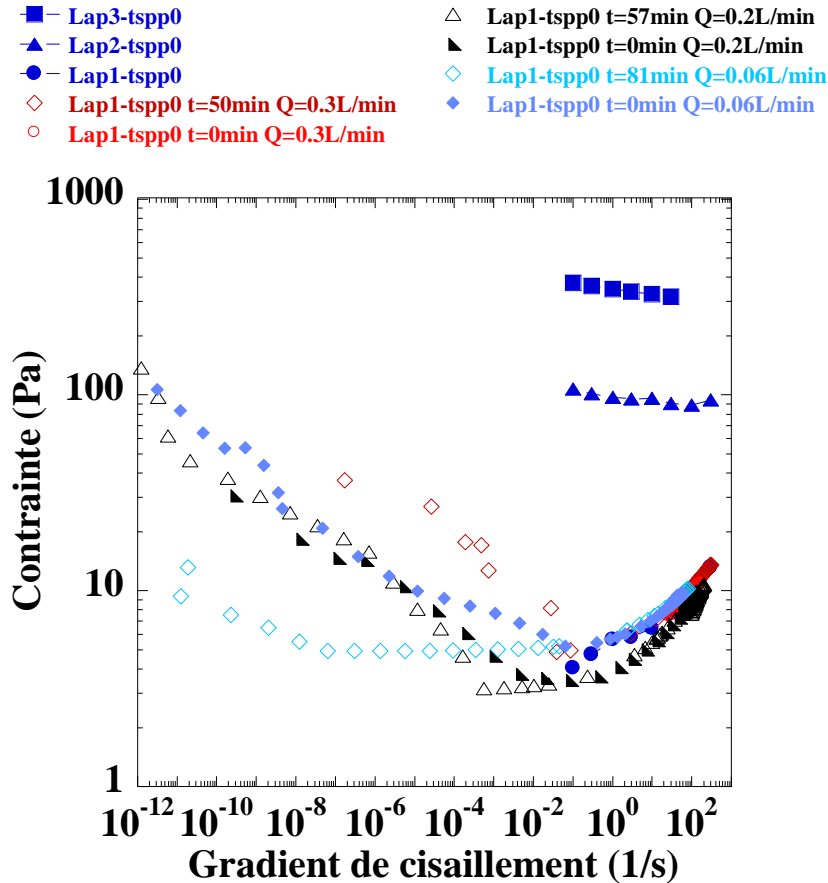


Figure 6. 21 : comparaison des courbes d'écoulement de suspensions de Laponite sans peptisant obtenues en rhéométrie et des valeurs de contrainte mesurées lors des trois étapes de filtration et au cours du temps. Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, $T = 25$ °C.

La Figure 6. 22 présente les contraintes obtenus au cours du temps de filtration pour l'étape 2 de filtration, à un débit tangentiel de $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Au début de la filtration ($t = 0 \text{ min}$), la contrainte montre le même comportement que celui obtenu à la fin de l'étape précédente et affiche des valeurs de contrainte similaires. Après 57 minutes de filtration, le profil de contrainte montre des contraintes plus fortes au voisinage de la membrane. La contrainte atteint une valeur de 250 Pa à $370\mu\text{m}$ de distance, puis suit le même comportement que la contrainte au début de la filtration et diminue pour ensuite se stabiliser à une valeur d'environ 10 Pa.

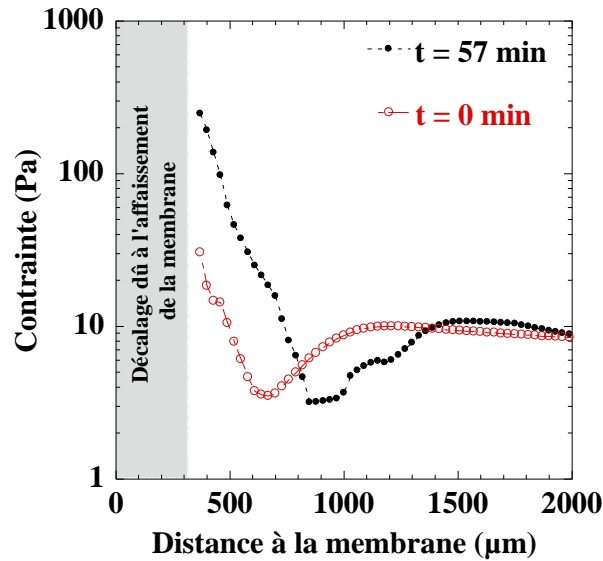


Figure 6. 22 : Evolution de la contrainte dans la couche concentrée de Laponite sans tspp sur une distance de 2000 µm au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp0, étape 2 $Q = 0.2 \text{ L.min}^{-1}$, $t_p = 12$ jours, $T = 25 \text{ °C}$, $PTM = 1.1 \text{ bar}$.

L'étape 2 de filtration, avec un débit tangentiel de 0.2 L.min^{-1} va être à son tour étudiée en détail dans le paragraphe suivant (Figure 6. 23 a) et b)).

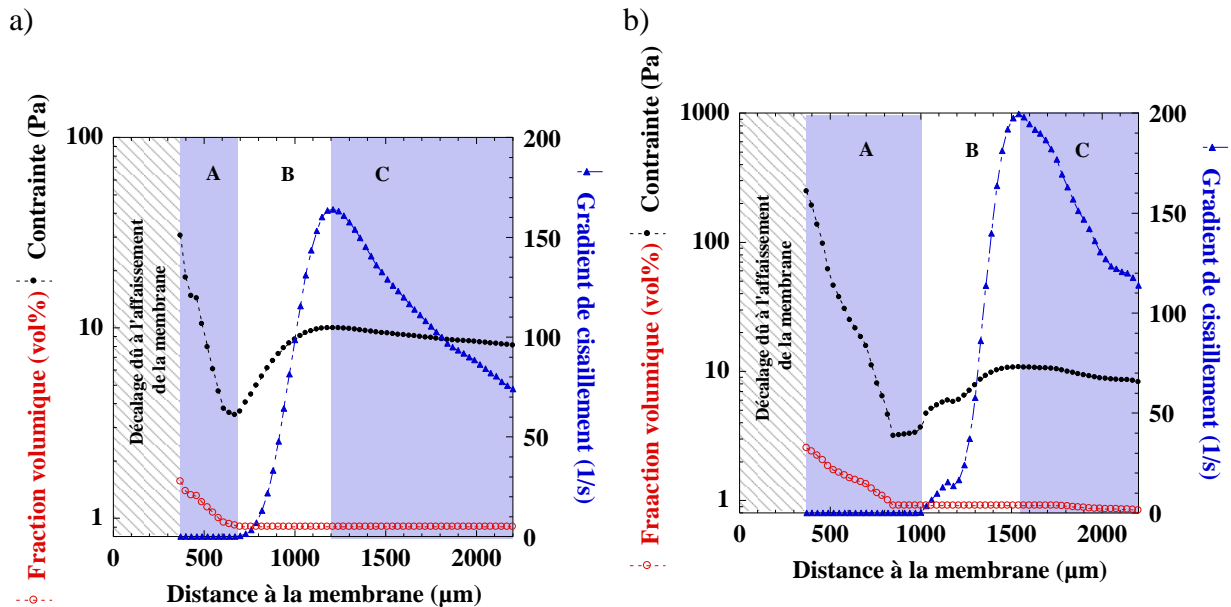


Figure 6. 23 : Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d'une suspension de Laponite sans tspp, a) $t = 0 \text{ min}$, b) $t = 59 \text{ min}$. Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, étape 2 $Q = 0.2 \text{ L.min}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $PTM = 1.1 \text{ bar}$.

Lorsque le débit est diminué à $Q = 0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, les mesures correspondantes au premier temps de filtration (**Figure 6. 23 a**) montrent un profil de contrainte avec un comportement et des valeurs similaires à ceux obtenus lors du dernier temps de filtration de l'étape précédente. Le gradient de cisaillement se comporte également sensiblement de la même façon que celui mesuré au dernier temps de l'étape précédente.

Après 59 minutes de filtration (**Figure 6. 23 b**), la couche de colmatage s'étend jusqu'à $1000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane (zone A). Les profils de contrainte et de gradients de cisaillement se comportent de la même façon qu'au début de l'étape de filtration, à la différence que les valeurs de contrainte sont plus fortes dans la couche de colmatage (zone A), en raison de l'augmentation de la fraction volumique au cours du temps de filtration. De la même façon que pour la Laponite avec tspp, les contraintes mesurées dans la zone A correspondent aux contraintes seuils associées à chaque valeur de fraction volumique : la contrainte passe d'une valeur de 250 Pa pour une fraction volumique de $2.5 \text{ vol}\%$ à 3 Pa pour une fraction volumique de $1 \text{ vol}\%$. Lors de l'obtention de cette valeur de fraction volumique, le gradient de cisaillement augmente, marquant la transition vers la couche de polarisation de concentration (zone B), et la contrainte mesurée est similaire à celle des courbes d'écoulement mesurées par rhéométrie.

La **Figure 6. 24** montre l'évolution de la contrainte lors de la dernière étape de filtration ($Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) d'une suspension de Laponite sans tspp lors des expériences suivant le protocole de l'ESRF.

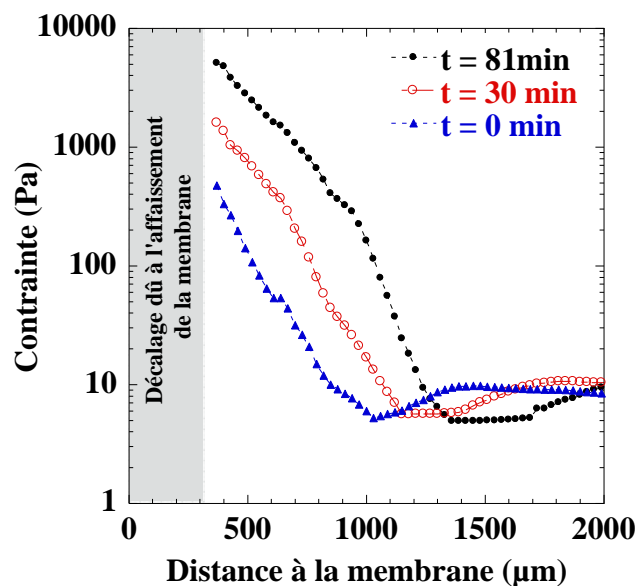


Figure 6. 24 : Evolution de la contrainte dans la couche concentrée de Laponite sans tspp sur une distance de $2000 \mu\text{m}$ au-dessus de la membrane au cours du temps de filtration avec le

décalage dû à l'affaissement de la membrane. Lap1-tspp0, $t_p = 12$ jours, étape 3, $Q = 0.06$ L.min⁻¹, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar.

