THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

« Mathilde CHALLAMEL »

Thèse dirigée par **Frédéric PIGNON, Directeur de recherches CNRS, Laboratoire Rhéologie et Procédés**, et
codirigée par **Henda DJERIDI, Professeur des universités, Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels**

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés**
dans **l'École Doctorale IMEP2**

Ultrafiltration tangentielle de suspensions de nanocristaux de cellulose assistée par ultrasons : caractérisation multi-échelle des couches concentrées par SAXS et Micro-PIV

Thèse soutenue publiquement le **« 21 décembre 2021 »**,
devant le jury composé de :

Mr Alain DUFRESNE
Professeur, Lab. LGP2, Grenoble (Président)
Mr Patrice BACCHIN
Professeur, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse (Rapporteur)
Mr Jean-Philippe MATAS
Professeur, Lab. de Mécanique des Fluides et d'Acoustique, Lyon (Rapporteur)
Mr Sébastien MANNEVILLE
Professeur, Ecole Normale Supérieure, Lyon (Examinateur)
Mr Frédéric PIGNON
DR-CNRS, Lab. Rhéologie et Procédés, Grenoble (Directeur de thèse)
Mme Henda DJERIDI
Professeure, Laboratoire LEGI, Grenoble (Co-directrice de thèse)
Mr Nicolas HENGL
MCF, Lab. Rhéologie et Procédés, Grenoble (Co-encadrant de thèse)

Résumé

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés à grande échelle dans le secteur de l'ingénierie, de l'environnement pour la purification des eaux ou des effluents ou encore dans les applications agro-alimentaires, ou même les biotechnologies. L'ultrafiltration tangentielle, par exemple, montre un fort potentiel dans l'étape de séparation des matières premières comme les nanocristaux de cellulose (NCC) dans le domaine des bioraffineries. Pour toutes ces applications, malgré les avantages et le potentiel que présente ce procédé, il existe actuellement une limitation à son développement qui réside dans la stabilité du phénomène de polarisation de concentration et de colmatage, réduisant ses performances. Sous l'action des forces de pression et d'écoulement de cisaillement au voisinage des membranes, l'augmentation de la concentration en macromolécules ou en particules colloïdales peut entraîner la formation de gels concentrés et conduire à une instabilité du procédé. La formation de dépôts irréversibles réduit alors fortement la performance du procédé et nécessite des opérations de nettoyage coûteuses en prix, en temps et en énergie. Pour maîtriser la formation de ces dépôts, Il est alors nécessaire d'identifier les effets du champ hydrodynamique, des propriétés physico-chimiques des suspensions ainsi que de leur comportement rhéologique sur l'organisation des nanoparticules au cours de la filtration. Un moyen de limiter l'apparition de ces phénomènes est de jouer sur des conditions hydrodynamiques améliorées (régime turbulent) ou bien d'apporter une force extérieure en continu permettant de contrôler la formation des couches concentrées (ultrasons par exemple). Sur le plan industriel la compréhension et le contrôle des relations propriétés d'écoulement / structuration des dépôts constitue une avancée technologique nécessaire au développement et à l'innovation des méthodes de séparation membranaires. En conséquence, ces travaux de thèse ont pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes qui régissent 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 l'ultrafiltration tangentielle assistée par ultrasons de suspensions de NCC, ont permis de caractériser l'organisation structurale et le champ hydrodynamique au sein des couches de polarisation, ainsi que leurs modifications spatio-temporelles induites par la compétition entre les forces de pression, de cisaillement et ultrasonores.

Mots clés : *Colmatage, Micro-PIV, Ultrafiltration, Nanocristaux de cellulose, Ultrasons, SAXS*

Abstract

Membrane separation processes are used on a large scale in the engineering sector, in the environment for water or effluent purification or in food processing applications, or even in biotechnologies. Tangential ultrafiltration, for example, shows a strong potential in the separation of raw materials such as cellulose nanocrystals (NCC) in the field of biorefineries. For all these applications, despite the advantages and potential of this process, there is currently a limitation to its development which lies in the stability of the concentration polarization and clogging phenomenon, reducing its performance. Under the action of pressure and shear flow forces in the vicinity of the membranes, the increase in the concentration of macromolecules or colloidal particles can lead to the formation of concentrated gels and lead to process instability. The formation of irreversible deposits then strongly reduces the performance of the process and requires costly, time-consuming and energy-intensive cleaning operations. To control the formation of these deposits, it is necessary to identify the effects of the hydrodynamic field, the physico-chemical properties of the suspensions as well as their rheological behavior on the organization of the nanoparticles during the filtration process. One way to limit the appearance of these phenomena is to play on improved hydrodynamic conditions (turbulent regime) or to bring an external force in continuous allowing to control the formation of concentrated layers (ultrasounds for example). From an industrial point of view, the understanding and control of the flow properties/structure of the deposits is a technological advance necessary for the development and innovation of membrane separation methods. Consequently, the objective of this thesis is to improve the understanding of the mechanisms that govern these phenomena. Two characterization methods covering the nanometric to micrometric scales have been developed, thanks to the development of filtration cells coupling ultrafiltration to small angle X-ray scattering on the one hand, and to micro velocimetry by particle images on the other hand. These in situ measurements, performed during ultrasound-assisted tangential ultrafiltration of NCC suspensions, allowed to characterize the structural organization and the hydrodynamic field within the polarization layers, as well as their spatio-temporal modifications induced by the competition between pressure, shear and ultrasound forces.

Key words: *Clogging, Micro-PIV, Ultrafiltration, Cellulose nanocrystal, Ultrasounds, SAXS*

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire Rhéologie et Procédés (LRP) en cotutelle avec le Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (LEGI) de Grenoble. Ce projet doctoral a été mené à bien grâce à la collaboration et le soutien de plusieurs acteurs. De nombreuses personnes se retrouvent ainsi de manière fortuite ou non, pour le pire et le meilleur, entre le doctorant et son doctorat. Ce sont ces personnes que je souhaite remercier aujourd'hui.

Dans un premier temps, j'adresse mes sincères remerciements à mes directeurs et encadrants de thèse, M. Frédéric Pignon, Mme Henda Djeridi et M. Nicolas Hengl de m'avoir fait confiance pour ce projet ainsi que pour toute la richesse que vous m'avez apportée, aussi bien sur le plan scientifique qu'humain. Merci Fred pour ta gentillesse, ta patience et ton enthousiasme à toute épreuve. Merci pour ta passion scientifique, ton implication débordante et ta détermination. Merci Nico pour ton calme, ta gentillesse, ton investissement. Merci de m'avoir poussé dans mes retranchements et de m'avoir fait confiance. Et enfin, merci Henda, pour ton écoute, ton soutien, ta sympathie. Merci pour le temps accordé, les mots d'encouragement et de réconfort, et aussi pour ces moments de franches rigolades. Travailler à vos côtés durant ces trois années fut un grand plaisir et c'est grâce à vous si j'ai réussi à aller au bout. Je n'aurais jamais les mots pour vous exprimer toute ma gratitude.

Je remercie également mes rapporteurs et tous les membres de mon jury de m'avoir fait l'honneur d'avoir participé à la lecture de ces travaux et pour leur présence le jour de ma soutenance. Je remercie sincèrement Patrice Bacchin et Jean-Philippe Matas d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie de même Alain Dufresne et Sébastien Manneville pour leur participation au jury de thèse. Merci à vous pour vos expertises, vos questionnements et votre évaluation de mon travail.

Merci à Bruno Jean et Nicolas Mordant d'avoir accepté de suivre l'avancée de ces travaux en tant que comité de suivi de thèse pour l'école doctorale. Vos précieux conseils ont permis de mieux aborder le travail de thèse et de bien définir le rôle de chacun.

Je tiens profondément à remercier M. Jean Jacques Lasserre pour son aide et son expertise, mais également pour son humour tranchant que j'apprécie. Dans la même lignée, merci à Sébastien Manneville, Thomas Gibaud et Noémie Dages pour leur accueil dans le cadre d'une collaboration. Merci pour le partage scientifique cette semaine à l'ENS et cette nuit au synchrotron.

Mes sincères remerciements d'adressent aux membres du LRP. Merci à Mme Nadia El Kissi, anciennement directrice du Laboratoire de m'avoir accueillie comme il se doit. Merci à M Frédéric Bossard, nouveau directeur du Laboratoire d'avoir été présent sur la fin de mes travaux de thèse et sur les questionnements qui en découlaient. Merci à Louise, Sylvie et François pour leur gentillesse, leur douceur et pour le temps et l'énergie passée à nous aider sur le plan administratif.

Je ne peux pas remercier les membres du LRP sans dire un grand merci à Didier, Mohamed, Frédéric et Éric. Merci pour les moments passés à la cafet', à débattre de tout et de rien (surtout de rien) autour de cafés, pour les moments de rire et de partage. Merci pour le temps passé à m'aider à mettre en place les manips, faire des plans, fabriquer des cellules de filtration, brancher des pompes, panneaux lumineux, m'aider à connecter mes capteurs sur le PC, me former sur la sécurité, et j'en passe… Sans vous, rien n'aurait été possible.

Mes pensées vont également vers tous les permanents du LRP pour les moments partagés. Ce fût toujours un plaisir de vous croiser dans les couloirs, salle de manip', bureaux ou à la cafet'. J'ai une pensée particulière pour Emeline, Nicolas G, Stéphane, Denis, Jean-Marc, Albert, Guillaume, Yahya. Merci à vous !!

Comment remercier les membres du LRP sans remercier mes amis doctorants. Merci à Ayoub pour tous ces moments passés. Merci d'être qui tu es, cet être plein de gentillesse, d'humour et d'attention. Des remerciements pleins d'amour à ma team GirlPower, Amélie, Alice et Candice. Merci d'avoir été là pendant ces 3 années, nos soirées filles étaient un petit morceau de paradis et de bien-être. Amélie, merci pour tes conseils, ta gentillesse, ta présence. Merci pour les moments passés avec nos bébés respectifs (Reïka et Ranger). Alice, merci d'avoir été tout simplement là pendant ces trois ans. Tu as été mon pilier au laboratoire. Merci pour tous ces moments passés regroupant sourires, joie, rires (et larmes aussi parfois). Candice, merci pour ta bonne humeur, ta douceur et bienveillance. Merci de m'avoir aidée et écoutée (ce fût un honneur de prendre la suite de tes travaux). Merci également à Valentin, pour tous ces moments partagés au labo dans notre « grotte » qu'est la salle PIV mais également en dehors (les parties sur Among Us ou LoL, t'inquiète, bientôt tu auras plus besoin que je te PL). Merci à tous les doctorants qui ont contribué de près ou de loin à cette grande aventure et partagé un moment : William (et ma nouvelle phobie pour le canyoning), Hugues, Diego, Revaz, Mehdi, Saïd, Faisal, Rohan, Maxime, Emilie, Clémentine, Olivier (merci pour le tips sur les noix de cajou), Béatrice (incroyable de se retrouver après tant d'années), Xavier (et notre bachata endiablée… ou pas haha), Youness, Mai, Samuel, Hajar, Lorenzo, Midhun.

Je remercie aussi mes amis Sabrina (Sabii), Adrien (Hqdez), Terry (Hkdez), Jonathan (DapioR), Laetitia et Maxence (Zenixxou) pour leur présence sans faille (et dans la faille aussi) et pour leur bonne humeur au quotidien. Merci aussi à Fanny pour tous les moments partagés. Merci également à Lydia, ma copine, pour tout le soutien que tu m'as apporté, ta patience et ta bonne humeur. Merci à tous pour le sourire que vous placez sur mon visage et la joie que vous apportez dans ma vie au quotidien.

Un immense et tout particulier merci à ma famille. Merci Angélique pour ces soirées à finir à débattre sur le monde. Merci à Morgane pour avoir partagé des moments, comme tu aimes si bien le dire. Merci d'être une écoute et un soutien. Merci à mes oncles et tantes, mon papa, mon frère, ma belle-sœur pour toutes ces petites coupures de détente que vous m'avez offertes. Un énorme merci à ma belle-famille, aussi présente que ma propre famille. Merci Stéphanie, Sara, Samuel, Jeff, Jo & Jo, Moune pour tous les bons moments passés en votre compagnie. Ce fût toujours un plaisir de vous retrouver. Enfin, je ne peux remercier ma famille sans citer ma maman. Merci ma Zouzoune pour tout, et ce depuis mon enfance. Merci pour tes paroles douces, merci pour ton amour, merci pour les valeurs que tu m'as inculquées, merci pour nos fous rires, merci d'avoir fait de moi la femme que je suis aujourd'hui. Merci d'être toi tout simplement. Je suis fière d'être ta fille.

Pour finir, je dédie cette thèse à celui qui partage ma vie depuis maintenant quatre merveilleuses années. Je ne sais comment te remercier pour tout ce que tu m'apportes. Merci pour ton soutien, ton écoute et ta patience qui m'ont guidé pendant ces trois années. Merci d'avoir su me sermonner et me secouer lorsque c'était nécessaire. Merci d'être ce pour quoi je m'endors apaisée et me réveille avec le sourire. Merci aussi à mon bébé Ranger pour toutes les petites joies du quotidien.

Merci à tous !!

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

DESCRIPTION GENERALE ET ETAT DE L'ART 5

1. NANOCRISTAUX DE CELLULOSE 7
   1. Présentation générale 7
   2. Applications des nanocristaux de cellulose (NCC) 8
2. PROCEDE DE SEPARATION MEMBRANAIRE 10
   1. Présentation générale 11
   2. Mode de filtration 12
   3. Les membranes de filtration 13
   4. Perméabilité de la membrane 14
   5. Sélectivité de la membrane 14
   6. Mécanisme de transport 15
      1. Modèle théorique de film et couche de polarisation de concentration 16
      2. Modèle du gel 17
      3. Modèle de la pression osmotique 17
   7. Colmatage de la membrane 18
      1. Mécanisme de colmatage 18
      2. Modèle de résistance au transfert de matière 21
      3. Nettoyage des membranes 22
3. RHEOMETRIE 23
   1. Principe 23
   2. Comportements rhéologiques de différents types de systèmes 24
      1. Fluides Newtoniens 24
      2. Fluides non-Newtoniens 25
4. ULTRASONS 27
   1. Définition, classification et applications 27
   2. Génération et propagation 28
      1. Génération 28
      2. Propagation 28
   3. Phénomènes liés à la propagation des ultrasons 29
      1. Courant acoustique 30
      2. Cavitation 30
      3. Microstreaming 32
      4. Effet thermique 33
   4. Filtration assistée par ultrasons 33
      1. Présentation générale 33
      2. Amélioration du nettoyage à « l'arrêt » 34
      3. Amélioration du contrôle du colmatage en « fonctionnement » 35
      4. Mécanismes d'action des ultrasons pendant la filtration 35
5. DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) 36
   1. Principe du rayonnement synchrotron 36
   2. Principe du SAXS 37
      1. Facteur de forme 38
      2. Facteur de structure 39
      3. Intensité diffusée 40
6. CARACTERISATION ET OBSERVATION DU COLMATAGE DES MEMBRANES 40
   1. Technique d'observation optiques 41
      1. Observation directe à travers/au-dessus de la membrane (DOTM/DOAM) 41
      2. Microscopie confocale à balayage laser (CLSM) 42
   2. Techniques non-optiques 43
      1. Imagerie par résonance nucléaire magnétique (RMN) 43
      2. Technique de l'Ellispométrie (Ellipsometry of Angle Resolved Scattering, EARS) 43

3. Technique à diffusion de lumière : diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) / Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) 44
7. OBSERVATION DES CHAMPS DE VITESSE AU SEIN DE LA COUCHE DE POLARISATION ET DE COLMATAGE : MICRO-PIV 45
1. Présentation des techniques de visualisation existantes : PIV / PTV 45
2. La vélocimétrie par images de particules (PIV / Micro-PIV) 46
1. Description générale des systèmes d'éclairage 46
2. Présentation des particules « traceurs » 46
3. Description des systèmes d'acquisition 47
4. Le traitement des images 48
3. Procédés de filtration et PIV 49

MATERIELS ET METHODES 55

1. SUSPENSION UTILISEE 57
1. Description et propriétés structurales 57
2. Comportement rhéologique 57
2. MATERIELS 59
1. Nanocristaux de cellulose 59
2. Membranes utilisées 59
3. ULTRAFILTRATION DES SUSPENSIONS 59
1. Cellule de filtration pour les expériences de SAXS 59
2. Cellule de filtration pour l'expérience de Micro-PIV 61
3. Protocole expérimental 62
4. Conditionnement de la membrane 63
5. Protocole de nettoyage 64
4. LIGNE DE MESURE SAXS ET SALS 64
1. Principe de la ligne de mesure SAXS 64
2. Mesures Rhéo-SAXS 66
3. Mesure SAXS in situ couplée à la filtration et aux ultrasons 67
4. Principe de la ligne de mesure SALS 69
5. Protocole de mesure SALS sous écoulement 70
6. Analyse des résultats 71
1. Analyse de l'anisotropie 71
2. Détermination de la calibration de concentration en particules 72
7. Caractérisation de la concentration en particules lors du procédé de filtration à partir du facteur de structure 72
5. COUPLAGE ULTRAFILTRATION SOUS ULTRASONS – MICRO-PIV 74
1. Configurations utilisées lors des expériences de Micro-PIV 74
2. Particules d'ensemencement 75
3. Méthode de traitement des données 76
4. Dispositif ultrasonore 79
1. Recherches effectuées dans la thèse de Yao Jin (2014) 79
2. Mode d'émission curatif ou préventif 80

CARACTERISATION DES PROPRIETES DE STRUCTURE ET D'ECOULEMENT PAR SALS 83

1. STRUCTURE DES SUSPENSIONS DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE AU REPOS ET DIAGRAMME DE PHASE 85
2. PROTOCOLES DE MESURES UTILISES POUR SUIVRE LES MECANISMES DE DESTRUCTURATION ET RESTRUCTURATION 88
3. MECANISME DE RUPTURE DES SUSPENSIONS DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE SOUS ECOULEMENT 88
1. Comportement rhéologique en état stationnaire 88
2. Organisation structurelle à l'échelle microscopique : SALS in situ sous écoulement 89
3. Organisation structurelle à l'échelle nanométrique : Rhéo-SAXS in situ 92
4. Description complète de l'organisation structurale globale des suspensions de NCC suivant les trois régimes d'écoulements 98
4. MECANISME DE RESTRUCTURATION DES SUSPENSIONS DE NCC LORS DE L'ARRET DE L'ECOULEMENT 103

STRUCTURATION DES COUCHES DE POLARISATION DE CONCENTRATION LORS DE L'ULTRAFILTRATION TANGENTIELLE SOUS ULTRASONS SONDEE PAR SAXS 111

1. ÉTUDE DE LA FILTRATION DES NCC 113
   1. Influence de la variation de la pression transmembranaire 113
   2. Mise en évidence de l'effet des US et des modes d'application (préventif et curatif) 114
   3. Optimisation des paramètres d'intensification ultrasonore et de filtration 117
      1. Influence de la puissance des US 117
      2. Influence de la puissance des US et de la distance Lame-membrane. 118
   4. Influence de la variation du débit d'alimentation 119
2. MESURES DE SAXS IN SITU LORS DE LA FILTRATION TANGENTIELLE ASSISTEE PAR ULTRASONS 122
   1. Etude des variations de paramètres lors de la filtration d'une suspension de nanocristaux de cellulose 122
   2. Flux limite : Mise en évidence par SAXS et première explication 128

CARACTERISATION HYDRODYNAMIQUE PAR MICRO-PIV 133

1. CARACTERISATION ET ETABLISSEMENT DE L'ECOULEMENT POUR DIFFERENTS DEBITS 135
2. CARACTERISATION DE L'ECOULEMENT INDUIT PAR LES ULTRASONS 139
3. ETUDE DES EFFETS DES ULTRASONS EN L'ECOULEMENT 142
4. MESURE DE CHAMP DE VITESSE EN PRESENCE DE COUCHES CONCENTREES 144
   1. Filtration avec application des ultrasons en mode curatif 145
   2. Filtration avec application des ultrasons en mode préventif 149
   3. Comparaison de la hauteur de couche pour les deux types de filtration 153
      1. *Débit tangentiel $Q_v = 0.06\ L.min^{-1}$* 153
      2. *Débit tangentiel $Q_v = 0.2\ L.min^{-1}$ et $Q_v = 0.3\ L.min^{-1}$* 154

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 157

NOMENCLATURE 163

REFERENCES 167

LISTES DES PUBLICATIONS 183

ANNEXES 187

Introduction générale

La séparation membranaire et plus particulièrement l'ultrafiltration, est utilisée à grande échelle dans le secteur de l'ingénierie de l'environnement pour la purification des eaux ou des effluents ou encore dans les applications agro-alimentaires. Pour toutes ces applications, malgré les avantages et le potentiel que présente cette opération, il existe actuellement des limitations au fonctionnement du procédé qui résident dans la stabilité du phénomène de polarisation de concentration et de colmatage. Sous l'action des forces de pression et d'écoulement de cisaillement au voisinage des membranes, l'augmentation de la concentration en macromolécules ou en particules colloïdales peut entraîner la formation de gels concentrés et conduire à une instabilité du procédé. La formation de dépôts irréversibles réduit alors fortement la performance du procédé et nécessite des opérations de nettoyage coûteuses, en prix, en temps et en énergie. Pour maîtriser la formation de ces dépôts, Il est alors nécessaire d'identifier les effets des paramètres opératoires comme le champ hydrodynamique, la pression transmembranaire, les propriétés physico-chimiques des suspensions ainsi que leur comportement rhéologique sur l'organisation des nanoparticules au cours de la filtration. Un moyen de limiter l'apparition de ces phénomènes dans l'industrie est de jouer sur des conditions hydrodynamiques (régime turbulent), de fonctionner au-dessous des conditions de flux critique ou bien d'apporter une force extérieure en continu permettant de contrôler la formation des couches concentrées (ultrasons par exemple). Sur le plan industriel, la compréhension et le contrôle des relations propriétés d'écoulement / structuration des dépôts constitue une avancée technologique nécessaire au développement et à l'innovation des méthodes de séparation membranaire.

Concernant l'intensification des transferts au cours du procédé d'ultrafiltration, diverses solutions peuvent être envisagées. Par exemple, l'utilisation d'ondes ultrasonores couplées au procédé de filtration est une solution connue permettant de réduire la formation du colmatage. Un travail de thèse antérieur, effectué au Laboratoire Rhéologie et Procédés par Yao Jin (2011-2014), 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 d'argiles (Jin *et al.* 2014a) de micelles de caséines (Jin *et al.* 2014b) et de nanocristaux de cellulose (NCC) et d'amidon, (Jin *et al. 2015*) par la détermination des profils de concentration avec et sans ultrasons par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

Les travaux de thèse de Candice Rey (2014-2017, thèse LabEX TEC21), dans la continuité de ceux de Y. Jin, ont permis de mettre au point une nouvelle méthodologie permettant d'étudier la formation des couches concentrées en ultrafiltration tangentielle par des mesures du champ hydrodynamique par Micro-PIV sans ultrasons. Les résultats obtenus 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 par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et le champ hydrodynamique au sein des couches de polarisation (Micro-PIV). La corrélation de ces résultats avec les lois de comportement rhéologique des suspensions a permis d'accéder pour la première fois aux champs de contraintes dans les couches de polarisation de concentration et de colmatage lors du procédé (Rey *et al.* 2019 a et b).

Sur la base des travaux précédemment cités, ce travail de thèse a pour but de révéler et de comprendre l'influence des champs ultrasonores sur les performances de l'ultrafiltration de nanocristaux de cellulose (NCC), suspensions modèles choisies pour cette étude. Pour cela deux principaux objectifs ont été étudiés dans ce travail de thèse :

Le premier objectif est d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes de structuration et d'organisation des suspensions de NCC près des membranes sous écoulement par des observations multi-échelles à la fois en SAXS à l'échelle nanométrique comme précédemment, mais aussi à l'échelle

du micromètre par le développement d'une instrumentation adaptée à l'observation par diffusion statique de la lumière (SALS).

Le deuxième objectif est de développer une instrumentation permettant d'accéder aux profils de vitesse par Micro-PIV lors de l'ultrafiltration de ces suspensions colloïdales, pour étudier la modification des champs hydrodynamiques au voisinage des couches concentrées lors de l'application d'ondes ultrasonores in situ.

Ces objectifs seront traités successivement dans les trois principaux chapitres de ce manuscrit, comportant cinq chapitres au total.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique permettant d'introduire les nanocristaux de cellulose et leurs propriétés de structure ainsi que leurs applications industrielles potentielles. Cet état de l'art présente également les différents procédés utilisés pendant ces travaux et regroupe les travaux antérieurs sur l'utilisation de la PIV en filtration ou pour la caractérisation des champs hydrodynamiques ultrasonores.

Le second chapitre de ce manuscrit développe les matériels utilisés durant cette thèse ainsi que les principales techniques et protocoles mis en œuvre.

Le troisième chapitre présente l'étude de l'organisation des nanocristaux de cellulose sous écoulement et au repos, à l'échelle du micron par diffusion de lumière aux petits angles (SALS) en lien avec la modification du comportement rhéologique. L'influence de la concentration en particules a été particulièrement étudié dans des domaines de concentrations équivalents à ceux mesurés dans les couches de polarisation de concentration lors de leur ultrafiltration tangentielle.

Le quatrième chapitre est dédié à l'observation de l'effet des ultrasons sur les propriétés de filtrations à l'échelle du procédé en lien avec la modification des profils de concentration et de l'organisation structurale des nanocristaux de cellulose au cours d'une filtration tangentielle à l'échelle du nanomètre par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

Le cinquième chapitre de cette thèse s'intéresse à la caractérisation de l'influence des champs hydrodynamiques ultrasonores sur les performances de la filtration de suspensions de NCC sous Micro-PIV. Pour la première fois, il sera révélé comment les ultrasons se propagent au sein de la cellule de filtration et de quelle manière ils agissent sur l'intensification du transfert dans les couches concentrées.

Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale qui rappelle et lie les principaux résultats des chapitres présentés. L'ensemble de ces résultats permet de démontrer comment les résultats obtenus répondent aux objectifs principaux de ce projet de recherche. Il y est aussi abordé les limites de ces résultats et fournit des recommandations ou perspectives pour la poursuite de ces travaux de recherche.

Chapitre 1 :

Description générale et état de l'art

1. NANOCRISTAUX DE CELLULOSE 7
2. PROCEDE DE SEPARATION MEMBRANAIRE 10
3. RHEOMETRIE 23
4. ULTRASONS 27
5. DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) 36
6. CARACTERISATION ET OBSERVATION DU COLMATAGE DES MEMBRANES 40
7. OBSERVATION DES CHAMPS DE VITESSE AU SEIN DE LA COUCHE DE POLARISATION ET DE COLMATAGE : MICRO-PIV 45

1. Nanocristaux de cellulose

1. Présentation générale

La cellulose est un composant majeur des parois des cellules végétales. C'est l'une des matières premières les plus utilisées dans les usines de bioprocédés, et peut être appliquée à plusieurs domaines. Polymère le plus abondant que l'on puisse obtenir dans la nature, la cellulose fait l'objet de nombreuses recherches en raison des multiples propriétés qu'offre cette matière végétale, en plus de son faible coût (Dufresne, 2012). En effet, ce polysaccharide d'origine naturelle présente un grand nombre 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 appréciée pour produire des matériaux biosourcés. Selon la source de la cellulose, comme le coton, le bois mais aussi certains champignons (Sopralegnia), ou encore les algues (Valonia), la teneur en cellulose varie (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 cellulosiques peuvent être distingués : les matériaux thermoplastiques (dérivés cellulosiques) et les matériaux composites renforcés mécaniquement de fibres cellulosiques (Dufresne, 2012). Il existe un grand nombre d'études dans la littérature sur l'ajout de fibres de cellulose de différentes sources à la matrice polymère. Qiu et Hu ont passé en revue les applications possibles de la cellulose et l'influence des méthodes de préparation (Qiu et Hu, 2013).

Par exemple, Dai et Si (2017) ont étudié le greffage de cellulose sur des nanoparticules pour fabriquer des médicaments à libération contrôlée. Les nanoparticules obtenues ont un fort potentiel d'application dans le traitement du cancer. Dans des tests menés sur des rats, les nanoparticules greffées ont montré un meilleur effet anticancéreux (Dai et Si, 2017).

Guilhen *et al.* (2017) ont étudié les propriétés d'un biocomposite dit « vert » à base de polyéthylène renforcé de fibres de cellulose (issu d'eucalyptus) et de lignine (un autre composant végétal) comme antioxydants (Guilhen *et al.*, 2017). Ils ont montré que lorsque les fibres de cellulose représentaient 30% du poids total, le module d'élasticité augmentait de 240%. Leurs tests de traction et de flexion ont révélé les propriétés mécaniques qui font de ce biocomposite une alternative recyclable au talc ou aux fibres de verre, utilisées pour renforcer les matériaux thermoplastiques dans une variété d'applications.