Lors de la dernière étape de filtration, à un débit de 0.06 L.min⁻¹ (**Figure 6. 24**), les profils de contraintes pour trois temps de filtration différents se comportent de la même façon que précédemment : la valeur de la contrainte est la plus élevée au voisinage de 370 μm de distance, et est plus importante à temps de filtration croissant en lien avec l'augmentation de la fraction volumique au cours du temps de filtration, puis diminue lorsque l'on s'éloigne de la membrane. Il est à noter que les valeurs de contrainte obtenues sont bien supérieures, à des débits identiques, que celles obtenues pour des suspensions de Laponite avec peptisant pour un comportement similaire : au temps $t = 81$ minutes de filtration, les contraintes mesurées dans la zone A passent de 5100 Pa à 5 Pa. Par ailleurs il est à noter que l'évolution des contraintes ainsi que leurs valeurs sont bien différentes de celles des suspensions de NCC (**Figure 6. 12** et **Figure 6. 16**). Cela met en évidence le rôle important du comportement rhéologique de la suspension sur les contraintes qui s'exercent lors de l'écoulement au voisinage de la membrane.

Lors du passage à l'étape 3, avec un débit tangentiel de 0.06 L.min⁻¹, le premier temps de filtration (**Figure 6. 25 a**) montre sensiblement le même profil de contrainte que celui obtenu au dernier temps de filtration de l'étape précédente (**Figure 6. 23 b**), avec une couche de colmatage d'environ 1000 μm (zone A). La valeur du gradient de cisaillement a diminué en raison de la baisse du débit tangentiel.

Pour des temps de filtration croissants, l'épaisseur de la couche de colmatage augmente (zone A) (**Figure 6. 25 b** et **c**). La contrainte mesurée dans cette zone, de la même façon que précédemment, correspond à la contrainte seuil des suspensions de Laponite, et est donc plus importante à temps de filtration croissant en lien avec l'augmentation de la fraction volumique au cours du temps. Il est à noter que les valeurs des contraintes obtenues au sein des couches concentrées correspondent aux valeurs obtenues par mesures rhéométriques (chapitre 4), comme le montre la **Figure 6. 21**.

A la différence des deux suspensions étudiées précédemment (NCC et Lap1-tspp6), il est à remarquer que le passage de la couche de colmatage (zone A) à la couche de polarisation de concentration (zone B) a lieu alors que la valeur de la fraction volumique est constante et de 1 vol%, qui est la fraction volumique initiale de la suspension. A cette valeur, une suspension de Laponite sans tspp se trouve dans un régime de comportement de fluide à seuil.

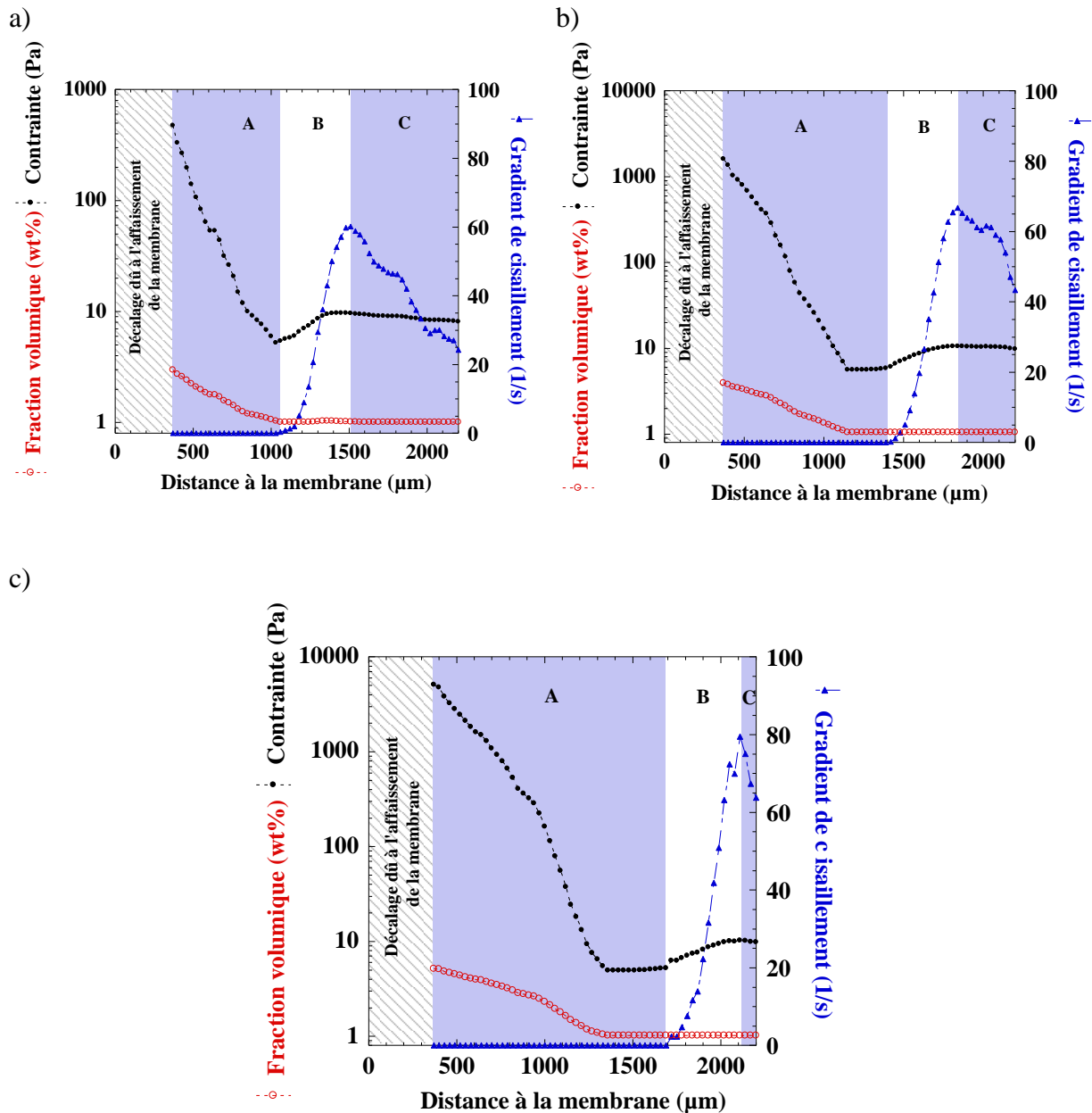


Figure 6. 25 : Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d'une suspension de Laponite sans tsp, a) $t = 0$ min, b) $t = 35$ min et c) $t = 81$ min. Lap1-tsp0, $t_p = 12$ jours, étape 3, $Q = 0.06$ L.min⁻¹, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar

Il existe donc une zone de transition entre A et B pour laquelle une suspension de Laponite à fraction volumique constante, passe d'un état déstructuré dû au cisaillement dans le canal de filtration, le circuit et la pompe, à un état de restructuration au contact des couches plus concentrées près de la membrane. La transition sol/gel « dynamique » est ainsi mise en évidence et montre l'importance du caractère thixotrope du comportement rhéologique de ces suspensions : la structure et les contraintes internes de la suspension varient en fonction des conditions d'écoulement de la suspension (Pignon et al., 2012). Ces systèmes suivent des évolutions de contraintes dépendantes du temps et de l'intensité de la sollicitation à laquelle

elles ont été soumises, et ceci sur des échelles de temps suffisamment longues vis-à-vis des phénomènes d'organisation induits par l'effet de pression et de cisaillement imposé simultanément par la filtration. L'historique des cisaillements imposés à ces suspensions ont ainsi un effet sur les mécanismes de structuration et déstructuration des couches concentrées près des membranes comme montré précédemment (Pignon *et al.*, 2012).

En revanche, si l'on compare pour une suspension de Laponite avec tspp la fraction volumique, pour laquelle le seuil d'écoulement apparaît se trouve entre 1 vol% et 2 vol% (concentration sol/gel « statique »). Les profils de contrainte montrent le passage de la couche de colmatage (sans écoulement) à la couche de polarisation de concentration (mise en place de l'écoulement) pour des fractions volumiques comprises entre ces valeurs, en raison du changement de comportement des suspensions dans cette gamme de fractions volumiques. A nouveau ces observations mettent en évidence le lien étroit entre la transition sol/gel des suspensions et le passage des zones A à B.

L'importante du comportement rhéologique des suspensions dans la formation des couches concentrées est mise en avant à travers ces résultats. En effet, pour des suspensions de NCC, la contrainte suit le comportement du gradient de cisaillement, quelle que soit la concentration (sur nos gammes de concentration étudiées), alors que pour des suspensions qui présentent un seuil d'écoulement la valeur de la contrainte diminue jusqu'à ce que la fraction volumique atteigne une valeur donnée, correspondant à une contrainte critique de la transition sol/gel « dynamique » ou « statique ». Cette contrainte critique devient alors assez puissante pour provoquer un écoulement au sein des couches concentrées, qui sont plus cohésives pour la Laponite sans tspp que pour les autres suspensions étudiées.

3.2 Modélisation des contraintes

Les **Figure 6. 26** et **Figure 6. 27** présentent les cartes de contraintes seuil obtenues d'après des résultats de profils de concentration durant la thèse de Y Jin dans la même cellule de filtration sur toute la longueur de la membrane pour un débit de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une suspension de Laponite à 1 vol% avec tspp (**Figure 6. 26**) et sans tspp (**Figure 6. 27**).

Ces deux figures montrent que la contrainte seuil est élevée à la surface de la membrane (présence d'un gel), et diminue à des distances croissantes au-dessus de la surface de la membrane. Pour une suspension sans tspp, les niveaux de contraintes, à distances égales, sont plus élevés que pour une suspension de Laponite avec tspp.

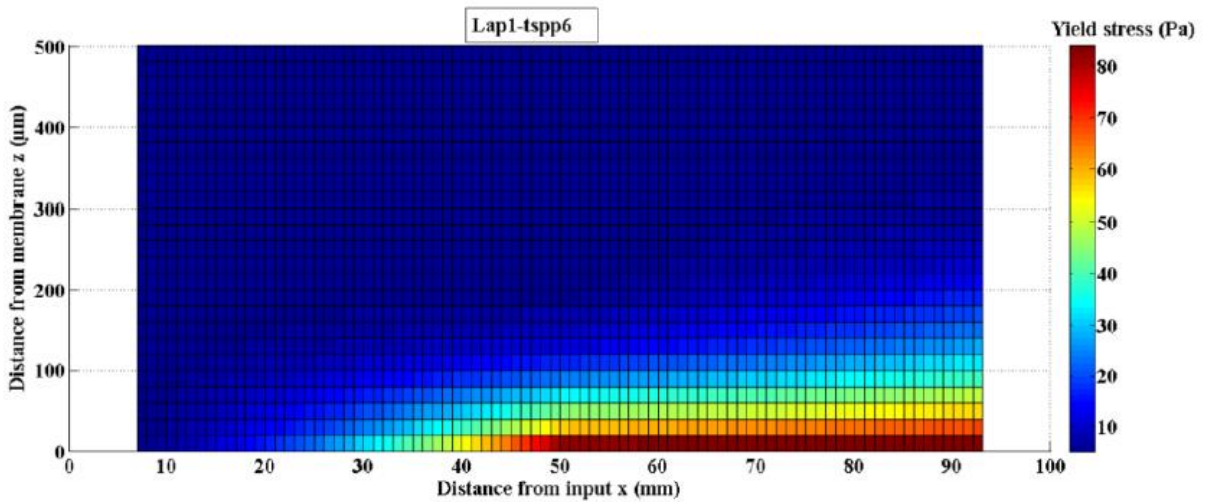


Figure 6. 26 : Carte des contraintes pour une suspension de Laponite avec tspp, adaptée de la thèse de Jin (2014). Lap1-tspp6, $Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $t_p = 12$ jours, $PTM = 1.1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