La cellulose est composée de chaînes linéaires d'unités glucose reliées entre elles par des liaisons β-(1→4) La formule est $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Azzam, 2012). Les molécules de cellulose sont combinées par des liaisons hydrogène pour former une structure cristalline, c'est-à-dire des microfibrilles, qui se combinent en une feuille pour former une paroi cellulaire végétale. Ces microfibrilles de cellulose sont composées de nanofibrilles, elles-mêmes constituées de noyaux cristallins entourés de chaînes superficielles désorganisées, appelées régions amorphes, comme le montre la Figure 1 (Azzam, 2012), (Lin *et al.*, 2012), (Dufresne, 2012)

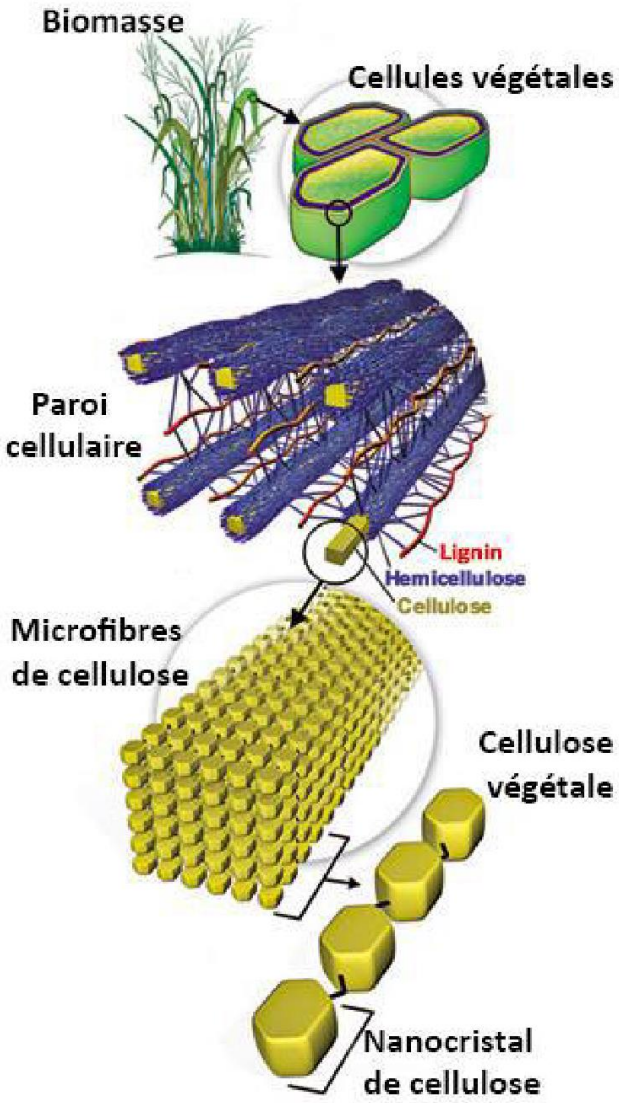


Figure 1 - Représentation de la hiérarchie de structure d'une fibre cellulosique (Azzam, 2012)

Cependant, bien que la cellulose ait de nombreuses propriétés, ses divers ingrédients peuvent également apporter de nombreux avantages lorsqu'ils sont ajoutés à d'autres ingrédients. Les micro (MFC) et nanofibres (NFC) et les nanocristaux de cellulose (NCC) font l'objet de recherches approfondies sur ce sujet (Qiu et Hu, 2013), (Dufresne et Belgacem, 2013).

Ce sont les nanocristaux de cellulose qui font l'objet de travaux réalisés au cours de la thèse, et seront présentés et caractérisés dans les chapitres suivants.

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 laisser place aux parties cristallines, définies alors par le nom de NCC. Il existe plusieurs procédés 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.

Afin d'isoler les NCC, certains 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 2 présente plusieurs images obtenues par TEM de NCC venant de sources différentes obtenues après hydrolyse à l'acide sulfurique (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008).

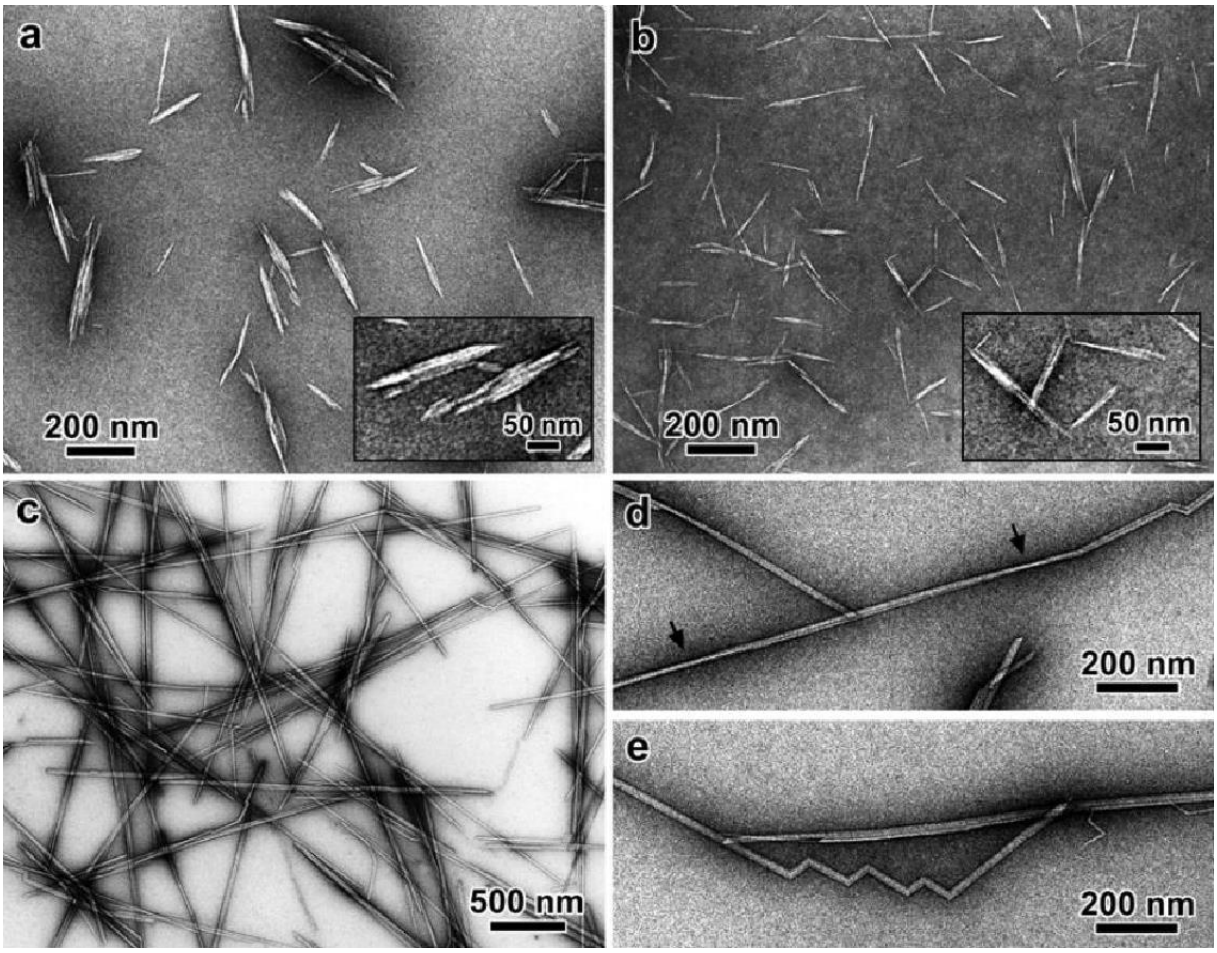


Figure 2 - Photographies obtenues par TEM (Transmission Electron Microscopy) de NCC produits par hydrolyse à l'acide sulfurique de a) coton, b) avicel, c-e) tunicine (Elazzouzi- Hafraoui et al., 2008)

Plusieurs 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 avant 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 thermoformables, 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) ont étudié les performances thermomécaniques 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 avant 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 d'une part par leur origine naturelle et leur abondance sur la planète et d'autre part 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 polyethersulfone (PES), en ajoutant une couche de NCC à la surface des membranes, à partir d'une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.1 wt%. Ceci permet aux membranes d'être plus hydrophiles et d'avoir une surface plus lisse, ce qui entraine 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 sous ultrasons 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, ainsi que l'effet des ultrasons sur cette couche concentrée pour son application dans le domaine industriel. Les nanocristaux de cellulose seront donc ici étudié, en complément des travaux précédemment effectués au Laboratoire Rhéologie et Procédés (Rey, 2017), dans le but de comprendre les propriétés de filtration et les effets des ultrasons sur la formation et déstructuration des couches concentrées (filtration couplée aux ultrasons par SAXS et Micro-PIV). La structuration des nanocristaux de cellulose au sein de cette couche sera aussi explorée afin de découvrir comment les nanocristaux et leur modèle cristal liquide se comportent.

2. Procédé de séparation membranaire

Cette partie présente la filtration membranaire ainsi que les grandeurs caractéristiques de l'opération et des mécanismes de transport qui ont lieu au cours du procédé

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 passant à travers la membrane est appelé perméat, et la partie de fluide 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 différentes 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 sont classés en fonction de la taille des objets à filtrer ou de la taille des pores comme présenté sur la Figure 3

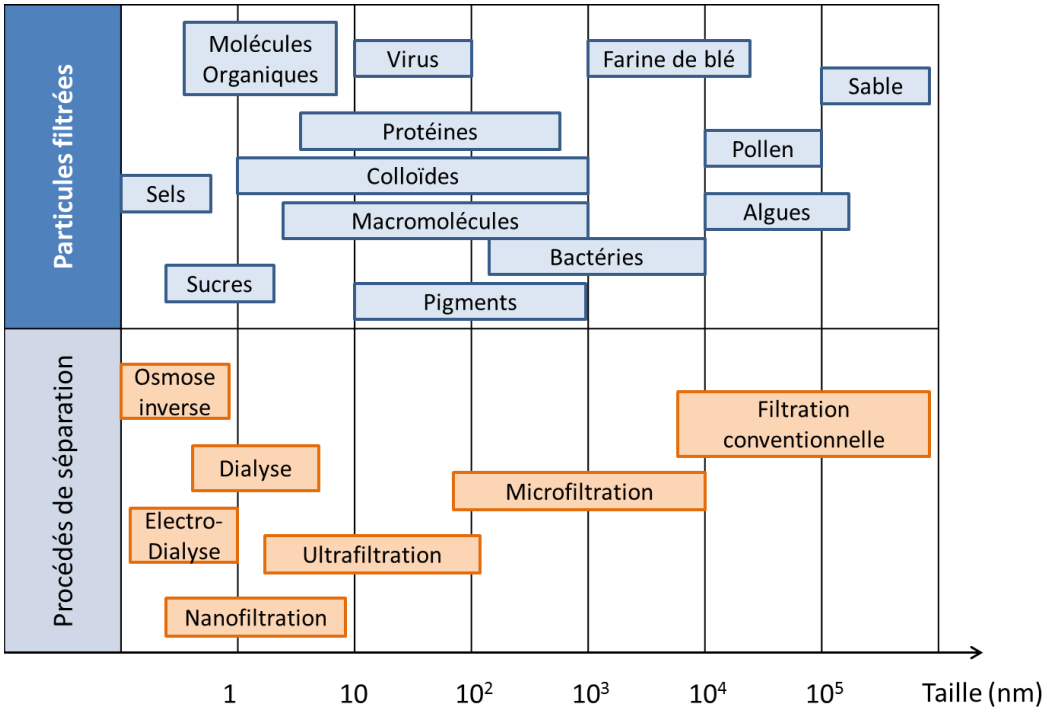


Figure 3 - Classification des procédés membranaires en fonction des éléments filtrés et de la taille des pores

L'osmose inverse est généralement employée pour filtrer des particules très petites (le plus souvent des ions que l'on souhaite séparer de l'eau), comme 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 bars) (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'ultrafiltration, 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. Mode de filtration

Il existe deux modes de filtration couramment utilisés : filtration frontale et tangentielle, représentés sur la Figure 4 a) et b).

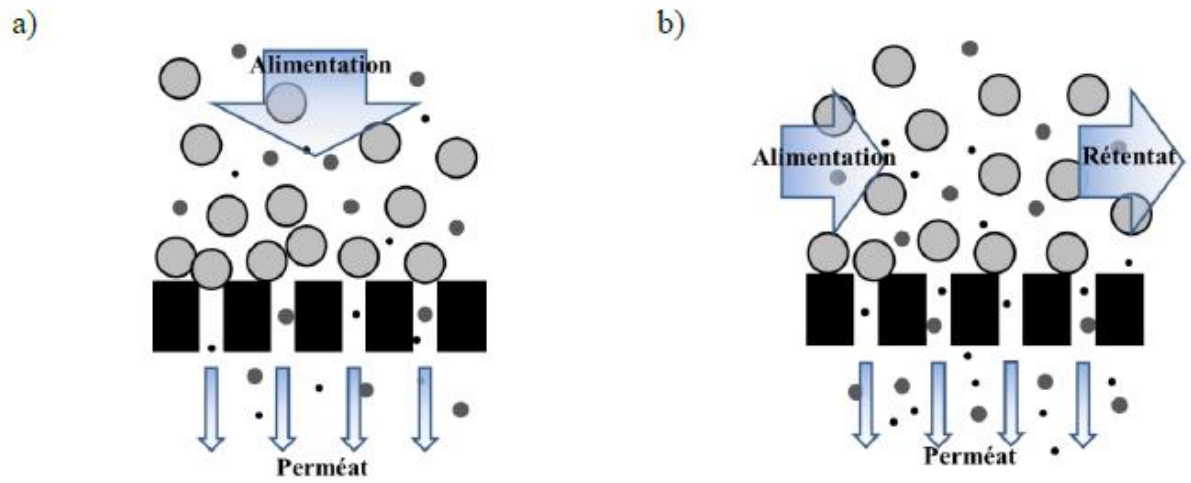


Figure 4 - Représentation schématique des modes de filtration a) frontale et b) tangentielle

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

$$PTM = P_a - P_p \qquad \textbf{Eq. 1}$$

avec :

- P_a la pression en alimentation (bars ou Pa),
- P_p la pression au perméat (bars ou Pa).

Dans cette configuration, le flux convectif vers la membrane de filtration conduit à une accumulation en continu des particules en suspension, appelé colmatage, réduisant ainsi la performance et la productivité du procédé. Cependant, en raison de cette diminution instantanée du taux de productivité, ce mode de filtration présente l'inconvénient de nécessiter fréquemment des opérations de nettoyage.

Lors de la 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 et atteint une valeur limite. 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 5 a) et b) présentent les flux au perméat obtenus à pression transmembranaire constante au cours du temps dans chacune des configurations énumérées précédemment.