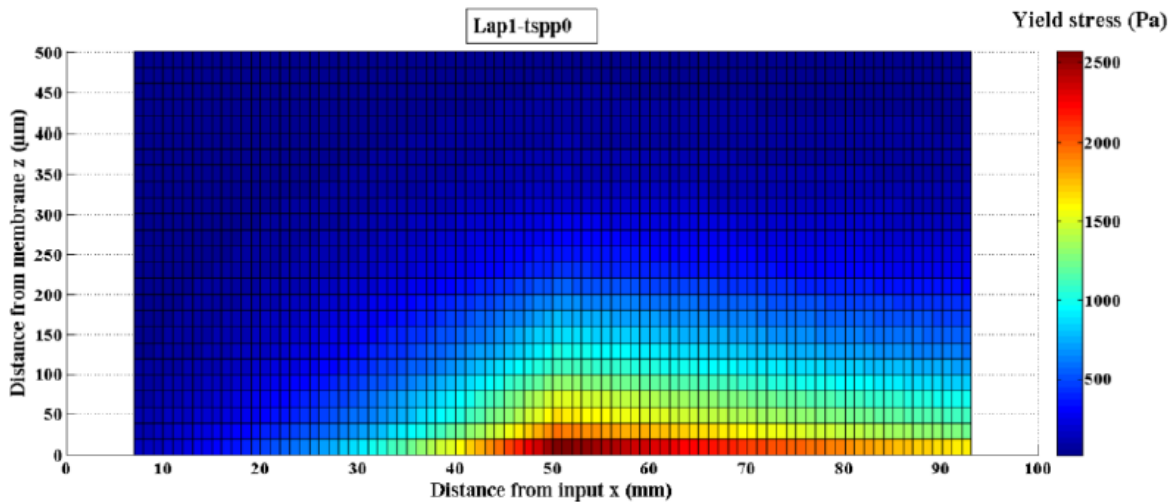


Figure 6. 27 : Carte des contraintes pour une suspension de Laponite sans tspp, adaptée de la thèse de Jin (2014). Lap1-tspp0, $Q = 0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $t_p = 12$ jours, $PTM = 1.1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Au voisinage de la membrane et au centre de la cellule ($x=50 \text{ mm}$), la valeur de contrainte est d'environ 2500 Pa pour la Laponite sans tspp alors que l'on atteint environ 80 Pa pour la Laponite avec tspp selon les travaux de Y. Jin (2014). A cause de l'indétermination causée par l'affaissement de la membrane, seules les valeurs à partir de 370 μm au-dessus de la membrane peuvent être comparées. A partir d'environ 400 μm , les simulations de Y. Jin montre que les contraintes sont inférieures à 500 Pa pour la Laponite sans tspp, et d'une valeur d'environ 10 Pa pour la Laponite avec tspp. Les valeurs obtenues par modélisation sont donc du même ordre de grandeur et les contraintes obtenues pour les suspensions de Laponite avec ou sans tspp évoluent vers les mêmes niveaux de contrainte que celles qui sont présentées dans notre étude, et obtenues de façon originale à partir de valeurs expérimentales concernant la vitesse et le comportement rhéologique.

3.3 Etude des gradients de cisaillement et contraintes le long de la cellule

Les figures ci-dessous (**Figure 6. 28 a) et b)**) nous montrent l'évolution des gradients de cisaillement et de contrainte le long de la cellule à chaque fenêtre notée F1 F2 F3, lors de filtrations d'une suspension de NCC. Ces résultats sont obtenus à des temps sensiblement identiques, une différence de l'ordre d'une dizaine de minutes est observée en raison du déplacement d'une fenêtre à l'autre, ce qui est faible vis-à-vis du temps de filtration élevé de 100 minutes pour lequel le profil de concentration est stabilisé.

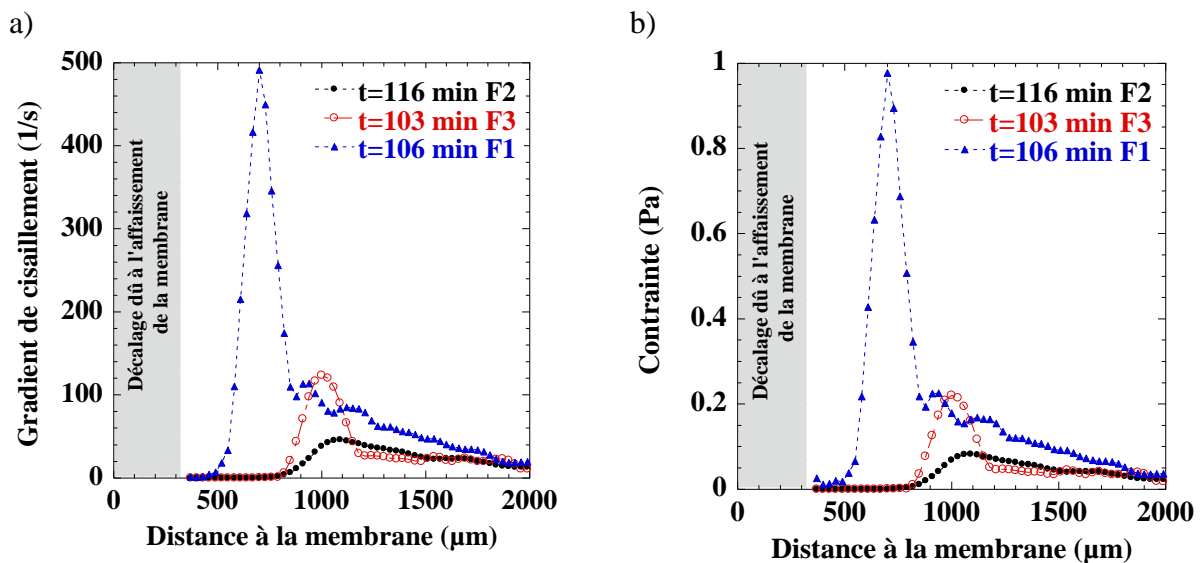


Figure 6. 28 : a) Gradient de vitesse et b) contrainte, aux différentes fenêtres d'observation lors de la filtration d'une suspension de NCC, sur 2000 μm au-dessus de la membrane, $C_{\text{NCC}} = 0.7$ wt%, étape 6, $Q = 0.06$ L.min⁻¹, $T = 25$ °C, PTM = 1.1 bar. a) fenêtre 1 (F1), b) fenêtre 2 (F2) et c) fenêtre 3 (F3)

A l'entrée de la cellule de filtration (F1), un fort gradient de vitesse (environ 500 s⁻¹) et une contrainte plus élevée (environ 1 Pa) sont à noter à une distance de 700 μm au-dessus de la surface de la membrane. Les contraintes et gradient de cisaillement sont forts en raison de la proximité avec le canal d'entrée du fluide, l'écoulement n'est pas établi à cette distance de l'entrée du canal (**chapitre 3**). Les gradients élevés en entrée limitent la formation de la couche concentrée comme le montre la **Figure 3. 19**.

En F2 et F3, les valeurs sont plus proches les unes des autres, qu'en entrée de la cellule, l'écoulement est plus établi. Les profils de contraintes et de gradients de cisaillement obtenus à chaque fenêtres ont des comportements similaires, quelques que soit la position dans le canal de filtration.

4. Etude des gradients de cisaillement pour un débit initial de 0.06 L.min^{-1}

Afin de s'affranchir des phénomènes liés à l'historique de la filtration (succession de différents débits ou pressions transmembranaires) qui peuvent avoir un effet sur la mise en place de la couche de polarisation de concentration, une expérience supplémentaire a été menée pour laquelle un débit initial de 0.06 L.min^{-1} sous une PTM de 1.1 bar à partir d'un état de repos des suspensions a été imposé dès le début de la filtration. Cette mesure a ensuite été comparée à l'étape 6 de filtration de l'ESRF qui a subi un historique de filtration avec notamment une étape de filtration à 0.1 L.min^{-1} .

Le temps de faisceau accordé à l'ESRF étant limité, l'expérience de filtration avec un débit initial de 0.06 L.min^{-1} n'a pu être mise en place. L'évolution du profil de concentration dans ce cas de filtration ne peut donc pas être obtenu, et par conséquent les niveaux de contraintes au voisinage et au sein de la couche de concentration ne peuvent être caractérisés. En revanche, les mesures de profils de vitesse obtenues pour cette expérience donnent accès aux niveaux de gradients de cisaillement mis en jeu dans ces conditions de filtration.

Les **Figure 6. 29 a) et b)** nous montre la différence de gradient de vitesse entre l'expérience de filtration à un débit de 0.06 L.min^{-1} comme débit initial, et l'étape 6 de filtration de l'expérience faite à l'ESRF d'un débit de 0.06 L.min^{-1} précédé d'une étape de filtration à 0.1 L.min^{-1} .

Les gradients de vitesse obtenus pour la filtration à un débit initial $Q = 0.06 \text{ L.min}^{-1}$ (**Figure 6. 29 a)**) montrent des valeurs plus élevées que les gradients de vitesse obtenus pour l'étape 6 du procédé de filtration faite à l'ESRF (**Figure 6. 29 b)**).

Ceci montre que les conditions initiales à la surface de la membrane entraînent des modifications des propriétés d'écoulement au voisinage de la membrane. Il est donc possible qu'à la suite des étapes de nettoyage d'une membrane après un certain temps de fonctionnement de celle-ci, les nouvelles conditions de filtration ou de formation des couches à la surface de la membrane soient modifiées. Il peut, et c'est souvent le cas, en résulter un flux de perméation plus faible ou alors des propriétés de rétention diminuées.