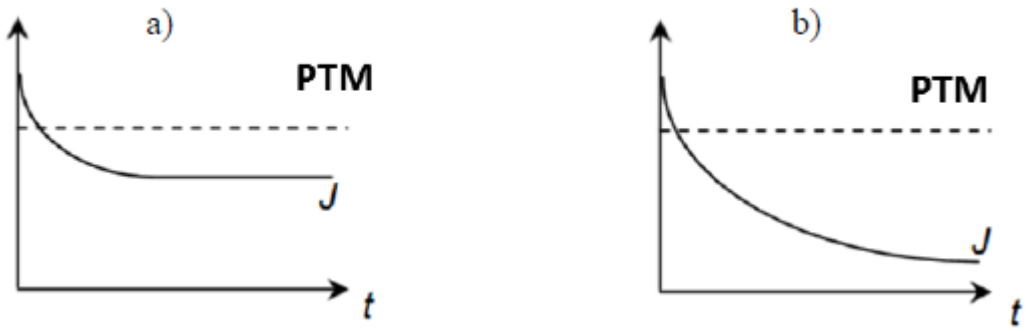


Figure 5 - Flux de perméation (noté J) au cours du temps (noté t) à pression transmembranaire constate (notée PTM) a) lors de filtration tangentielle et b) lors de filtration frontale (adapté de Bessière, 2005)

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).

3. Les membranes de filtration

Plusieurs types de membrane existent. Elles peuvent être fabriquées à partir de polymères organiques (Figure 6c)), ou de matériaux inorganiques, à base de céramique par exemple (Figure 6a)) ou encore à partir d'une matière minérale. On distingue les membranes dites symétriques, dont les propriétés structurelles 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 nettoyage 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 plus grande gamme d'application que les membranes inorganiques, grâce au polymère présent à la surface. Ainsi différentes caractéristiques en termes de mouillabilité, charge de surface ou encore polarité peuvent être obtenues. Ceci permet l'adaptation des propriétés séparatives propres de chaque polymère utilisé par rapport au fluide à traiter (Espinasse, 2003).

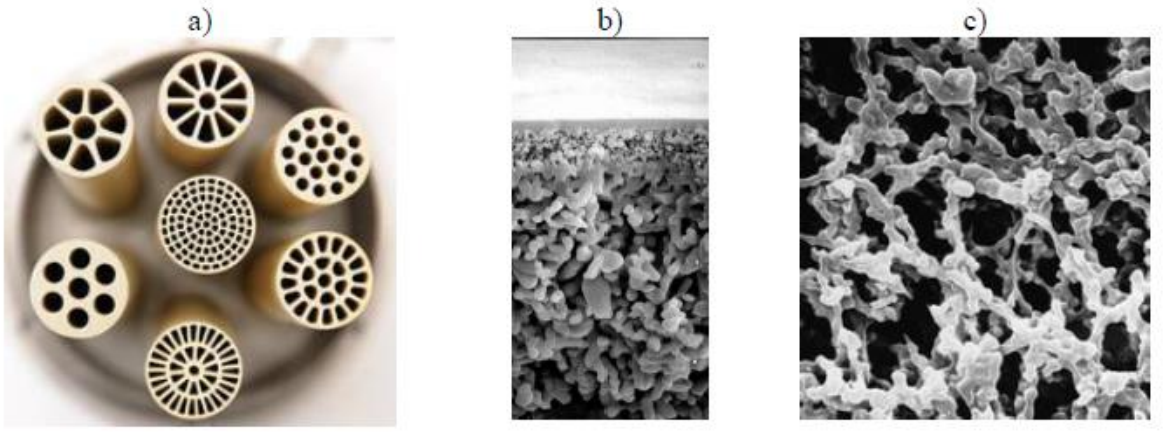


Figure 6 - Image de membranes a) vue globale de membranes en céramique (Tami Indistrie), b) vue rapprochée d'une membrane céramique (Tami Industrie) et c) vue rapprochée d'une membrane en polymère organique (ester de cellulose, MF-Millipore)

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

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 :

$$J_w = L_p \times PTM \quad \textbf{Eq. 2}$$

avec :

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

5. Sélectivité de la membrane

La sélectivité de la membrane est 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 :

$$TR = (1 - \frac{C_p}{C_b}) \times 100 \quad \textbf{Eq. 3}$$

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.

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 :

$$J_w = \frac{\pi \times r^4 \times N_p}{8\eta \times e_m} \times PTM \qquad \textbf{Eq. 4}$$

avec

- r le rayon des pores (m),
- N_p le nombre de pores par unité de surface (pores.m^{-2}),
- 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 :

$$J_w = L_p \times PTM = \frac{PTM}{\eta \times R_m} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

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 7a)). Une diminution du flux de perméation est très souvent observée au cours de la filtration d'une solution à PTM fixée. En microfiltration et ultrafiltration, cette baisse peut être importante, entraînant 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).

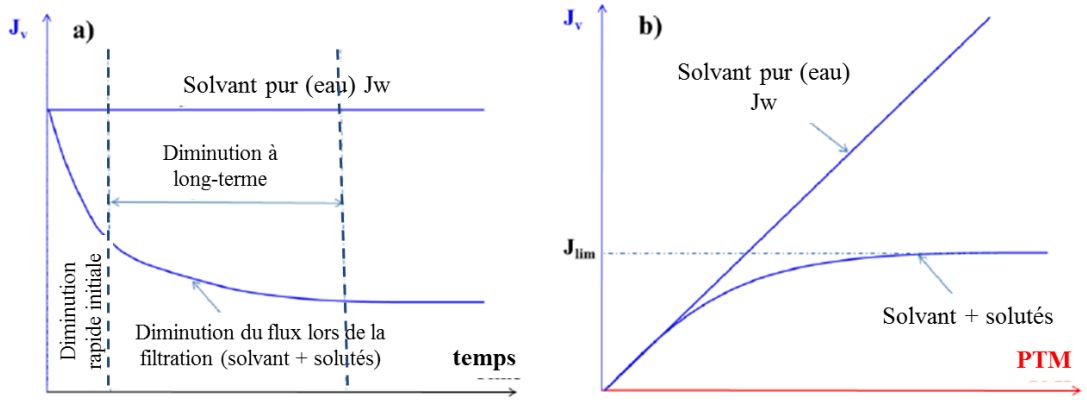


Figure 7 - Comparaison du flux de perméation J à l'eau ultra pure et en solution réelle a) courbe de flux de perméation obtenu en fonction du temps de filtration pour une PTM imposée et b) courbe de flux de perméation obtenu en fonction de la PTM imposée (Viguié-Simon)

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 7b)), 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 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), (Gésan-Guiziou *et al.*, 1999).

Gésan-Guiziou *et al.* (1999) par exemple caractérisent l'évolution du flux de perméation lors de la microfiltration de lait écrémé, en fonction de différentes PTM (Gésan- Guiziou *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 (Gésan-Guiziou *et al.*, 2002).

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 locale (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 (1ère loi de Fick) (Figure 8). 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).

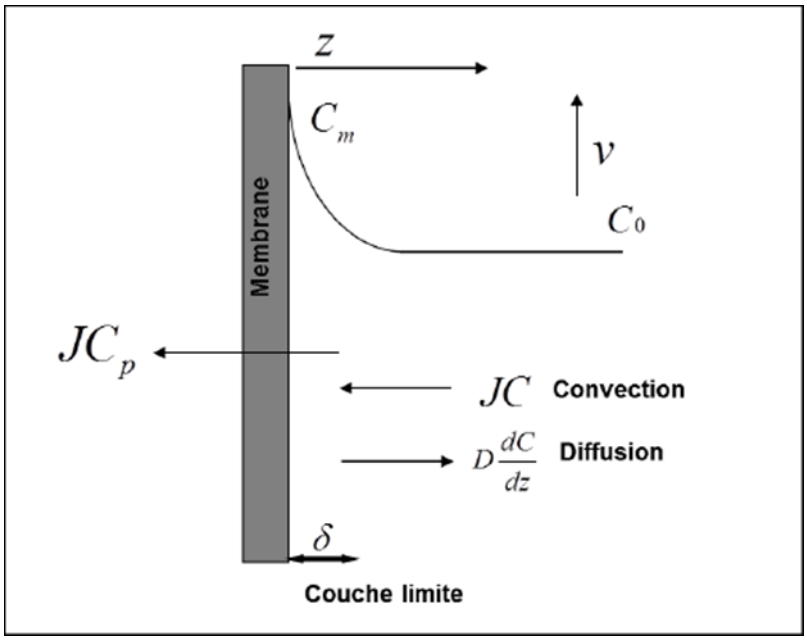


Figure 8 - Profils de concentration de la formation de la polarisation de concentration en régime stationnaire

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

$$J \times C(z) - D \times \frac{dC}{dz} = J \times C_p \qquad \textbf{Eq. 6}$$

où

- z est la distance au-dessus de la membrane (m),
- C(z) la concentration de la solution dans la couche limite (kg.m^{-3}),
- D le coefficient de diffusion de la solution (m².s^{-1}),
- C_p la concentration de la solution dans le perméat (kg.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 :

$$J_v = \frac{D}{\delta} \times ln \frac{(C_m - C_p)}{(C_b - C_p)} = M \times ln \frac{(C_m - C_p)}{(C_b - C_p)} \quad \textbf{Eq. 7}$$

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

$$J_v = \ M \times ln \frac{C_m}{C_b} \quad \textbf{Eq. 8}$$

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 entraîner 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 induit une modification de la sélectivité. De plus, ce phénomène peut être irréversible et conduit souvent au phénomène de colmatage de la membrane. L'équation 8 peut alors s'exprimer ainsi :

$$J_v = \ M \times ln \frac{C_g}{C_b} \quad \textbf{Eq. 9}$$

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).

3. Modèle de la 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, ΔΠ (Pa) :

$$J_v = \frac{PTM - \Delta\Pi}{\eta \times R_m} = \frac{PTM_{eff}}{\eta \times R_m} \quad \textbf{Eq. 10}$$

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

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 désiré, 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 réduire 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).

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 9 (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 9a)),

- 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 9b),
- 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 9c)),
- 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 9d)).

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.

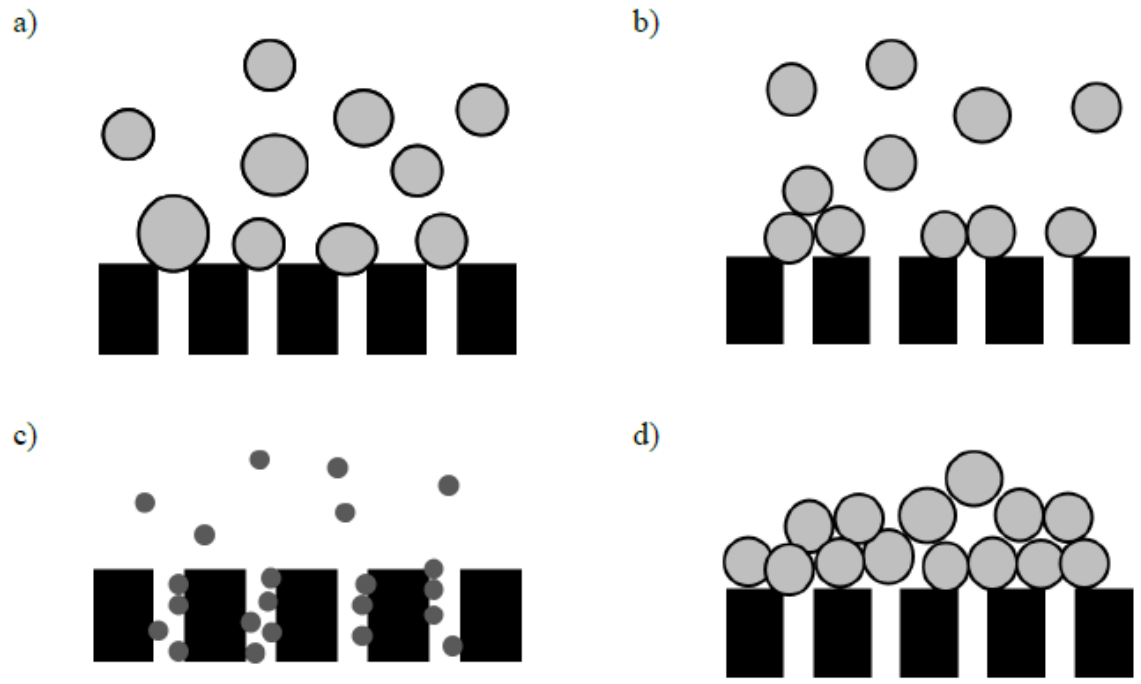


Figure 9 - Présentation des différents mécanismes de colmatage (Bowen et al.*, 1995), (El Rayess* et al.*, 2012)*

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 entraînerait 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 l'ajout de sel diminuerait les interactions entre les particules. 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 interparticulaires 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), (Doudiès *et al.*, 2021), (Loginov *et al.*, 2020), (Loginov *et al.*, 2021). 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 membranes 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 constrictions, dont la plus petite distance est de 20 µm, comme illustré sur la Figure 10.

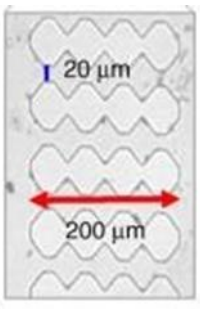


Figure 10 - Illustration des micro-canaux en PDMS (adaptée de Bacchin et al.*, 2011)*

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 interparticulaires et l'entraînement des particules entre elles ne peuvent être pris en compte.

2. Modèle de résistance 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 11)

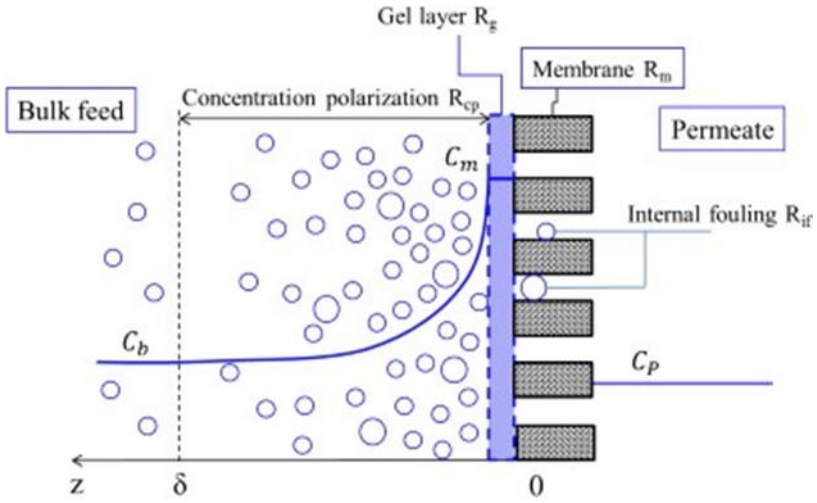


Figure 11 - Description des différentes résistances au transfert de matière lors du procédé (adapté de Jin, 2014)

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

$$J_v = \frac{PTM}{\eta \times R_t} = \frac{PTM}{\eta \times (R_m + R_g + R_{cp} + R_{if})} \quad \textbf{Eq. 11}$$

avec :

- R_m la résistance de la membrane (m^{-1}),
- R_g la résistance de la couche gélifiée (m^{-1}),
- R_{cp} la résistance de la couche de polarisation de concentration (m^{-1}),
- R_{if} la résistance du colmatage interne (m^{-1}).

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 à la surface de la membrane lors de la filtration. Toutes les membranes sont soumises au phénomène de colmatage lors de la filtration d'un liquide, avec une importance plus ou moins grande. 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 le procédé de 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

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 « viscoélastiques ».

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 :

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \qquad \textbf{Eq. 12}$$

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 :

- Écoulement entre deux plaques planes parallèles,

- Écoulement entre une géométrie cône et une géométrie plane,
- Écoulement dans l'intervalle entre deux géométries cylindriques coaxiales et de diamètres différents,
- Écoulement 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 r, 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 :

$$\tau = \frac{F}{S} \qquad \textbf{Eq. 13}$$

Une vitesse maximum d'écoulement U (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}) :

$$\dot{\gamma} = \frac{dU}{dH} \qquad \textbf{Eq. 14}$$

2. Comportements rhéologiques 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 12 a) et b) montre les différents comportements pouvant être obtenus :

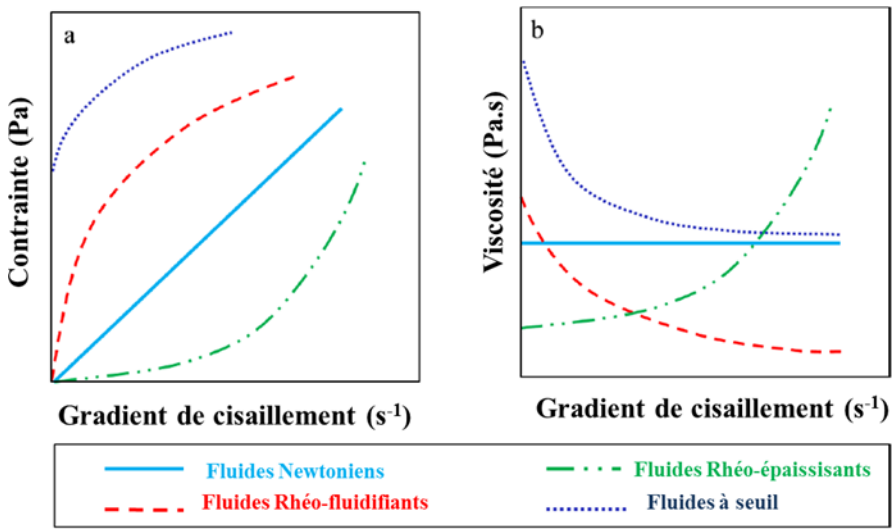


Figure 12 - Comportements rhéologiques des différents fluides a) courbe d'écoulement et b) courbe de viscosité

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

1. Fluides Newtoniens

Pour les fluides 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.

2. Fluides non-Newtoniens

Les fluides qui ne s'accordent pas à la description ci-dessus rentrent donc dans la famille des fluides non-Newtoniens. Il y a trois types de comportements rencontrés dans cette famille : les fluides rhéo-fluidifiants (ou pseudo-plastiques) dont la viscosité diminue lorsque le gradient de cisaillement appliqué augmente, les fluides rhéo-épaississant (ou dilatants) qui montre un comportement à l'opposé du précédent avec une augmentation de la viscosité pour des gradients de cisaillements croissants, et les fluides à seuil, qui nécessite une valeur contrainte minimale pour s'écouler. Cette valeur exercée dans l'échantillon s'appelle la contrainte seuil, et lorsque celle-ci est atteinte, le système se met en écoulement en présentant le comportement d'un fluide Newtonien, d'un fluide rhéo-fluidifiant ou un fluide rhéo-épaississant.

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

Loi puissance : $\tau = K \times \dot{\gamma}^n$ **Eq. 15**

Loi Herschel-Buckley : $\tau = \tau_0 + K \times \dot{\gamma}^n$ **Eq. 16**

avec

- τ_0 la contrainte seuil (Pa),
- τ la contrainte (Pa),
- K l'indice de 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 13, 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.

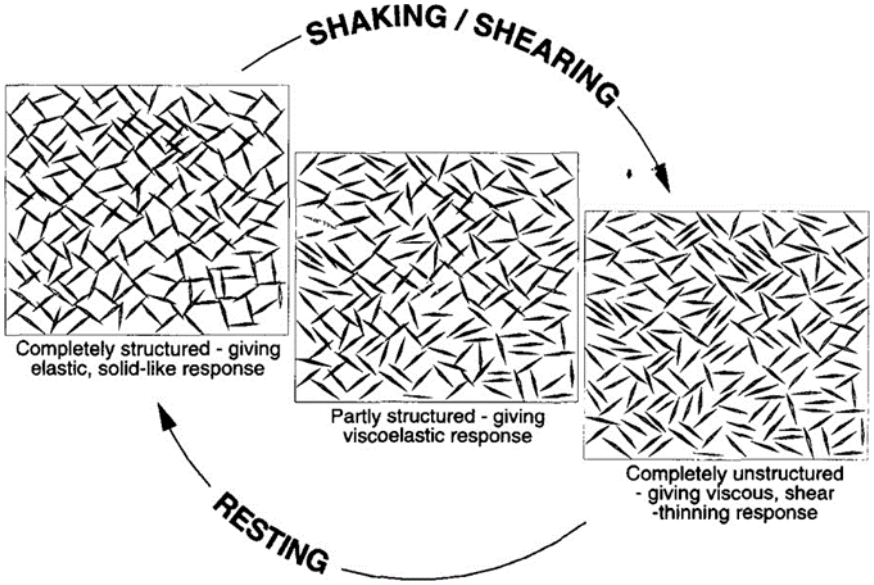


Figure 13 - Organisation des particules au sein d'un fluide thixotrope lors d'un cisaillement (adapté de Barnes, 1997)

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 14). Ces comportements sont associés à des changements de structure pour différents régimes d'écoulement). Figure 1.16 (Wagner and Brady, 2009).

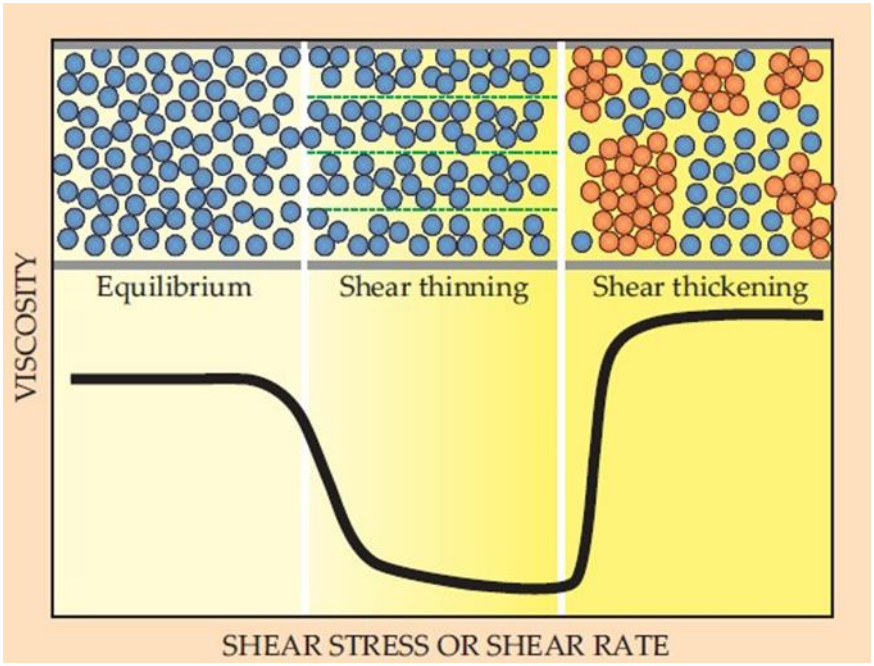


Figure 14 - Comportement rhéologique en fonction de la viscosité du fluide considéré, du cisaillement et des contraintes exercés

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. Ultrasons

1. Définition, classification et applications

Comme le spectre visible, le spectre audio correspond à la fonction de réponse standard des récepteurs humains et couvre les fréquences de 20 Hz à 20 kHz. Les ultrasons sont définis comme des ondes sonores dont les fréquences sont supérieures à 20 kHz jusqu'à la gamme des MHz et enfin aux alentours de 1 GHz, ce qui est conventionnellement appelé hypersonique (Cheeke, 2002). Cette bande est variable selon les chercheurs puisqu'elle est également définie de 16 kHz à 10 MHz (Mason et Lorimer, 1988), (Pétrier *et al.*, 2008).

Les applications des ultrasons sont nombreuses et couvrent un très large éventail de disciplines. En tenant compte de deux paramètres principaux qui sont la fréquence et l'intensité ultrasonore, les applications ultrasonores peuvent être divisées en deux catégories : les ultrasons de forte puissance, souvent avec une bande de fréquence de 20 kHz à 1 MHz, et les ultrasons de faible puissance souvent avec une fréquence élevée ou très élevée (Figure 15). Les ultrasons de forte puissance excitent certains changements chimiques ou produisent des effets significatifs par des actions mécaniques directes. Ils sont souvent utilisés dans les procédés de nettoyage, d'émulsification ou d'intensification des réactions chimiques. À l'inverse, lorsque la puissance ultrasonore est faible (< 1 W), il n'y a pas d'autre interaction avec la substance que la vibration ; par conséquent, aucune modification de propriétés de ce type n'est produite par sa propagation. Par conséquent, les ultrasons de faible puissance sont souvent utilisés comme outil de diagnostic dans le domaine médical, ou comme télémètre sous-marin, également appelé sonar. Une autre application majeure est le contrôle non destructif, utilisé pour trouver les défauts dans les matériaux et pour mesurer l'épaisseur des objets.

Les ultrasons génèrent des ondes alternées de basse pression et de haute pression dans les liquides, ce qui entraîne la formation et l'effondrement violent de petites bulles. Ce phénomène est appelé cavitation et provoque des jets de liquide à grande vitesse et de fortes forces de cisaillement hydrodynamiques.

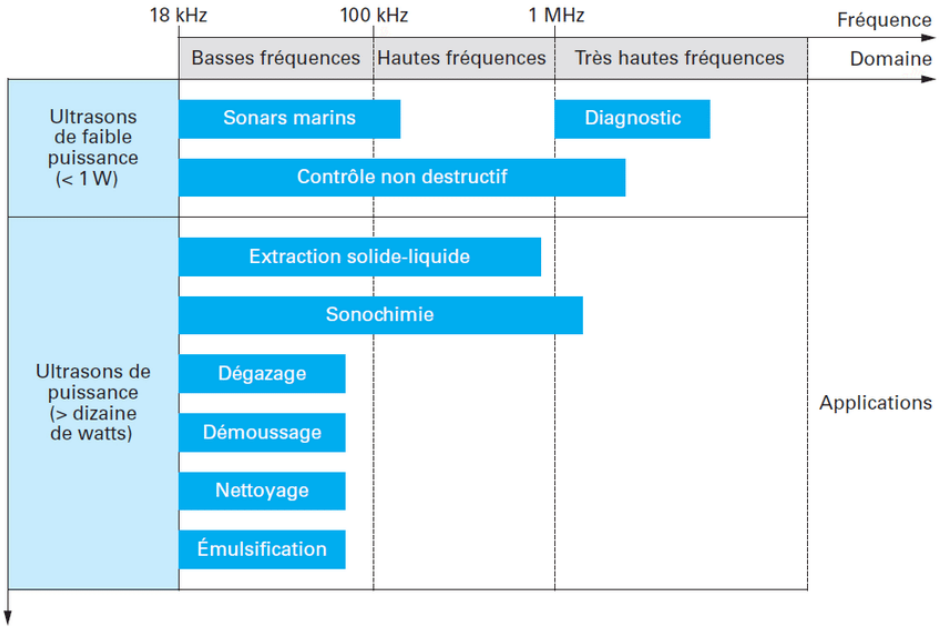


Figure 15 - Fréquence commune et gamme de puissance des ultrasons pour diverses applications (adapté de Pétrier et al., 2008)

2. Génération et propagation

1. Génération

Les ondes ultrasonores sont générées par un dispositif appelé transducteur ultrasonore qui convertit l'énergie disponible (énergie électrique ou mécanique) en son à haute fréquence. Il en existe trois principaux types : les transducteurs à gaz, à liquide et électromécaniques (Mason, 1999).

Les transducteurs à gaz ou à liquide convertissent l'énergie mécanique sous forme de pression d'air ou de mouvement de liquide en ondes sonores ultrasoniques, comme le sifflet pour chien. Le plus couramment utilisé est le transducteur électromécanique, qui est basé sur l'effet piézoélectrique ou magnétostrictif. Les transducteurs magnétostrictifs ont été les premiers à être utilisés à l'échelle industrielle pour générer des ultrasons de grande puissance. Ils utilisent le changement de forme ou de dimension des matériaux ferromagnétiques dans un champ magnétique pour produire des ultrasons.

Le type de transducteur le plus communément utilisé pour la génération et la détection des ultrasons est le transducteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique est défini comme un processus réversible dans lequel on trouve une interaction entre l'état mécanique et l'état électrique dans certains matériaux cristallins. L'application d'un champ électrique entraîne donc une déformation de structure (fluctuation des dimensions) d'un matériau piézoélectrique. Cet effet peut être exploité pour transmettre les vibrations ultrasonores d'un tel matériau à travers le milieu avec lequel il est en contact. De nombreux matériaux, tant naturels que synthétiques, présentent une piézoélectricité, comme le quartz, certains semi-conducteurs et certains cristaux ou céramiques synthétiques. Les transducteurs modernes sont basés sur des céramiques contenant des matériaux piézoélectriques, parmi lesquels le titanate de zirconate de plomb (également connu sous le nom de PZT) est le plus fréquemment utilisé.

2. Propagation

Les ondes ultrasonores se propagent par un mouvement longitudinal (compression/raréfaction), qui induit simultanément une variation spatiale et temporelle de la pression dans laquelle elles se déplacent. Leighton a expliqué la propagation des ondes par un analogue simple consistant en une série de boules de masse égale, reliés en ligne par des ressorts sans masse et sans perte (Leighton, 2007), comme le montre la Figure 16. Lorsqu'une onde longitudinale à fréquence unique traverse le milieu, les boules en position d'équilibre sont déplacées vers la gauche ou la droite, sauf ceux qui se trouvent au centre des raréfactions ou des compressions créées. Les régions de haute pression (compression) correspondent aux zones avec plus de boules, de même, les régions de basse pression (raréfaction) se produisent dans les zones avec moins de boules. Cet analogue montre le mouvement des particules dans le milieu traversé par les ondes ultrasonores. A noter que la propagation des ondes ne conduit pas à un mouvement général du milieu, mais seulement à une oscillation de chaque particule autour de sa position d'équilibre.