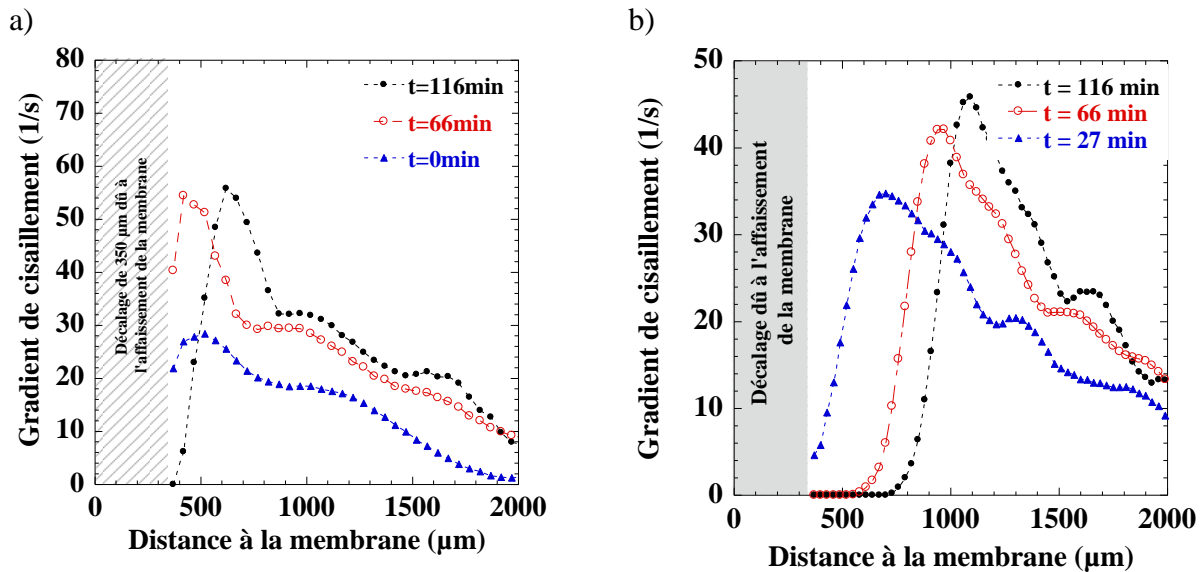


Figure 6. 29 : Gradient de vitesse en fonction de la distance à la membrane sur 2000 μm de distance, avec le support de la membrane, a) pour un débit $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dès le début du procédé, et b) pour l'étape 6 de filtration de l'expérience de l'ESRF, $Q = 0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_{\text{NCC}} = 0.7 \text{ wt}\%$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.1 \text{ bar}$.

Les courbes de gradients de cisaillement obtenus dans chacun des cas, montrent des comportements similaires. Aux premiers temps de filtration, lorsque la filtration commence à un débit de $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le gradient de cisaillement montre une légère augmentation avant d'atteindre une valeur maximale d'environ 27 s^{-1} et de diminuer ensuite. Dans le cas de l'étape 6 de filtration, à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, la valeur maximale est de 35 s^{-1} environ, légèrement plus importante. Cette différence s'explique car dans ce cas, le gradient de cisaillement maximum est atteint plus loin de la surface de la membrane que pour la filtration à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ initialement, en raison d'une couche concentrée qui a déjà commencé à se former lors des étapes de filtration précédentes. L'épaisseur de la couche de polarisation de concentration est donc plus importante lorsque les étapes se succèdent.

Pour des temps de filtration plus avancés ($t = 116 \text{ min}$ par exemple), les deux configurations de filtration montrent des comportements similaires : une augmentation du gradient de cisaillement jusqu'à une valeur maximale d'environ 55 s^{-1} dans le cas de filtration à $0.06 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ initialement, pour les temps $t = 66 \text{ min}$ et $t = 116 \text{ min}$ à des distances respectives de $400 \mu\text{m}$ et $600 \mu\text{m}$ de la membrane, avant de diminuer, et des valeurs maximales de 43 et 46 s^{-1} respectivement pour $t = 66 \text{ min}$ et $t = 116 \text{ min}$ pour l'étape 6 de filtration de l'ESRF, à des distances respectives de $900 \mu\text{m}$ et $1200 \mu\text{m}$ environ.

Il est donc intéressant de noter que malgré des conditions initiales à la membrane différentes à cause d'un historique de filtration, l'évolution du gradient de cisaillement dans la zone B, correspondant à la couche de polarisation de concentration, est conservée. Ceci met en évidence la reproductibilité et la spécificité des mécanismes mis en évidence.

Conclusion :

Dans ce chapitre, les gradients de cisaillement ainsi que les champs de contraintes obtenus lors du procédé de filtration des différentes suspensions ont été présentés, grâce à la combinaison des résultats de profils de concentration et de champs hydrodynamique présentés dans le chapitre précédent.

Ces résultats de contraintes et de gradients de cisaillement, obtenus pour la première fois au sein des couches concentrées formées lors du procédé d'ultrafiltration, permettent une meilleure compréhension des mécanismes de formation de la couche de polarisation de concentration et du colmatage. Ils permettent également de quantifier les valeurs de contraintes mises en jeu au sein de la couche de polarisation de concentration qui engendrent l'écoulement de fluide. Ces résultats font aussi apparaître 3 zones distinctes au voisinage de la membrane : i) une zone immobile correspondant à un état figé de la matière associé à un gel (si le système passe sa transition sol/gel) ou bien un fluide rhéo-fluidifiant sous gradient de cisaillement faible (viscosité élevée du fluide sur le diagramme contrainte-gradient de cisaillement), ii) une zone de mise en écoulement de la matière avec une transition observée par une augmentation du gradient de cisaillement (couche de polarisation de concentration), iii) une zone d'écoulement établi pour une suspension dans un canal à concentration constante.

De plus, l'influence des interactions inter-particulaires dans la formation de ces couches a été mise en évidence. Ces résultats permettent d'affirmer que le comportement rhéologique joue un rôle majeur dans la formation des couches concentrées, une couche plus épaisse se forme rapidement lors de la filtration d'une suspension aux interactions agrégatives (cas de la Laponite sans tspp) à l'intérieur de laquelle les contraintes atteignent des niveaux élevés pour provoquer un écoulement, alors que pour une suspension présentant des interactions répulsives et/ou d'intensité réduites (cas de Laponite avec tspp et des NCC) les couches formées sont moins épaisses, et les niveaux de contraintes à l'intérieur de cette couche sont plus faibles.

Conclusion générale et perspectives de recherche

Ce chapitre répertorie les principaux résultats et conclusions obtenus à travers les expériences présentées dans cette étude, et développées de façon originale pour coupler l'ultrafiltration à ces méthodes de caractérisation.

Les différents champs de recherche envisageables suite à ce travail de thèse seront également présentés dans ce chapitre.

1. Conclusion Générale

Dans cette étude, les mécanismes de formation des couches de polarisation de concentration et de colmatage lors de l'ultrafiltration tangentielle de deux systèmes colloïdaux ont été investigués. Le premier système est une suspension de nanocristaux de cellulose (NCC) qui présente un fort intérêt industriel de par les multiples propriétés de renforcement qu'ils peuvent conférer, par exemple dans le cas de la fabrication de composites. C'est un système pour lequel les interactions électrostatiques sont principalement répulsives. Le deuxième système est une suspension d'argile de Laponite qui forme une structure par des interactions électrostatiques attractives dominantes. Il présente l'avantage de pouvoir moduler ces interactions vers des interactions plus répulsives par l'ajout de peptisant. Il a ainsi été possible de quantifier l'influence des modifications d'interactions attractives à répulsives sur la formation de couches concentrées lors de la filtration. Ces deux systèmes sont composés de particules de tailles nanométriques qui présentent un rapport d'aspect élevé de 30 environ, ce qui a permis d'explorer l'influence de l'orientation locale des particules sur les propriétés de filtration.

Deux méthodes de caractérisation originales ont été mises en œuvre lors du procédé de filtration, grâce au développement de deux cellules de filtration spécifiquement dédiées au couplage avec la filtration tangentielle : la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et la vélocimétrie par image de particule, à échelle micrométrique (micro-PIV). Ces nouvelles méthodologies ont permis d'investiguer la modification des couches de polarisation de concentration qui se forment lors de la filtration sur des distances depuis la membrane, de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de micromètres. Elles ont permis d'avoir accès à des informations *in-situ* sur l'organisation structurale aux échelles nanométriques, d'une part et sur les champs de vitesse aux échelles de l'ordre de la centaine de micromètre d'autre part, ce qui en fait l'originalité et la grande nouveauté de ce travail. Par ailleurs, le comportement

rhéologique des différentes suspensions a été étudié, et pour le système de NCC, il a été relié par SAXS à l'organisation structurale aux échelles nanométriques des particules.

Le comportement rhéologique de chacune des suspensions a été mesuré par rhéométrie rotative, pour des suspensions de concentration différentes correspondant à un comportement de type gel pour la Laponite, et de type Newtonien à rhéo-fluidifiant pour les NCC sur la gamme de concentrations étudiées. Ces mesures ont permis d'accéder aux lois de comportement et aux paramètres rhéologiques des systèmes en fonction de la concentration et/ou de la fraction volumique en particules.

Les caractérisations *in-situ* par SAXS ont permis d'accéder à la concentration et à la structure au cours du temps de filtration lors de la formation de la couche de polarisation de concentration à des distances croissantes de la surface de la membrane. L'influence du débit tangiel et de la pression transmembranaire a aussi été caractérisée afin de suivre la transition vers le flux limite et de mettre en relation la réduction du flux de perméation avec l'accumulation des particules au voisinage des membranes et la variation de l'épaisseur des dépôts. De plus, l'analyse des spectres de SAXS a permis de remonter à l'anisotropie induite par le cisaillement dû à l'écoulement dans les couches de polarisation formées lors de la filtration tangentielle sur ces systèmes de particules anisotropes.

Les résultats obtenus ont révélé l'importance du niveau et du type d'interactions électrostatiques entre les particules dans le mécanisme de formation des couches concentrées. Les suspensions de Laponite sans peptisant présentant des interactions de type attractives, forment à l'équilibre des couches concentrées plus épaisses et plus consistantes que les suspensions avec peptisant en interactions répulsives. La suspension de NCC aux interactions répulsives montre à l'équilibre la formation d'une couche concentrée d'épaisseur plus faible que celle formée par les deux suspensions de Laponite (avec et sans peptisant), bien que la fraction volumique atteinte à 350 μm de la membrane soit du même ordre de grandeur que celle atteinte pour la suspension de Laponite avec peptisant.

La micro-PIV permettant la mesure des champs de vitesse dans un écoulement est une technique appliquée ici avec succès pour la première fois lors du procédé de filtration. Elle a permis d'accéder aux champs de vitesse au voisinage des membranes pour différentes conditions opératoires, et pour des suspensions mettant en jeu des interactions inter-particulaires différentes (répulsives ou attractives). La caractérisation des champs de vitesse au sein des couches concentrées qui se forment au cours de la filtration a été rendue possible grâce au développement de cellules de filtration adaptées, à l'optimisation de la technique d'observation par l'utilisation de la fluorescence, ainsi qu'aux bons choix de matériel et de

paramètres d'expérience pour obtenir une qualité de résultat optimale (résolution temporelle suffisante, mise en place d'un objectif doté d'un grossissement optique permettant d'atteindre une résolution de 50 μm , ensemencement et taille de particules adaptés aux critères de PIV et à la résolution optique). L'ensemble du système et des méthodologies développées a permis d'atteindre les échelles de temps (de l'ordre de la centaine de micro secondes) et de longueurs (quelques centaines de micromètres) relatives à l'apparition du phénomène de polarisation de concentration.