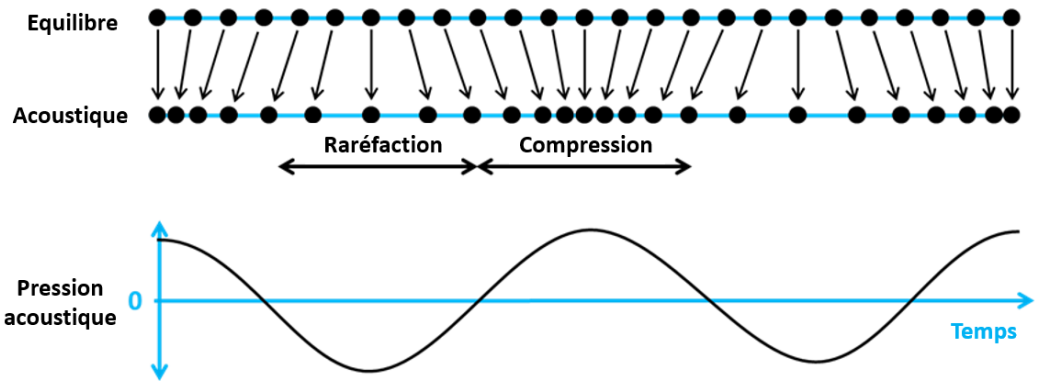


Figure 16 - Schéma de la propagation des ondes ultrasonores (adapté de Leighton, 2007)

L'évolution du déplacement, A, d'une particule autour de cette position, et de la pression acoustique instantanée, P, dans le milieu où se propage l'onde longitudinale au cours du temps (t) peuvent être exprimées par :

$$A = A_m \times sin\,(\omega t) \qquad \textbf{Eq. 17}$$

$$P = P_m \times sin\,(\omega t) \qquad \textbf{Eq. 18}$$

où A_m est le maximum de l'amplitude du déplacement (m) et P_m est le maximum de l'amplitude de la pression acoustique (Pa), ω est la fréquence circulaire définie par :

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi c}{\lambda} \qquad \textbf{Eq. 19}$$

avec c la vitesse de propagation de l'onde longitudinale ($m.s^{-1}$), qui peut être calculée par le produit de la longueur d'onde λ (m) et de la fréquence de l'onde f (Hz).

Un paramètre principal pour l'onde longitudinale est l'impédance acoustique dans le milieu Z :

$$Z = \rho \times c \qquad \textbf{Eq. 20}$$

où ρ est la densité du milieu à l'équilibre ($kg.m^{-3}$). Selon Leighton, l'intensité acoustique ($W.m^{-2}$) d'une onde plane et sphérique simple à propagation linéaire peut être estimée par (Leighton, 2007) :

$$I = \frac{{P_m}^2}{2Z} = \frac{(A_m \times \omega \times Z)^2}{2Z} = \frac{1}{2} \times {A_m}^2 \times \omega^2 \times Z \qquad \textbf{Eq. 21}$$

3. Phénomènes liés à la propagation des ultrasons

De nombreux phénomènes peuvent découler de la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide. Les principaux sont le courant acoustique, le microstreaming, la cavitation et l'effet thermique.

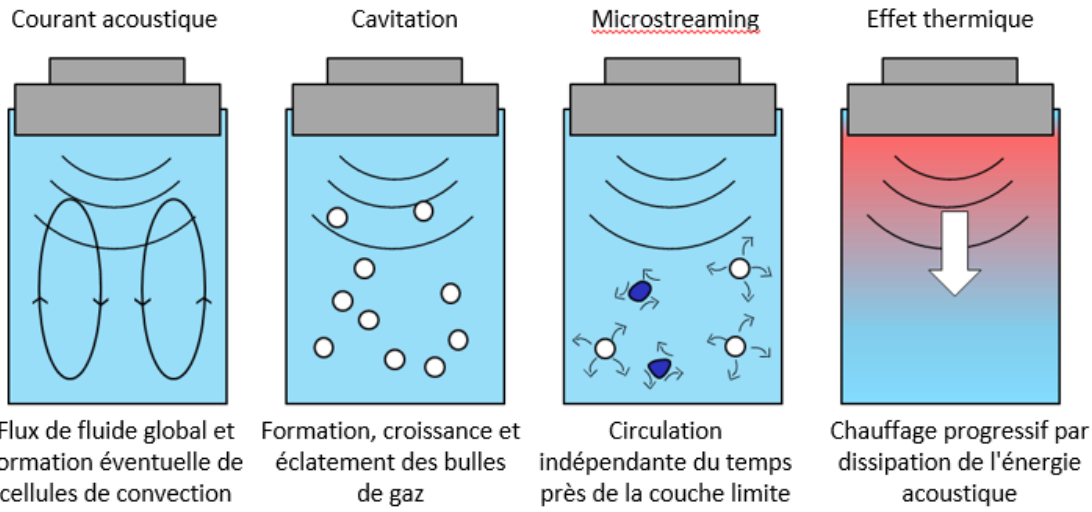


Figure 17 - Principaux phénomènes associés à la propagation des ultrasons (adapté de Legay et al.*, 2011 et Leighton, 2007)*

1. *Courant acoustique*

Étudié depuis plus d'un demi-siècle (Leighton, 2007), (Leighton, 1994), (Lighthill, 1978), (Nyborg, 2005), le courant acoustique désigne un flux dans la direction du champ sonore dans un milieu, qui se manifeste par l'impulsion absorbée par le champ acoustique lorsqu'une onde acoustique traverse le milieu. Ce phénomène est généralement considéré comme la conséquence d'un gradient d'énergie dans la direction de propagation lorsque l'énergie est absorbée par l'onde pendant sa propagation à travers un liquide atténuant. Un gradient d'énergie correspond à une force, et lorsqu'il agit sur le liquide, un écoulement est généré (Leighton, 2007). Le courant acoustique dépend de l'intensité acoustique et de l'atténuation spatiale dans le milieu ; une augmentation de l'un ou l'autre de ces paramètres augmentera le courant. En outre, les ultrasons à haute fréquence ont tendance à produire un flux acoustique plus important en raison de l'absorption d'énergie plus élevée du milieu (Suslick, 1988). La portée effective du courant acoustique est de l'ordre de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres (Lamminen *et al.*, 2004), avec une vitesse de streaming comprise entre 1 et 100 $cm.s^{-1}$ qui peut varier légèrement avec la puissance et la fréquence des ultrasons (Loh *et al.*, 2002), (Nomura *et al.*, 2002).

2. *Cavitation*

Des microbulles (cavités) peuvent apparaître dans un liquide soumis à des changements rapides de pression. Cela se produit souvent dans les pompes hydrauliques, les hélices, etc. Comme son nom l'indique, la cavitation acoustique désigne la formation, la croissance, les oscillations et l'éclatement des bulles de gaz sous l'influence d'un champ ultrasonique dans les liquides.

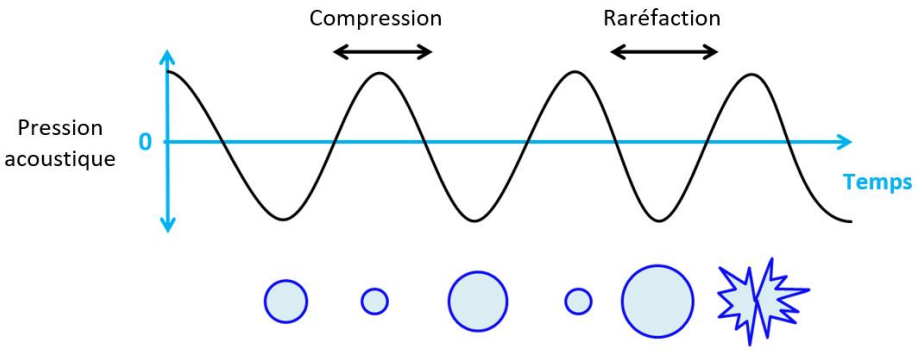


Figure 18 - Schéma de l'interaction d'une bulle de cavitation avec une onde sonore se propageant (adapté de Neppiras, 1980)

Les ultrasons se propagent par le biais d'ondes qui compriment et étirent alternativement les particules, plus exactement l'espacement entre les molécules, dans le milieu qu'elles traversent (voir Figure 16). Ainsi, la distance moyenne entre les molécules d'un liquide varie lorsque les molécules oscillent autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'une importante pression négative est appliquée au liquide (pendant la phase de raréfaction), la distance entre les molécules augmente ; si cette pression est suffisamment basse (inférieure à la pression de vapeur) pour que la distance entre les molécules dépasse la valeur critique nécessaire pour maintenir le liquide intact, le liquide se décompose et des vides sont créés, c'est-à-dire que des bulles de cavitation se forment (Mason, 1999). Une fois la bulle formée, elle peut rester piégée dans le champ de pression acoustique et son volume augmente au fur et à mesure que la vapeur de solvant et les gaz dissous diffusent dans la cavité (diffusion rectifiée). Après un certain temps, la bulle atteint une taille qui n'est plus stable. À ce stade, la bulle subit un effondrement implosif, qui génère l'énergie nécessaire aux effets chimiques et mécaniques. L'ensemble du processus est schématisé à la Figure 18.

L'éclatement des bulles de cavitation entraîne la formation d'un "point chaud" à micro-échelle qui subit une température (jusqu'à 6000 K) et une pression (jusqu'à 200 MPa) élevées (Neppiras, 1980). Ces points chauds transitoires entraînent la formation de radicaux qui pourraient fournir des solutions pour de nombreuses applications chimiques, par exemple la lyse des solvants et la dégradation des molécules en solution.

On suppose généralement que l'implosion de la bulle est de l'ordre de la microseconde, et que la taille de la bulle est d'environ 10^{-4} m, selon la fréquence. On peut donc estimer l'ordre de grandeur de la vitesse de déplacement des particules pendant l'implosion des bulles, qui est de l'ordre de 100 $m.s^{-1}$. Sans surprise, ce mouvement de fluide à grande vitesse, s'il se produit près de l'interface solide-liquide, perturberait les couches limites thermiques et de vitesse, ce qui pourrait réduire la résistance du transfert de chaleur et de masse (Legay *et al.*, 2011).

Il est bien connu que les paramètres externes ont une grande influence sur la cavitation acoustique. Voici une liste des paramètres les plus importants (Mason, 1999) dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Influence de paramètres externes sur la cavitation

Paramètres externes	Influence sur la cavitation
Fréquence des ultrasons	Il devient de plus en plus difficile de produire une cavitation dans les liquides lorsque la fréquence ultrasonore augmente, en raison du raccourcissement de la phase de raréfaction à haute fréquence.
Puissance des ultrasons	Les ultrasons de forte puissance ont une amplitude d'onde plus élevée qui est en en faveur de la production de cavitation.
Propriétés physiques du solvant (viscosité, tension superficielle, pression de vapeur)	Il est plus difficile de produire une cavitation dans un liquide visqueux, puisqu'une tension superficielle élevée et une faible pression de vapeur rendent la chose encore plus difficile.
Nature du gaz dissous	Agissant comme des noyaux pour la cavitation, la présence de gaz piégés ou dissous, en particulier ceux ayant un grand rapport de chaleurs spécifiques (indice polytropique) comme He, Ar ou Ne, favorise la cavitation.
Conditions de fonctionnement (pression appliquée, température)	L'augmentation de la pression appliquée nécessite une plus grande pression de raréfaction pour initier la cavitation, c'est-à-dire qu'elle la rend plus difficile à produire. Une fois la cavitation amorcée, l'augmentation de la pression externe donnera lieu à une plus grande intensité de l'éclatement cavitationnel et, par conséquent, renforcera l'effet ultrasonique sur le milieu. Quant à la température, toute augmentation de celle-ci entraîne une augmentation de la pression de vapeur d'un milieu, ce qui facilite la cavitation mais rend l'effondrement moins violent.

3. Microstreaming

Il existe un autre type de courant qui se produit à proximité de petits obstacles (bulle de gaz ou surface solide) placés à l'intérieur d'un champ sonore résultant des forces de frottement entre la frontière et le milieu (Leighton, 1994). Contrairement au courant acoustique, cette circulation indépendante du temps ne se produit que dans une petite région du fluide, souvent au voisinage de la couche limite, elle est donc appelée microstreaming.

Le microstreaming peut se produire en particulier lorsque de petites bulles de gaz vibrantes sont présentes (Leighton, 2007), (Nyborg, 1982). Plus doux que la cavitation, le microstreaming peut également provoquer un certain nombre d'effets importants, parmi lesquels les effets biologiques ont

été les plus signalés dans la littérature (Nyborg, 1982), (Rooney, 2005), (Williams et Slade, 1971). Collis *et al.* (2010) ont constaté qu'une variété de modèles de microcirculation sont possibles autour d'une microbulle et que chaque modèle est associé à un mode d'oscillation particulier de la bulle et génère une distribution différente de la contrainte de cisaillement (Collis *et al.*, 2010). Nyborg a suggéré que si le milieu est un fluide, un écoulement circulatoire se produit avec des gradients de vitesse particulièrement importants près des frontières ; alors que des champs de déformation peuvent être produits dans des milieux non fluides, notamment lorsque le matériau consiste en une combinaison réseau-eau, les déformations qui en résultent peuvent entraîner une rupture de la structure du réseau si elles dépassent des valeurs critiques (Nyborg, 1982).

Le microstreaming peut également se produire dans la couche limite visqueuse du guide d'ondes et d'autres surfaces solides présentes. Spengler *et al.* (2003) ont révélé le champ vectoriel de vitesse de microstreaming d'une suspension de latex par des mesures de vélocimétrie par image de particules (PIV) et ont trouvé une vitesse moyenne de microstreaming de 450 $\mu m.s^{-1}$ pour une onde ultrasonique de 3.2 MHz avec une pression acoustique d'environ 0.5 MPa (amplitude) (Spengler *et al.*, 2003).

4. Effet thermique

L'absorption d'une onde ultrasonore par un milieu convertit finalement l'énergie acoustique en chaleur, ce qui donne lieu à l'effet thermique des ultrasons : l'échauffement du milieu, comme le montre la Figure 17. Cet effet est à la base des mesures calorimétriques proposées par Mason (Mason, 1991) pour la détermination de la puissance dissipée des ultrasons.

La plupart de ces phénomènes tendent à induire des écoulements et des turbulences locales dans un système fluide. Par conséquent, il est courant que les ultrasons soient appliqués pour améliorer les performances de certains processus, dont le processus de filtration.

4. Filtration assistée par ultrasons

1. Présentation générale

Depuis les années 80, lorsque les ultrasons ont été appliqués pour la première fois pour améliorer le processus de filtration membranaire (Okahata et Noguchi, 1983), de plus en plus de recherches peuvent être trouvées dans la littérature rapportant son efficacité pour le nettoyage des membranes (Ahmad *et al.*, 2012), (Chai *et al.*, 1999), (Gonzalez-Avila et al, 2012), (Lamminen *et al.*, 2006) et le contrôle de l'encrassement (Ahmad *et al.*, 2012), (Mirzaie et Mohammadi, 2012), Muthukumaran *et al.*, 2007), grâce aux énormes actions induites par sa propagation, telles que les vibrations des particules, la cavitation et le courant acoustique (Lamminen *et al.*, 2004). Cependant, des dommages membranaires et une dénaturation des matériaux ont été occasionnellement rapportés (Masselin *et al.*, 2001), (Villamiel et de Jong, 2000). En fait, la cause principale de ces conséquences défavorables est la forte intensité ultrasonore, souvent avec une distance étroite entre le transducteur US et la membrane (Kallioinen et Manttari, 2011). Par ailleurs, les applications à faible intensité d'ultrasons sont prometteuses pour les procédés membranaires, comme le confirment la majorité des rapports de la littérature.

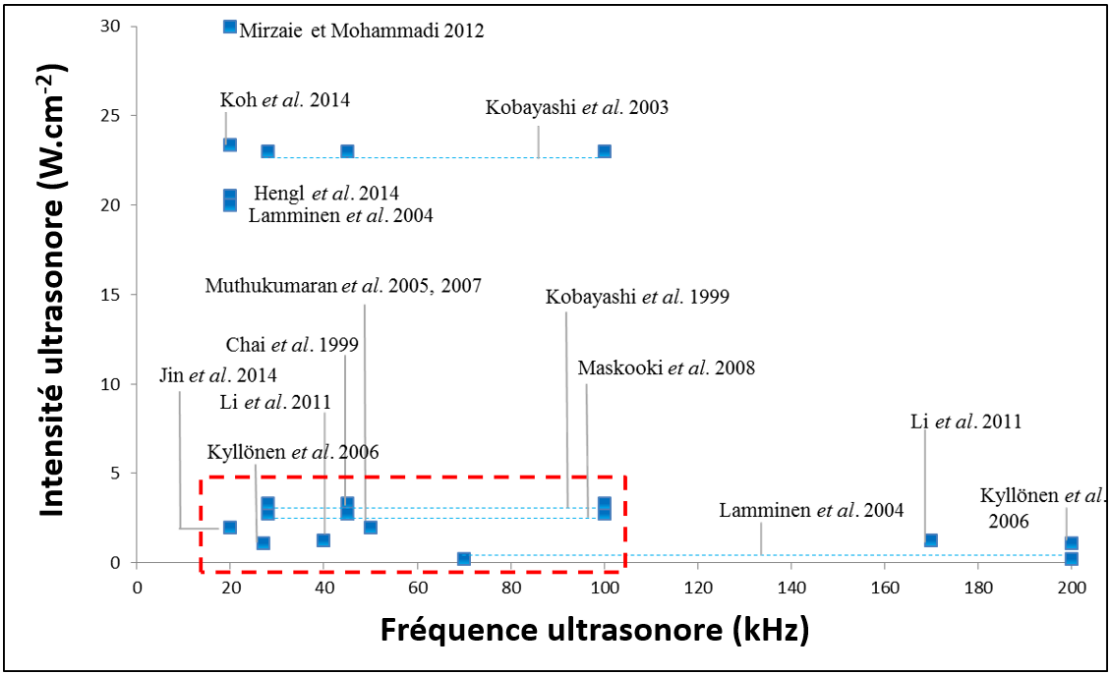


Figure 19 - Publication sur les configurations intensité-fréquence dans la filtration membranaire améliorée par ultrasons

La Figure 19 résume les configurations d'intensité et de fréquence des ultrasons disponibles dans la littérature qui ont rapporté l'efficacité des ultrasons sur le nettoyage de la membrane ou le contrôle de l'encrassement sans altérer la perméabilité intrinsèque de la membrane. La gamme d'intensité et de fréquence des ultrasons présentée dans cette figure est la zone la plus étudiée dans la littérature, alors que l'intensité des ultrasons appliquée peut aller jusqu'à 82.9 $W.cm^{-2}$ voire plus en utilisant une sonde ultrasonore (Li *et al.*, 2002), (Simon *et al.*, 2000) ; et la fréquence étudiée s'étend jusqu'à 1 MHz (Lamminen *et al.*, 2004). Il est évident que les principales études ont été réalisées à une faible intensité des ultrasons, inférieure à 5 $W.cm^{-2}$, et à une basse fréquence, de 20 à 100 kHz. L'application des ultrasons dans la filtration membranaire conventionnelle peut être divisée en deux catégories : l'amélioration du nettoyage " à l'arrêt " et le contrôle continu de l'encrassement " en fonctionnement ".

2. *Amélioration du nettoyage à « l'arrêt »*

Dans de nombreux cas, les ultrasons ont été utilisés pour nettoyer la membrane encrassée lorsque la filtration était arrêtée. En immergeant les membranes dans un bain ultrasonique, Kobayashi *et al.* (2003) ont comparé la performance de nettoyage de trois fréquences d'ultrasons (28, 45 et 100 kHz) pour les membranes d'ultrafiltration et de microfiltration et ils ont trouvé que les fréquences plus basses étaient plus efficaces pour nettoyer les membranes encrassées (Kobayashi *et al.*, 2003). Ce travail a été approfondi par Maskooki *et al.* (2008) en analysant plus de variables de ce processus (Maskooki *et al.*, 2008). Lamminen *et al.* (2004) ont développé un dispositif expérimental spécifique pour exécuter la procédure de nettoyage ainsi que pour caractériser la performance du nettoyage aux ultrasons (Lamminen *et al.*, 2004). En combinant la mesure du flux de perméat, la gravimétrie et l'analyse SEM, ils ont trouvé que les membranes céramiques peuvent être nettoyées efficacement en utilisant les ultrasons à des fréquences de 70 kHz à 620 kHz sans endommager les membranes. Gonzalez *et al.* (2012) ont employé une méthode de fréquence tandem (220 kHz et 28 kHz) pour éliminer les particules déposées sur la membrane en fibre creuse et l'activité des bulles près de la membrane a été enregistrée à l'aide d'une caméra haute vitesse (Gonzalez-Avila *et al.*, 2012). Ils ont

rapporté l'efficacité de cette méthode basée sur le fait qu'un grand nombre de bulles de cavitation ont été créées à la surface de la membrane.

3. Amélioration du contrôle du colmatage en « fonctionnement »

Dans d'autres cas, les ultrasons ont été appliqués pendant la filtration afin de contrôler la formation d'encrassement. Cette ultrasonication "en fonctionnement" a déjà été appliquée à la fois dans des filtrations tangentielles (Kobayashi *et al.*, 1999), (Kyllonen *et al.*, 2006), (Li *et al.*, 2002), (Li *et al.* 2011), (Muthukumaran *et al.*, 2005), (Ng *et al.*, 2012) et en bout de ligne (Mirzaie et Mohammadi, 2012), (Simon *et al.*, 2000), et une grande efficacité a toujours été rapportée. Dans la plupart de ces études, les dispositifs à ultrasons sont des bains d'eau à ultrasons, dans lesquels la perte de puissance acoustique est rapportée comme étant très élevée, environ 90% (Cai *et al.*, 2009). Afin de mieux contrôler les ultrasons, Simon *et al.* (2000), Juang *et al.* (2004) et Mirzaie et Mohammadi (2012) ont utilisé des systèmes de sondes ultrasonores (tous à une fréquence de 20 kHz, intensité ultrasonore estimée de 30 à 110 $W.cm^{-2}$) pour transmettre des ondes ultrasonores directement au milieu d'alimentation dans une opération de filtration en cul-de-sac (Juang et Lin, 2004), (Mirzaie et Mohammadi, 2012), (Simon *et al.*, 2000). Kyllönen *et al.* (2006) ont également développé un module à membrane intégré avec plusieurs transducteurs ultrasonores de type sandwich pour appliquer des ultrasons (27 kHz, 1.1 $W.cm^{-2}$) dans une filtration à flux transversal avec une faible perte d'efficacité ultrasonore (Kyllönen *et al.*, 2006).

4. Mécanismes d'action des ultrasons pendant la filtration

Les mécanismes d'action des ultrasons pendant la filtration ont été discutés dans la littérature. On pense que la cavitation acoustique peut être capable d'éliminer des parties de la couche d'encrassement de la surface de la membrane et/ou d'éviter le dépôt de particules qui conduisent à l'encrassement de la membrane. Pendant cette cavitation acoustique, la couche de diffusion aqueuse stagnante à l'interface membrane/solution est éliminée en raison des effets physiques générés (Bonggotgetsakul *et al.*, 2010), (Latt et Kobayashi, 2006). Latt *et al.* (2006) ont étudié le processus de membrane à fibres creuses MF amélioré par les ultrasons (US : 28 kHz) au moyen de la technique de réflexion (Latt et Kobayashi, 2006). Grâce à la corrélation entre l'intensité de la pression acoustique et l'intensité de la fluorescence luminale, ils ont suggéré qu'un éclatement violent des bulles de cavitation pouvait se produire, ce qui a permis d'améliorer la perméabilité de la membrane dans le bain à ultrasons.

Lamminen *et al.* (2004) ont étudié le nettoyage de membranes céramiques encrassées dans une cellule de filtration en cul-de-sac par ultrasons (20-1062 kHz, 0.21-20 $W.cm^{-2}$) (Lamminen *et al.*, 2004). Selon eux les mécanismes de cavitation, c'est-à-dire le microstreaming et les micro-streamers (bulles de cavitation qui se forment à des sites de nucléation dans le liquide et qui sont ensuite translatées vers un emplacement mutuel, c'est-à-dire des anti-nœuds), ont joué un rôle important dans le détachement des particules de la surface de la membrane, tandis que la turbulence associée aux ultrasons, c'est-à-dire le courant acoustique, a joué un rôle dans le transport des particules loin de la surface après le détachement. Dans une filtration en cul-de-sac avec un flux d'alimentation mineur, l'effet de courant acoustique peut être plus efficace que dans une filtration à flux transversal où les vitesses du flux transversal peuvent atteindre plusieurs mètres par seconde. Les micro-jets (jet liquide, ils se forment lorsqu'une bulle de cavitation s'effondre en présence d'une asymétrie, par exemple une surface ou une autre bulle) n'ont pas semblé provoquer une élimination significative par rapport aux micro-jets, bien que des traces de piqûres de micro-jets soient visibles sur les images SEM de la surface encrassée

5. Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

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 interatomiques, et donc rend les rayons X particulièrement adaptés à l'étude des atomes.

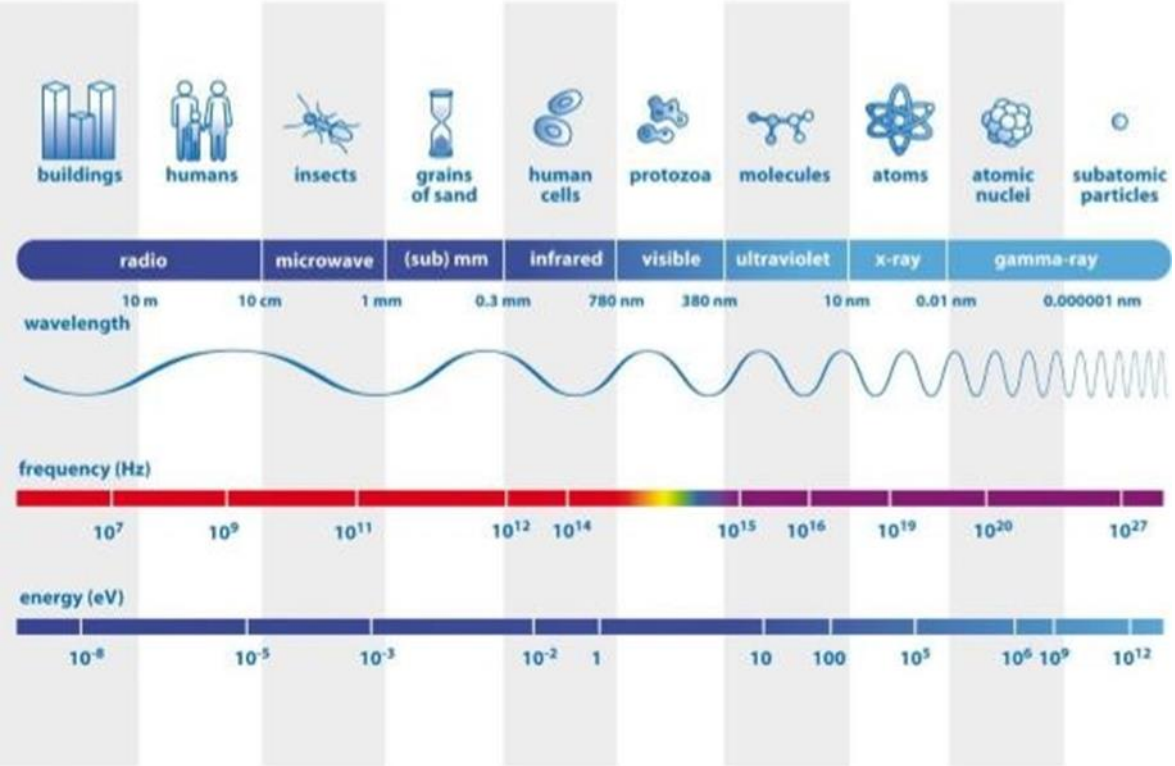


Figure 20 - Spectre de lumière avec les longueurs d'onde associées

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.

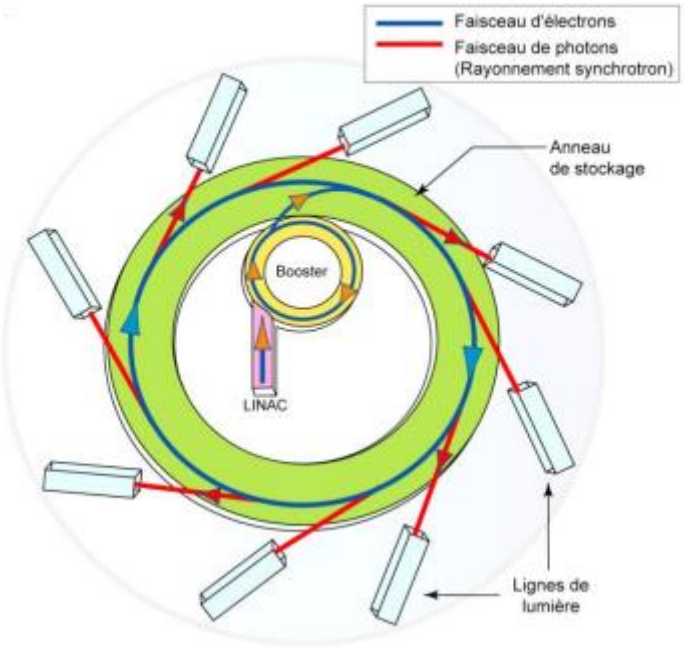


Figure 21 - Explication du fonctionnement du synchrotron (source www.esrf.eu)

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.