Ces mesures ont permis de révéler certains mécanismes d'écoulements en lien avec l'évolution du comportement rhéologique des suspensions, induits par l'effet simultané de la vitesse et de la pression au voisinage de la membrane. Il a ainsi été mis en évidence plusieurs zones d'écoulements avec des comportements bien identifiés. Une première zone A au plus proche voisinage de la membrane, pour laquelle la vitesse est nulle, a pu être mise en évidence dès l'atteinte du régime permanent de filtration. Une deuxième zone B de transition correspondant à la couche de polarisation de concentration (solutés concentrés sous forme solubilisée), au sein de laquelle les échanges de particules peuvent avoir lieu, s'établit dans un domaine pour lequel la vitesse croît et le gradient de cisaillement augmente jusqu'à atteindre un maximum au-dessus de la membrane. Ces deux premières zones sont d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de micromètre. Leurs épaisseurs évoluent en fonction du temps de filtration et des conditions opératoires. Enfin, une troisième zone C est définie dans laquelle la suspension rejoint la veine fluide à la concentration initiale avec une diminution du gradient de vitesse, jusqu'à atteindre la valeur de vitesse maximum entre 2000 et 2500 μm au-dessus de la membrane au centre de la cellule.

Pour les trois suspensions, le même phénomène de diminution de la vitesse à l'approche de la surface de la membrane a été observé, jusqu'à atteindre une zone de non écoulement. La différence réside dans l'épaisseur de la zone où aucune particule en mouvement n'est observée pour des débits tangentiels et des temps de filtration comparables. En effet, à environ 90 minutes de filtration pour la dernière étape de filtration des expériences ESRF (à un débit de 0.06 L.min⁻¹), l'épaisseur de la zone sans écoulement est d'environ 900 μm au-dessus de la membrane pour une suspension de NCC et de Laponite avec peptisant (Lap1-tspp6), et d'environ 2000 μm pour une suspensions de Laponite sans tspp (Lap1-tspp0). Cette suspension présente des interactions plus fortes, plus propices à la formation d'agrégats et donc à une structure plus développée. Les résultats ont aussi montré une bonne corrélation de la détermination de l'épaisseur de dépôt par SAXS et micro-PIV, ce qui en fait un outil intéressant pour l'étude de la formation des couches concentrées.

Les résultats de champs de vitesses obtenus ont ainsi été reliés aux variations de concentrations atteintes en fonction de la distance à la paroi, et aux variations des comportements rhéologiques associés des différentes suspensions filtrées. Le lien entre la diminution de la vitesse et l'augmentation de la concentration a pu donc être établi, et ce pour différents comportements rhéologiques, montrant l'importance des interactions colloïdales et des propriétés physico chimiques des suspensions filtrées dans les phénomènes investigués. Ces résultats ont aussi permis de révéler qu'à travers les mesures de micro-PIV il est possible de suivre *in-situ* l'évolution de l'épaisseur des dépôts en fonction des conditions opératoires.

Les travaux précédents de la littérature n'ont pas pu faire état jusqu'à présent de ce type d'informations locales sur les champs de vitesse et les concentrations associées ainsi que de la capacité à les corrélérer entre elles. Or, l'accès à ces informations ouvre de nouvelles perspectives dans le but d'élaborer une modélisation plus fine des procédés de filtration de suspensions colloïdales, et d'optimiser les paramètres pour réduire la formation de couches concentrées lors de la filtration et augmenter les performances de filtration. C'est dans ce but que l'ensemble de ces informations locales *in-situ* obtenues au cours du procédé, et présentées dans ce travail, a été combiné au comportement rhéologique afin d'accéder au calcul des variations des contraintes locales au sein des couches de particules accumulées au voisinage de la membrane.

Ces résultats de contraintes et de gradients de cisaillement, obtenus au sein des couches concentrées formées lors du procédé de filtration, ont permis, d'une part d'atteindre une meilleure compréhension des mécanismes de formation de la polarisation de concentration et du colmatage, et d'autre part, de quantifier les valeurs de contraintes mises en jeu au sein de la couche de polarisation de concentration qui engendrent l'écoulement du fluide. Par ailleurs, l'influence des interactions inter-particulaires vis-à-vis des changements de niveaux de contraintes atteints dans la formation de ces couches a été mise en évidence.

Par exemple, pour une même condition de filtration (débit tangentiel de 0.06 L min^{-1} sous une pression transmembranaire de 1.1 bar) et à l'équilibre, la valeur critique de la contrainte qu'il faut dépasser pour passer de la zone A à l'arrêt à la zone B qui initie l'écoulement évolue en fonction des différents systèmes étudiés. Dans le cas des suspensions de NCC cette contrainte critique est de l'ordre de 1.10^{-3} Pa et la fraction volumique critique correspondante est de 1.25 vol% (2 wt%) ce qui correspond à un comportement de type Newtonien.

Dans le cas d'une suspension de Laponite sans tspp, une contrainte supérieure à la contrainte seuil est nécessaire pour mettre en écoulement la couche concentrée à la surface de

la membrane. Ainsi, une contrainte critique d'environ 5 Pa est nécessaire à l'interface entre la zone A et B pour mettre lentement la couche de polarisation de concentration en écoulement, pour une fraction volumique constante de 1 vol%, ce qui correspond à une transition sol/gel. Les particules rejoignent ensuite la veine fluide où elles circulent de façon homogène sans être gênées par l'accumulation de matière. Pour la suspension de Laponite avec tspp, dans les mêmes conditions de filtration, la réduction des interactions attractives entre les particules a pour conséquence de décaler la concentration sol/gel vers des fractions volumiques plus élevées. La transition entre la zone A et la zone B intervient alors pour une fraction volumique avoisinant 2 vol%, valeur en dessous de laquelle le seuil d'écoulement disparaît. La valeur de la contrainte critique qui sépare les zones A et B est alors de 42 Pa. Cette valeur de contrainte est plus élevée que celle atteinte par une suspension de Laponite sans tspp lors de sa mise en écoulement, car la fraction volumique de transition sol/gel est plus élevée, la contrainte associée est donc plus importante, en lien avec les courbes d'écoulement obtenues.

Ces observations mettent en évidence le fort couplage entre la concentration, la transition sol/gel et le gradient de cisaillement qui gère les mécanismes de transitions entre la zone arrêtée et la zone de polarisation de concentration.

Les niveaux de contraintes, de concentrations et de gradient de cisaillement obtenus à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur et la concentration au sein de la couche formée n'évoluent plus au cours du temps, diffèrent selon les suspensions étudiées, et ceci pour les mêmes conditions de filtration. Il a été montré qu'à partir du moment où l'écoulement impose une contrainte supérieure à la contrainte minimale d'écoulement de la suspension (contrainte seuil), l'augmentation de l'épaisseur de la couche de colmatage est stoppée et le phénomène mis en jeu est de type polarisation de concentration. Les transitions entre les différentes zones A, B et C sont elles aussi déplacées en terme de niveaux de contraintes, de concentrations et de gradients de vitesse. Il est ainsi possible de définir des valeurs critiques qui marquent le passage entre ces zones pour ces trois paramètres. Il a ainsi été mis en évidence que les transitions entre ces zones sont fortement liées aux comportements rhéologiques mises en jeu. L'écoulement se met en place lors de la transition sol/gel pour les suspensions de Laponite, alors que pour les suspensions de NCC l'écoulement s'initie dans un régime de d'écoulement de comportement Newtonien. L'hypothèse que ce sont principalement les forces de pression dirigées vers la membrane associées aux forces visqueuses et d'interactions inter particulaires qui maintiennent les particules globalement à l'arrêt dans cette zone concentrée peut être émise. Lorsque la contrainte atteint un niveau suffisamment élevé, l'écoulement s'initie et engendre une variation de contraintes au sein de la couche de polarisation de concentration.

Ces résultats mettent en évidence que les niveaux de contraintes qui définissent la mise en écoulement de la suspension à l'interface des zones A et B s'adaptent au système filtré en fonction du niveau de concentration atteint pour permettre une mise en écoulement à un niveau de contrainte donné.

Ces résultats permettent d'affirmer que le comportement rhéologique joue un rôle majeur dans la formation des couches concentrées. Une couche épaisse se forme rapidement lors de la filtration d'une suspension aux interactions attractives (cas de la Laponite sans peptisant) à l'intérieur de laquelle les contraintes atteignent des niveaux élevés au voisinage de la membrane et diminuent plus la distance à la membrane augmente. Les niveaux de contrainte imposés par le cisaillement atteignent alors une valeur critique correspondant aux niveaux de concentration atteints suffisamment élevée pour déstructurer la suspension et la mettre en écoulement. Pour une suspension présentant des interactions moins fortes (cas de Laponite avec peptisant) les couches formées sont moins épaisses, et les niveaux de contraintes à l'intérieur de cette couche sont plus faibles pour faire passer le fluide d'un comportement de type fluide à seuil à rhéo-fluidifiant et mettre ainsi les particules en écoulement.

D'un point de vue fondamental, l'obtention des niveaux de contraintes, en lien avec la concentration, le débit tangentiel et le comportement rhéologique du fluide filtré, permet une meilleure compréhension des mécanismes de formation du colmatage. D'un point de vue industriel, ces travaux permettent également d'éviter au mieux ce phénomène lors de la filtration à grande échelle, où les conditions opératoires sont fixées de façon à réduire le plus possible la formation des couches concentrées qui limitent la performance du procédé. L'étude de la formation des couches concentrées permet donc de connaître les paramètres influents, et de fixer les valeurs de pression transmembranaire et de débit de façon à obtenir des performances optimales, ou à l'inverse de choisir des conditions opératoires propices à la formation d'un dépôt dans le but de l'utiliser, par exemple dans le domaine de la bioraffinerie, pour développer des matériaux bio-sourcés à partir du dépôt formé lors de la filtration de suspensions de NCC.

2. Perspectives

Suite aux résultats obtenus dans cette étude, d'autres analyses peuvent être développées et plusieurs perspectives de travail sont envisageables.

Tout d'abord, dans le domaine de l'élaboration des matériaux, il est à noter que l'obtention des caractérisations fines des phénomènes de formation des couches concentrées lors du procédé d'ultrafiltration peut être utile afin de développer des matériaux composites au moyen de l'ultrafiltration tangentielle. Plusieurs études visent à fabriquer des matériaux composites, comme par exemple des films minces, en ajoutant des polymères ayant les propriétés recherchées à la matrice initiale. L'objectif est d'utiliser les dépôts formés à la surface des membranes présentant des caractéristiques de concentration et d'orientation originales pour fabriquer des films composites après séchage du matériau.

Par ailleurs, d'un point de vue « procédés », il conviendrait de s'intéresser à des conditions d'expérience (débit tangentiel, temps de filtration, pression transmembranaire) appliquées lors de filtration à échelle industrielle, pour investiguer la formation des couches concentrées dans ces conditions opératoires et ainsi optimiser au mieux les paramètres qui permettent d'éviter la formation de ces phénomènes. En effet, le fonctionnement des procédés d'ultrafiltration se fait toujours en dessous du flux critique qui dépend du flux limite. Sous ces conditions, l'augmentation de la pression transmembranaire ne permet pas d'augmenter le flux au perméat. Ainsi au travers des méthodes développées au cours de cette étude, il serait intéressant de mettre en évidence les paramètres clés responsables de la mise en place du flux limite (épaisseur du dépôt, concentration, ...). Leurs identifications pourraient permettre de contrôler ou retarder son apparition par des moyens adaptés pour intensifier les transferts au sein du procédé.

Dans ce contexte, diverses solutions peuvent être envisagées afin d'intensifier le procédé d'ultrafiltration. Par exemple nous pouvons citer l'utilisation d'ondes ultrasonores au procédé de filtration dans le but de réduire si ce n'est éviter la formation du colmatage au cours du procédé de filtration. Il serait intéressant de caractériser l'impact des ultrasons sur le champ de vitesse et les contraintes au voisinage de la membrane lors du procédé, pour quantifier la force d'impact qu'a cette solution novatrice pour augmenter les performances de filtration. Un travail de thèse antérieur à celui-ci, fait par Y. Jin en 2014, a mis en évidence l'influence bénéfique de l'application des ondes ultrasonores sur les performances de filtration lors de l'ultrafiltration tangentielle de suspensions colloïdales (Jin, 2014). En effet, après la formation du colmatage, l'augmentation du flux de perméation lors de l'application des ultrasons est très significative, en revanche aucune visualisation n'a été faite. A ce travail, l'ajout de la caractérisation du champ hydrodynamique par PIV au sein des couches concentrées lors de l'application des ultrasons pourrait apporter des informations utiles quant à l'optimisation des performances du procédé. De plus, dans l'industrie, la plupart des installations fonctionnent en régime turbulent et non laminaire côté alimentation. Ces

conditions permettent de limiter le développement des dépôts et d'augmenter les performances du procédé. Il apparaît donc intéressant de vérifier quel est l'effet du régime d'écoulement sur la formation des dépôts en relation avec les propriétés de filtration. L'étude des écoulements à l'aide de la technique PIV développée dans cette étude permettrait d'apporter des réponses à cette problématique.

Enfin, la simulation numérique peut s'avérer précieuse lorsque de nombreux paramètres entrent en jeu, comme dans le cas de notre étude. Voilà pourquoi l'élaboration d'un modèle de simulation numérique de l'ultrafiltration serait tout particulièrement pertinente et adaptée à la complexité des mécanismes qui régissent le procédé. Ces différents paramètres (la fraction volumique, la pression transmembranaire, le débit tangentiel et le comportement rhéologique) ont été étudiés et reliés entre eux lors de notre étude. De plus en ultrafiltration, il a été montré au travers du modèle de pression osmotique que ce paramètre pouvait influencer grandement les propriétés de filtration. Le calcul de ce paramètre paraît donc indispensable pour l'intégration dans les modèles théoriques. Les courbes $I(q)$ des mesures SAXS peuvent être utilisées pour remonter à la valeur de la pression osmotique en fonction de la concentration. Une voie nouvelle d'exploration serait de vérifier la fiabilité de la mesure de ce paramètre par SAXS à travers une comparaison avec des mesures expérimentales, et ceci pour différents types de systèmes colloïdaux (attractif, répulsif, agrégatif, dilué), pour l'intégrer dans des modèles théoriques de filtration membranaire.

Nomenclature

Symboles

Latin

A1(q)	Amplitude de diffusion totale d'une particule seule	-
A _H	Intensité sur un volume annulaire des spectres de diffusions discrétisés en N volumes.	-
C _b	Concentration en soluté dans la suspension en alimentation	kg.m ⁻³
C _g	Concentration de la couche gel	kg.m ⁻³
C _m	Concentration à la surface de la membrane	kg.m ⁻³
C _{NCC}	Concentration massique en particules de NCC	wt %
C _p	Concentration dans le perméat	kg.m ⁻³
C(z)	Concentration de la solution dans la couche limite	kg.m ⁻³
D	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
d	Distance inter-particulaire	nm
dH	Portion de distance verticale sur laquelle l'échantillon est cisailé lors de mesures rhéométriques	m
dV	Différence de vitesse produite par le cisaillement d'un échantillon sur la distance dH	m.s ⁻¹
e	Epaisseur apparente de la membrane	m
F	Force exercée sur une section	N
I	Intensité acoustique	W.m ⁻²
I _H	Intensité diffusée le long de l'axe horizontale des spectres	mm ⁻¹
I _n	Intensité du n ^{ième} volume discrétisé des spectres	mm ⁻¹
I _V	Intensité diffusée le long de l'axe verticale des spectres	mm ⁻¹

NOMENCLATURE

$I_1(q)$	Intensité totale diffusée par une particule seule	-
J_{lim}	Flux de perméation limite	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
J_v	Flux de perméation d'une suspension	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
J_w	Flux de perméation à l'eau pure	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
K	Indice de consistance	-
L_p	Perméabilité hydraulique de la membrane	$m^3.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$
M	Coefficient de transfert de masse	$m.s^{-1}$
MFC	Microfibrille de cellulose	-
MF	Microfiltration	-
n	Indice de rhéofluidification	-
N	Nombre de particules	-
NCC	Nanocristaux de cellulose	-
N_p	Nombre de pores par unité de surface	Pores/ m^2
P_a	Pression en alimentation	Bar ou Pa
p_n	Moyenne de l'intensité du volume discrétisé concerné	-
P_p	Pression dans le perméat	Bar ou Pa
P_r	Pression dans le rétentat	Bar ou Pa
PTM	Pression transmembranaire	Bar ou Pa
$P(q)$	Facteur de forme	-
q	Vecteur d'onde	nm^{-1}

r	Rayon des pores d'une membrane	m
R_{cp}	Résistance dans la couche de polarisation de concentration	m^{-1}
R_g	Résistance dans la couche gélifiée	m^{-1}
R_{if}	Résistance du colmatage interne	m^{-1}
R_m	Résistance de la membrane seule	m^{-1}
R_t	Résistance totale	m^{-1}
S	Section d'échantillon sous contrainte	m^2
$S(q)$	Facteur de structure	-
UF	Ultrafiltration	-
Δx	Déplacement horizontale d'une particule lors de traitement PIV	m
Δt	Temps écoulé lors du déplacement d'une particule lors de traitement PIV	s
z	Distance à la membrane	m

Symboles

Grec

δ	Épaisseur de la couche limite de polarisation	m
ϕ	Fraction volumique	% vol
η	Viscosité dynamique	Pa.s
$\Delta\pi$	Différence de pression osmotique	Pa
τ	Contrainte	Pa
τ_0	Contrainte seuil	Pa

NOMENCLATURE

<i>i</i>	Gradient de cisaillement	(s ⁻¹)
----------	--------------------------	--------------------

Références

A

- Aimar, P., and Bacchin, P. (2010). Slow colloidal aggregation and membrane fouling. *J. Membr. Sci.* *360*, 70–76.
- Airey, D., Yao, S., Wu, J., Chen, V., Fane, A.G., and Pope, J.M. (1998). An investigation of concentration polarization phenomena in membrane filtration of colloidal silica suspensions by NMR micro-imaging. *J. Membr. Sci.* *145*, 145–158.
- Ajay K., P. (2000). Particle Image Velocimetry : review article. *Curr. Sci.* *79*, 51–60.
- Azzam, F. (2012). Assemblages thermostimulables de nanocristaux de cellulose décorés de chaînes de polymère. Université Grenoble Alpes.
- Bacchin, P. (2005). Principes de base des Technologies à Membranes. (Monastir, Tunisie), p.
- Bacchin, P., Si-Hassen, D., Starov, V., Clifton, M.J., and Aimar, P. (2002). A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. *Chem. Eng. Sci.* *57*, 77–91.
- Bacchin, P., Marty, A., Duru, P., Meireles, M., and Aimar, P. (2011). Colloidal surface interactions and membrane fouling: Investigations at pore scale. *Adv. Colloid Interface Sci.* *164*, 2–11.
- Bacchin, P., Derekx, Q., Veyret, D., Glucina, K., and Moulin, P. (2014). Clogging of microporous channels networks: role of connectivity and tortuosity. *Microfluid. Nanofluidics* *17*, 85–96.
- Bachelor, G.K. (2000). *An Introduction to Fluid Dynamics* (University of Cambridge).
- Barnes, H. (1989). Shear-Thickening (dilatancy) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. *J. Rheol.* *33*, 329–366.
- Barnes, H.A. (1997). Thixotropy - A review. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* *70*, 1–33.
- Barthes, M., Mazue, G., Bonnet, D., Viennet, R., Hihn, J.-Y., and Bailly, Y. (2015). Characterization of the activity of ultrasound emitted in a perpendicular liquid flow using Particle Image Velocimetry (PIV) and electrochemical mass transfer measurements. *Ultrasonics* *59*, 72–78.
- Beaulieu, S. (2010). Etude expérimentale par la technique PIV de l'écoulement dans le canal inter-aube d'une turbine axiale de type hélice (Université Laval, Québec).
- Bessière, Y. (2005). Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage. Université Paul Sabatier.
- Bihannic, I., Baravian, C., Duval, J.F.L., Paineau, E., Meneau, F., Levitz, P., de Silva, J.P., Davidson, P., and Michot, L.J. (2010). Orientational Order of Colloidal Disk-Shaped Particles under Shear-Flow Conditions: a Rheological-Small-Angle X-ray Scattering Study. *J. Phys. Chem. B* *114*, 16347–16355.

REFERENCES

- Blatt, W.F., Dravid, A., Michaels, A.S., and Nelsen, L. (1970). Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences, and Control Techniques. In *Membrane Science and Technology*, (New York: Flinn J. E.), p.
- Boufi, S., Kaddami, H., and Dufresne, A. (2014). Mechanical Performance and Transparency of Nanocellulose Reinforced Polymer Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* *299*, 560–568.
- Bowen, W., Kingdon, R., and Sabuni, H. (1989). Electrically Enhanced Separation Processes - the Basis of Insitu Intermittent Electrolytic Membrane Cleaning (iiemc) and Insitu Electrolytic Membrane Restoration (iemr). *J. Membr. Sci.* *40*, 219–229.
- Bowen, W., Calvo, J., and Hernandez, A. (1995). Steps of Membrane Blocking in Flux Decline During Protein Microfiltration. *J. Membr. Sci.* *101*, 153–165.
- Brumberger, H. (1994). *Modern Aspects of Small Angle Scattering* (Brumberger H.).
- Chen, V., Li, H., and Fane, A.G. (2004). Non-invasive observation of synthetic membrane processes - a review of methods. *J. Membr. Sci.* *241*, 23–44.
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration handbook*.
- Dai, L., and Si, C.-L. (2017). Cellulose-graft-poly(methyl methacrylate) nanoparticles with high biocompatibility for hydrophobic anti-cancer drug delivery. *Mater. Lett.* *207*, 213–216.
- Daraei, P., Ghaemi, N., Ghari, H.S., and Norouzi, M. (2016). Mitigation of fouling of polyethersulfone membranes using an aqueous suspension of cellulose nanocrystals as a nonsolvent. *Cellulose* *23*, 2025–2037.
- Daufin, G., René, F., and Aimar, P. (1998). *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*.
- David, C., Pignon, F., Narayanan, T., Sztucki, M., Gesan-Guiziu, G., and Magnin, A. (2008). Spatial and temporal in situ evolution of the concentration profile during casein micelle ultrafiltration probed by small-angle x-ray scattering. *Langmuir* *24*, 4523–4529.
- Dufresne, A. (2012). *Nano-cellulose: from nature to high performance tailored materials* (Berlin: De Gruyter).
- Dufresne, A., and Belgacem, M.N. (2013). Cellulose-reinforced Composites: From Micro- to Nanoscale. *Polimeros* *23*, 277–286.
- Ecker, J., Schaffenberger, M., Koschuh, W., Mandl, M., Böchzelt, H.G., Schnitzer, H., Harasek, M., and Steinmüller, H. (2012). Green Biorefinery Upper Austria - Pilot Plant operation. *Sep. Purif. Technol.* 237–247.
- El Rayess, Y., Albasi, C., Bacchin, P., Taillandier, P., Mietton-Peuchot, M., and Devatine, A. (2012). Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* *16*, 398–408.

- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., and Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65.
- Elimelech, M., and Bhattacharjee, S. (1998). A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory. *J. Membr. Sci.* 145, 223–241.
- Espinasse, B. (2003). Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage. Université Paul Sabatier.
- Espinasse, B., Bacchin, P., and Aimar, P. (2008). Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: Analysis through critical flux and osmotic pressure. *J. Colloid Interface Sci.* 320, 483–490.
- Evans, P.J., and Bird, M.R. (2006). Solute-membrane fouling interactions during the ultrafiltration of black tea liquor. *Food Bioprod. Process.* 84, 292–301.
- Gebhard, S. (1998). A Practical Approach to Rheology and Rheometry (Karlsruhe, Federal Republic of Germany).
- Gesan-Guiziu, G., Boyaval, E., and Daufin, G. (1999). Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *J. Membr. Sci.* 158, 211–222.
- Gésan-Guiziu, G., Boyaval, E., and Daufin, G. (1999). Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *J. Membr. Sci.* 158, 211–222.
- Gesan-Guiziu, G., Wakeman, R.J., and Daufin, G. (2002). Stability of latex crossflow filtration: cake properties and critical conditions of deposition. *Chem. Eng. J.* 85, 27–34.
- Gilbert, O. (2004). Ellipsométrie sur champ spéculaire et diffus : théorie et expérience. Paul Cezanne - Aix Marseille III.
- Gimmelshtein, M.M., and Semiat, R. (2005). Investigation of flow next to membrane walls. *J. Membr. Sci.* 264, 137–150.
- Glatter, O., and Krakty, O. (1982). Small angle X-ray scattering.
- Gollin, D., Brevis, W., Bowman, E.T., and Shepley, P. (2017). Performance of PIV and PTV for granular flow measurements. *Granul. Matter* 19, 42.
- Guilhen, A., Gadioli, R., Fernandes, F.C., Waldman, W.R., and Paoli, M.A.D. (2017). High-density green polyethylene biocomposite reinforced with cellulose fibers and using lignin as antioxidant. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 45219.
- Guinier, A., and Fournet, G. (1955). Small Angle scattering of X-rays.
- Hermia, J. (1982). Constant Pressure Blocking Filtration Laws - Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 60, 183–187.

- Howell, J.A. (1995). Sub-critical flux operation of microfiltration. *J. Membr. Sci.* *107*, 165–171.
- Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U.W., and Ramarao, B.V. (2008). A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep. Purif. Technol.* 1–21.
- Hubbell, J., and Overbo, I. (1979). Relativistic Atomic Form-Factors and Photon Coherent Scattering Cross-Sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data* *8*, 69–105.
- Jin, Y. (2014). Procédés de séparation membranaire de colloïde : caractérisation des mécanismes aux échelles nanométriques et intensifications par ultrasons. Université Grenoble Alpes.
- Jin, Y., Hengl, N., Baup, S., Pignon, F., Gondrexon, N., Sztucki, M., Gesan-Guiziou, G., Magnin, A., Abyana, M., Karrouch, M., et al. (2014a). Effects of ultrasound on cross-flow ultrafiltration of skim milk: Characterization from macro-scale to nano-scale. *J. Membr. Sci.* *470*, 205–218.
- Jin, Y., Hengl, N., Baup, S., Pignon, F., Gondrexon, N., Magnin, A., Sztucki, M., Narayanan, T., Michot, L., and Cabane, B. (2014b). Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ SAXS. *J. Membr. Sci.* *453*, 624–635.
- Jin, Y., Hengl, N., Baup, S., Pignon, F., Gondrexon, N., Sztucki, M., Romdhane, A., Guillet, A., and Arousseau, M. (2015). Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions: Characterization at multi-scales. *Carbohydr. Polym.* *124*, 66–76.
- Kaboorani, A., Auclair, N., Riedl, B., Hosseinaei, O., and Wang, S. (2017). Cellulose nanocrystal (CNC)-based nanocomposites for UV curable high-solid coating systems. *J. Coat. Technol. Res.* *14*, 1137–1145.
- Kamm, B., Schönicke, P., and Hille, C. (2016). Green biorefinery – Industrial implementation. *Food Chem.* *197*, 1341–1345.
- Kim, H.T., Cha, J.E., Rhee, B.W., Choi, H.-L., Seo, H., and Bang, I.C. (2014). Measurement of Velocity and Temperature Profiles in the Scaled-down Candu-6 Moderator Tank (New York: Amer Soc Mechanical Engineers).
- Knutsen, J.S., and Davis, R.H. (2006). Deposition of foulant particles during tangential flow filtration. *J. Membr. Sci.* *271*, 101–113.
- Kulbe, K.C., Feng, C.Y., and Matsuura, T. (2008). Synthetic Polymeric Membranes : Characterization by Atomic Force Microscopy.
- Le-Clech, P., Marselina, Y., Ye, Y., Stuetz, R.M., and Chen, V. (2007). Visualisation of polysaccharide fouling on microporous membrane using different characterisation techniques. *J. Membr. Sci.* *290*, 36–45.
- Li, H., Fane, A.G., Coster, H.G.L., and Vigneswaran, S. (1998). Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration. *J. Membr. Sci.* *149*, 83–97.

- Lin, N., and Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *Eur. Polym. J.* 59, 302–325.
- Lin, N., Huang, J., and Dufresne, A. (2012). Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale* 4, 3274–3294.
- Lindner, P., and Zemb, T. (2002). Neutrons, X-rays, and light: scattering methods applied to soft condensed matter.
- Liu, D., Chen, X., Yue, Y., Chen, M., and Wu, Q. (2011). Structure and rheology of nanocrystalline cellulose. *Carbohydr. Polym.* 84, 316–322.
- Liu, J., Liu, Z., Liu, F., Wei, W., Li, Z., Wang, X., Dong, C., and Xu, X. (2015). The application of saw-tooth promoter for flat sheet membrane filtration. *Desalination* 359, 149–155.
- Ma, B., Wang, X., Hu, C., Jefferson, W.A., Liu, H., and Qu, J. (2017). Antifouling by pre-deposited Al hydrolytic flocs on ultrafiltration membrane in the presence of humic acid and bovine serum albumin. *J. Membr. Sci.* 538, 34–40.
- Macosko, C.W. (1994). *Rheology: Principles, measurements, and applications*.
- Marselina, Y., Le-Clech, P., Stuetz, R., and Chen, V. (2008). Detailed characterisation of fouling deposition and removal on a hollow fibre membrane by direct observation technique. *Desalination* 231, 3–11.
- Marshall, A., Munro, P., and Tragardh, G. (1993). The Effect of Protein Fouling in Microfiltration and Ultrafiltration on Permeate Flux, Protein Retention and Selectivity - a Literature-Review. *Desalination* 91, 65–108.
- Martin, C., Pignon, F., Piau, J.M., Lindner, P., and Cabane, B. (2002). Dissociation of thixotropic clay gels. *Phys. Rev. E* 66.
- Martin, C., Pignon, F., Magnin, A., Meireles, M., Lelievre, V., Lindner, P., and Cabane, B. (2006). Osmotic compression and expansion of highly ordered clay dispersions. *Langmuir* 22, 4065–4075.
- Maurice, G. (2014). Etude expérimentale de l'interaction turbulence cavitation dans un écoulement de marche descendante cavitant : application à la problématique du "backflow" à l'amont des turbopompes de moteurs fusées. Université de Grenoble.
- Mendret, J. (2007). Mise au point de méthodes de caractérisation non destructives du colmatage de membranes : application à la caractérisation in-situ d'un dépôt particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les performances du procédé. Université de Toulouse.
- Mendret, J., Guigui, C., Schmitz, P., Cabassud, C., and Duru, P. (2007). An optical method for in situ characterization of fouling during filtration. *Aiche J.* 53, 2265–2274.
- de Menezes, A.J., Siqueira, G., Curvelo, A.A.S., and Dufresne, A. (2009). Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer* 50, 4552–4563.

REFERENCES

- Michaels, A.S., and Bixler, H.J. (1968). Membrane permeation: theory and practice. *Prog. Sep. Purif.* 143–186.
- Mores, W.D., and Davis, R.H. (2001). Direct visual observation of yeast deposition and removal during microfiltration. *J. Membr. Sci.* 189, 217–230.
- Mulder, M. (2000). *Basic Principles of Membrane Technology*, second edition.
- Muthig, M., Prevost, S., Orglmeister, R., and Gradzielski, M. (2013). SASET: a program for series analysis of small-angle scattering data. *J. Appl. Crystallogr.* 46, 1187–1195.
- Nagalakshmaiah, M., Nechyporehuk, O., El Kissi, N., and Dufresne, A. (2017). Melt extrusion of polystyrene reinforced with cellulose nanocrystals modified using poly[(styrene)-co-(2-ethylhexyl acrylate)] latex particles. *Eur. Polym. J.* 91, 297–306.
- Narayanan, T. (2008). Synchrotron Small Angle X rays Scattering. In *Soft Matter Characterization*, (Netherland), pp. 899–952.
- Narayanan, T., Diat, O., and Bösecke, P. (2001). SAXS and USAXS on the high brilliance beamline at the ESRF. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 467, 1005–1009.
- Novalin, S., and Zweckmair, T. (2009). renewable resources - green biorefinery: separation of valuable substances from fluid-fractions by means of membrane technology. *Biofuels Brioproducts Biorefining* 20–27.
- Orts, W.J., Godbout, L., Marchessault, R.H., and Revol, J.F. (1998). Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study. *Macromolecules* 31, 5717–5725.
- Paineau, E., Bihannic, I., Baravian, C., Philippe, A.-M., Davidson, P., Levitz, P., Funari, S.S., Rochas, C., and Michot, L.J. (2011). Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions. *Langmuir* 27, 5562–5573.
- Pansare, V.J., Tien, D., Thoniyot, P., and Prud'homme, R.K. (2017). Ultrafiltration of nanoparticle colloids. *J. Membr. Sci.* 538, 41–49.
- Perrin, R. (2005). *Analyse physique et modélisation d'écoulements incompressibles instationnaires turbulents autour d'un cylindre circulaire à grand nombre de Reynolds*. Institut Polytechnique de Toulouse.
- Philippe, A.M., Baravian, C., Imperor-Clerc, M., De Silva, J., Paineau, E., Bihannic, I., Davidson, P., Meneau, F., Levitz, P., and Michot, L.J. (2011). Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disc-like clay suspensions. *J. Phys.-Condens. Matter* 23, 194112.
- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., Cabane, B., Lindner, P., and Diat, O. (1997). Yield stress thixotropic clay suspension: Investigation of structure by light, neutron, and x-ray scattering. *Phys. Rev. E* 56, 3281–3289.
- Pignon, F., Magnin, A., and Piau, J.M. (1998). Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques. *J. Rheol.* 42, 1349–1373.

- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., Cabane, B., Aimar, P., Meireles, M., and Lindner, P. (2000a). Structural characterisation of deposits formed during frontal filtration. *J. Membr. Sci.* *174*, 189–204.
- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., Cabane, B., Aimar, P., Meireles, M., and Lindner, P. (2000b). Structural characterisation of deposits formed during frontal filtration. *J. Membr. Sci.* *174*, 189–204.
- Pignon, F., Alemdar, A., Magnin, A., and Narayanan, T. (2003). Small-Angle X-ray Scattering Studies of Fe-Montmorillonite Deposits during Ultrafiltration in a Magnetic Field. *Langmuir* *19*, 8638–8645.
- Pignon, F., Belina, G., Narayanan, T., Paubel, X., Magnin, A., and Gésan-Guizieu, G. (2004). Structure and rheological behavior of casein micelle suspensions during ultrafiltration process. *J. Chem. Phys.* *121*, 8138–8146.
- Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.-M., Belina, G., and Panine, P. (2009). Structure and orientation dynamics of sepiolite fibers-poly(ethylene oxide) aqueous suspensions under extensional and shear flow, probed by in situ SAXS. *Rheol. Acta* *48*, 563–578.
- Pignon, F., Abyan, M., David, C., Magnin, A., and Sztucki, M. (2012). In Situ Characterization by SAXS of Concentration Polarization Layers during Cross-Flow Ultrafiltration of Laponite Dispersions. *Langmuir* *28*, 1083–1094.
- Qiao, C., Chen, G., Zhang, J., and Yao, J. (2016). Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension. *Food Hydrocoll.* *55*, 19–25.
- Qiu, X., and Hu, S. (2013). “Smart” Materials based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials* 738–781.
- Reiner, R.S., and Rudie, A. (2013). Process Scale-Up of Cellulose Nanocrystals Production to 25 kg per batch at the Forest Products Laboratory. In *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials, (USA)*, pp. 21–24.
- Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R.H., and Gray, D.G. (1992). Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* *14*, 170–172.
- Romdhane, A. (2014). Procédés de séparation membranaires pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation. Université de Grenoble.
- Rouessac, V., van der Lee, A., Bosc, F., Durand, J., and Ayril, A. (2008). Three characterization techniques coupled with adsorption for studying the nanoporosity of supported films and membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* *111*, 417–428.
- Ruzicka, B., Zaccarelli, E., Zulian, L., Angelini, R., Sztucki, M., Moussaid, A., Narayanan, T., and Sciortino, F. (2011). Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay. *Nat. Mater.* *10*, 56–60.
- Santiago, J.G., Wereley, S.T., Meinhart, C.D., Beebe, D.J., and Adrian, R.J. (1998). A particle image velocimetry system for microfluidics. *Exp. Fluids* *25*, 316–319.

REFERENCES

- Schutz, C., Agthe, M., Fall, A.B., Gordeyeva, K., Guccini, V., Salajkova, M., Plivelic, T.S., Lagerwall, J.P.F., Salazar-Alvarez, G., and Bergstrom, L. (2015). Rod Packing in Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Dispersions Studied by Small-Angle X-ray Scattering and Laser Diffraction. *Langmuir* 31, 6507–6513.
- Sendekie, Z.B., and Bacchin, P. (2016). Colloidal Jamming Dynamics in Microchannel Bottlenecks. *Langmuir* 32, 1478–1488.
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W.Y., and Hatzikiriakos, S.G. (2012). Rheology of Nanocrystalline Cellulose Aqueous Suspensions. *Langmuir* 28, 17124–17133.
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W.Y., and Hatzikiriakos, S.G. (2014). Ionic strength effects on the microstructure and shear rheology of cellulose nanocrystal suspensions. *Cellulose* 21, 3347–3359.
- Shirato, M., Aragaki, T., and Iritani, E. (1979). Blocking Filtration Laws for Filtration of Power-Law Non-Newtonian Fluids. *J. Chem. Eng. Jpn.* 12, 162–164.
- Su, T.J., Lu, J.R., Cui, Z.F., Thomas, R.K., and Heenan, R.K. (1998). Application of small angle neutron scattering to the in situ study of protein fouling on ceramic membranes. *Langmuir* 14, 5517–5520.
- Tracey, E., and Davis, R. (1994). Protein Fouling of Track-Etched Polycarbonate Microfiltration Membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 167, 104–116.
- Trappe, V., Prasad, V., Cipelletti, L., Segre, P.N., and Weitz, D.A. (2001). Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature* 411, 772–775.
- Urena-Benavides, E.E., Ao, G., Davis, V.A., and Kitchens, C.L. (2011). Rheology and Phase Behavior of Lyotropic Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Macromolecules* 44, 8990–8998.
- Viguié-Simon, A. (1999). Contribution a l'étude de l'ultrafiltration en presence d'un champ ultrasonore basse frequence (Rennes 1).
- Wagner, N.J., and Brady, J.F. (2009). Shear thickening in colloidal dispersions. *Phys. Today* 62, 27–32.
- Wallberg, O., Jonsson, A.S., and Wimmerstedt, R. (2003). Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. *Desalination* 154, 187–199.
- Wang, H., and Wang, Y. (2009). Measurement of water flow rate in microchannels based on the microfluidic particle image velocimetry. *Measurement* 42, 119–126.
- Wereley, S.T., and Meinhart, C.D. (2010). Recent Advances in Micro-Particle Image Velocimetry. In *Annual Review of Fluid Mechanics*, (Palo Alto: Annual Reviews), pp. 557–576.
- Wu, N., Wyart, Y., Siozade, L., Georges, G., and Moulin, P. (2014a). Characterization of ultrafiltration membranes fouled by quantum dots by confocal laser scanning microscopy. *J. Membr. Sci.* 470, 40–51.

Wu, Q., Meng, Y., Wang, S., Li, Y., Fu, S., Ma, L., and Harper, D. (2014b). Rheological Behavior of Cellulose Nanocrystal Suspension: Influence of Concentration and Aspect Ratio. *J. Appl. Polym. Sci.* *131*, 40525.

Wyart, Y., Georges, G., Deumie, C., Amra, C., and Moulin, P. (2008). Membrane characterization by optical methods: Ellipsometry of the scattered field. *J. Membr. Sci.* *318*, 145–153.

Xu, Y., Atrens, A.D., and Stokes, J.R. (2017). Rheology and microstructure of aqueous suspensions of nanocrystalline cellulose rods. *J. Colloid Interface Sci.* *496*, 130–140.

Liste des publications

Présentations orales :

- [1] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne. *Caractérisation des conditions hydrodynamiques et de l'organisation structurale dans le dépôt lors de l'ultrafiltration tangentielle : application à la bioraffinerie*. Journée des doctorants du Club Français des Membranes (**CFM**). 7 avril 2016, Paris, France
- [2] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne. *Characterization of hydrodynamic conditions and structural organization during crossflow ultrafiltration: application to biorefinery*. Journées des Jeunes Rhéologues (**GFR**). 30 mai – 1er juin 2016, Belle-Ile, France.
- [3] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne. *Characterization of hydrodynamic conditions and structural organization during cross-flow ultrafiltration : application to biorefinery*. International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials (**TAPPI NANO 2016**), 13-16 juin 2016, Grenoble, France.
- [4] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne, H. Djeridi. *Caractérisation des conditions hydrodynamiques et de l'organisation structurale dans le dépôt créé lors d'ultrafiltration tangentielle : application à la bioraffinerie*. 51^{ème} Congrès du Groupe Français de Rhéologie (**GFR 2016**), 25-27 octobre 2016, Lille, France.
- [5] C. Rey, N.Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne, H. Djeridi. *Characterization of hydrodynamic conditions and structural organization during cross-flow ultrafiltration : application to biorefinery*. 11th International Congress on Membrane Processes (**ICOM 2017**), 31 juillet – 4 août 2017, San Francisco, Etats-unis.

Présentations de posters :

- [1] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne. *Caractérisation des conditions hydrodynamiques dans le dépôt lors d'ultrafiltration tangentielle assistée par ultrasons : application à la bioraffinerie*. **Ecole d'été de TEC 21** : Multi-scale modeling and multi-physics coupling in solid and fluids mechanics. 14-18 septembre 2015, Grenoble, France.
- [2] A. De Geyer, E. Gicquel, C. Rey, N. Hengl, B. Jean, J. Bras, F. Pignon, S. Prevost, T. Narayanan. *Structure and rheological behavior of nanocrystal cellulose dispersions*

probed by in-situ Rheo-SAXS and high-speed optical techniques. 4th International Soft Matter Conference (**ISMC 2016**). 12-16 septembre 2016, Grenoble, France.

- [3] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne, H. Djeridi. *Caractérisation des conditions hydrodynamiques et de l'organisation structurale dans le dépôt lors de l'ultrafiltration tangentielle de suspension de nano-cristaux de cellulose : application à la bioraffinerie.* Journée scientifique Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes (**CODEGEPRA 2016**), 17 novembre 2016, Grenoble, France. **1^{er} prix de communication.**
- [4] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne, H. Djeridi. *Propriétés d'écoulement et de structure des couches de polarisation de concentration lors de l'ultrafiltration tangentielle de colloïdes, sondés par SAXS et micro PIV in-situ.* Intégration des Membranes dans les Procédés (**MEMPRO 6**). 7-9 juin 2017, Saint Malo, France.
- [5] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, F. Pignon, A. Dufresne, H. Djeridi. *Propriétés d'écoulement et de structure des couches de polarisation de concentration lors de l'ultrafiltration tangentielle de colloïdes, sondés par SAXS et micro PIV in-situ.* Journée des doctorants de l'Ecole Doctorale I-MEP², 29 juin 2016, Grenoble, France.

Articles :

- [1] E. Gicquel, J. Bras, C. Rey, B. Jean, F. Pignon, C. Martin. *Cellulose Nanocrystals: How rheological properties are affected by the ultrasonic wave and the concentration.* **Cellulose.** (en cours de publication).
- [2] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, M. Karrouch, A. Dufresne, H. Djeridi, E. Gicquel, F. Pignon (**2017**). *An original method of characterization of structural organization and in-situ local flow field of Laponite clay suspensions during cross-flow ultrafiltration by micro-PIV* (en cours d'écriture).
- [3] C. Rey, N. Hengl, S. Baup, M. Karrouch, A. Dufresne, H. Djeridi, E. Gicquel, F. Pignon (**2017**). *Structure, rheological behavior and in-situ local flow fields of cellulose nanocrystal dispersions during cross-flow ultrafiltration.* **Journal of Membrane Science.** (en cours d'écriture).