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.

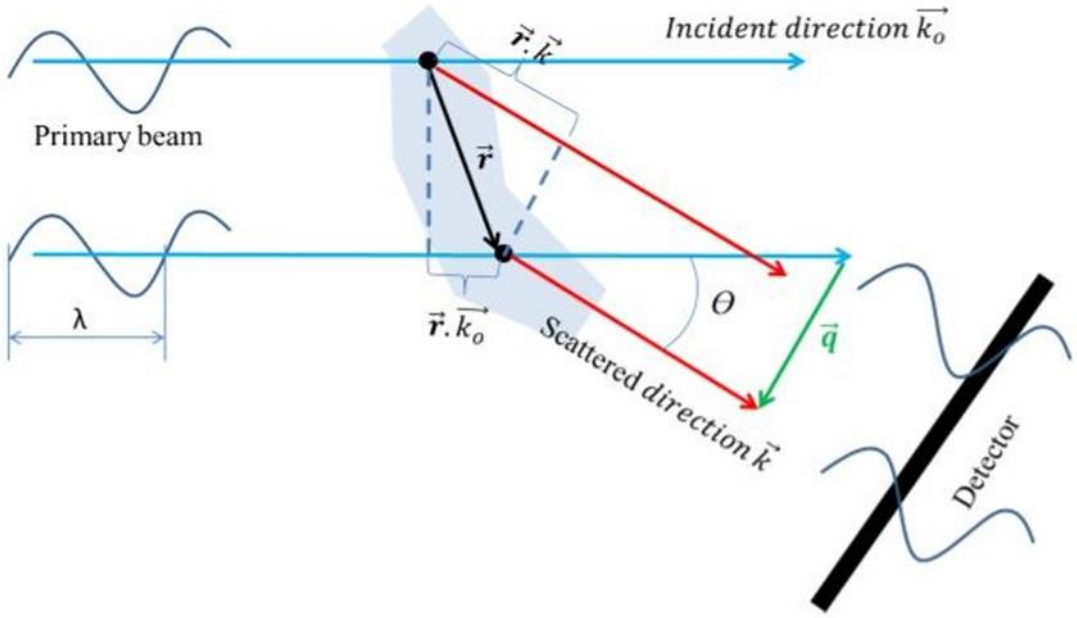


Figure 22 - Représentation d'une diffusion élastique (adapté de Heima and Yazshveer, 2011)

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 22. 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 :

$$L = -\vec{r}.(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}) \quad \textbf{Eq. 22}$$

avec $\overrightarrow{k_0}$ et $\vec{k}$ les vecteurs unitaires indiquant respectivement la direction incidente et diffusée.

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

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} L = -\frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}.\left(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}\right) = -\vec{q} - \vec{r} \quad \textbf{Eq. 23}$$

avec

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\vec{k} - \overrightarrow{k_0}\right) \quad \textbf{Eq. 24}$$

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \textbf{Eq. 25}$$

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 ».

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 $e^{-i\vec{q}.\vec{r}}$ (Brumberger, 1994), (Guinier and Fournet, 1955).

$$A_1(q) = \int_v \rho_1(\vec{r}).e^{-i\vec{q}.\vec{r}}.d\vec{r} \quad \textbf{Eq. 26}$$

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 :

$$I_1 = |A_1(q)|^2 = {\rho_1}^2 \times {V_1}^2 \times P(q) \quad \textbf{Eq. 27}$$

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) :

$$I_1(q) = {\rho_1}^2 \times {V_1}^2 \times \left[3 \times \frac{sin\,(qR) - qRcos\,(qR)}{(qR)^3}\right]^2 \quad \textbf{Eq. 28}$$

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

$$P(q) = \left[3 \times \frac{sin\,(qR) - qRcos\,(qR)}{(qR)^3}\right]^2 \quad \textbf{Eq. 29}$$

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 23). 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) :

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N}\langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q}.(\overrightarrow{ri} - \overrightarrow{rj})} \rangle N \quad \textbf{Eq. 30}$$

où N est le nombre de particules, $\overrightarrow{ri}$ et $\overrightarrow{rj}$ la position des particules i et j.

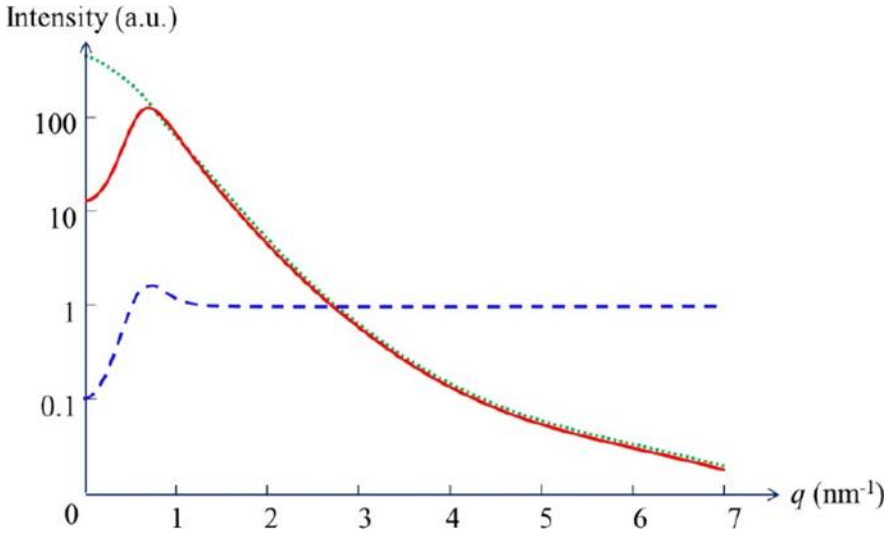


Figure 23 - Profil obtenu par SAXS courbe rouge : d'une dispersion concentrée de particules ; courbe verte : facteur de forme d'une seule particule ; courbe bleue : facteur de structure des particules environnantes

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 $q \to \infty$, $S(q) = 1$.

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 :

$$I(q) = N \times \Delta\rho^2 \times {V_1}^2 \times P(q) \times S(q) \qquad \textbf{Eq. 31}$$

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.

6. 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.

1. Technique d'observation optiques

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 C = 0.05 wt% à C = 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 (2001) 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)

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 photomultiplicateurs, 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 tellurure 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'autre 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 bioréacteur 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'interférométrie pour caractériser le colmatage (Chen *et al.*, 2004).

2. Techniques non-optiques

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 CuSO4 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 corréler les informations concernant la formation de la couche de polarisation avec les valeurs de pression transmembranaire utilisées et des débits appliqués.

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.

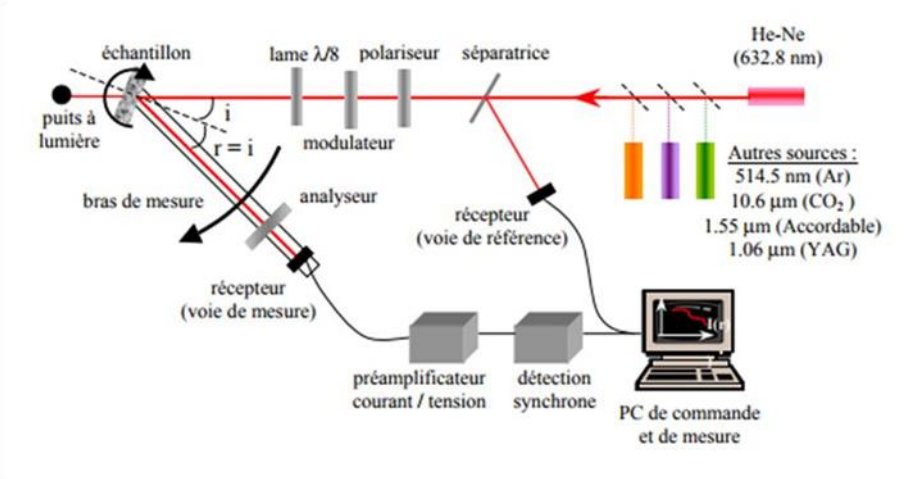


Figure 24 - Schéma représentatif de la technique d'ellipsométrie (adapté de Gilbert, 2004)

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 maitriser 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.

3. *Technique 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), (Rey, 2017), (Rey *et al.*, 2019), de suspensions de lait écrémé (Jin *et al.*, 2014a) ainsi que de nanocristaux d'amidon et de cellulose (Jin *et al.*, 2015), (Rey, 2019), (Rey *et al.* 2019).

Ce travail de thèse fait suite à ces dernières études, 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 nanocristaux de cellulose ainsi que l'effet des ultrasons sur ce procédé. Dans ce contexte, des expériences SAXS seront réalisées au cours de ce travail.

7. 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 (Rey, 2017). De plus, un manque d'informations concernant les ultrasons couplés au procédé de filtration et sur leurs effets sur la couche concentrée observés sous Micro-PIV est également à noter.

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

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.

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 influant sur cette méthode de calcul et ses diverses applications (Adrian, 2005), (Wereley and Meinhart, 2010). Ces paramètres vont être présentés dans la section qui suit.

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.

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.

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 nanosecondes. 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.* (1998) développent pour la première fois un système de Micro-PIV pour mesurer le champ 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 découlent 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 comportent un plan de particules traceurs nettes, entourées par des particules « traceurs » floues, qui génèrent du « bruit » lors des analyses d'intercorrélation (Ajay, 2000). Des traitements préalables pour optimiser la qualité des images seront alors nécessaires.

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'intercorrélation 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'intercorrélation par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta x}{\Delta t} \qquad \textbf{Eq. 32}$$

Le plus grand pic de corrélation obtenu correspond au déplacement statistique le plus probable. La Figure 25 présente un exemple de pic de corrélation entre deux images successives.

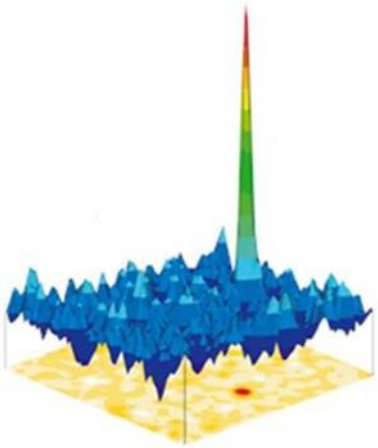


Figure 25 - Exemple d'image du pic de corrélation entre deux images d'un couple d'image sur une zone d'interrogation correspondant au déplacement de particules le plus probable

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'inter- corrélation 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 couplée à l'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'utilisation 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 de maille plus faible, jusqu'à atteindre la taille finale fixée, en un nombre de passe 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.

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 µs à 10 µs 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 d'un diamètre de 5 µm. 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 26. 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.

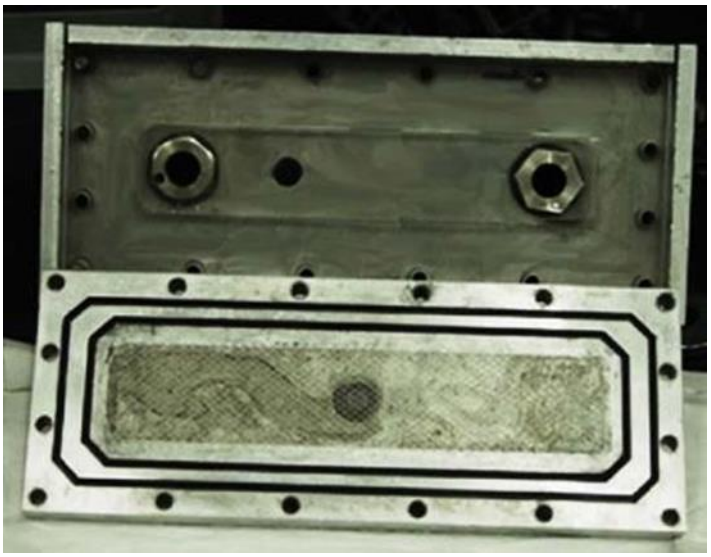


Figure 26 - Photo de la chambre d'écoulement utilisée par Gimmelshtein et Semiat pour visualiser les champs de vitesse au voisinage des écarteurs (Gimmelshtein and Semiat, 2005)

Durant ses travaux de thèse, Rey (2017) a investigué sur les mécanismes gouvernant les phénomènes de polarisation de concentration en lien avec les propriétés d'écoulement et de structure de suspensions de colloïdes dans les couches concentrées au voisinage de la membrane lors de l'ultrafiltration tangentielle. Différents types de colloïdes d'intérêt fondamental ou à finalité industrielle ont été étudiés : argiles, nanocristaux de cellulose, nanotubes de carbone, micelles de caséines. Des cellules de filtration innovantes adaptées d'une part à la caractérisation structurale par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et d'autre part à la caractérisation des champs de vitesse par Micro-PIV, ont été développée pour cette étude. Ces cellules de filtration originales et les techniques de mesures développées autour, ont permis d'obtenir des informations à l'intérieur des couches de polarisation de concentration, sur des épaisseurs allant de 20 µm à quelques centaines de micromètres, et ceci au cours de la filtration tangentielle sous conditions de pression et d'écoulement contrôlés (Figure 27).

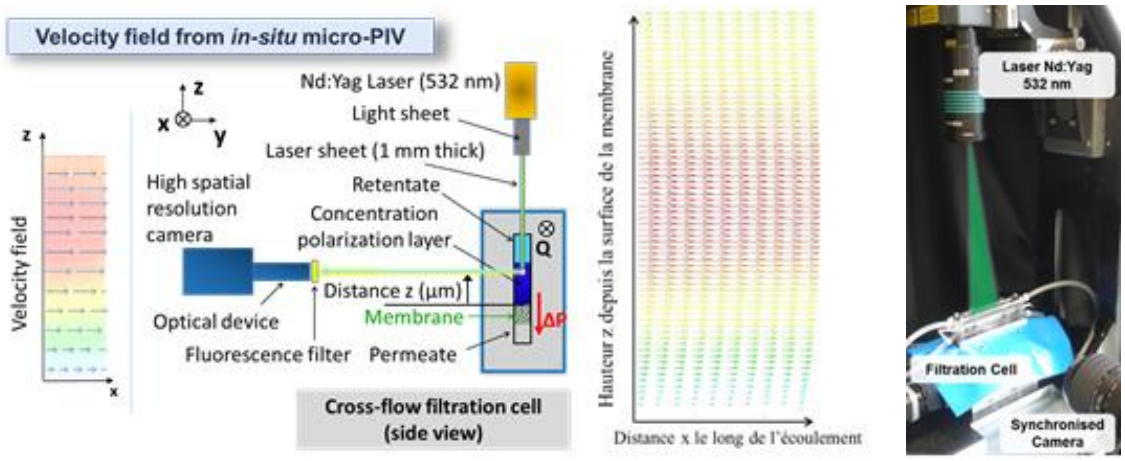


Figure 27 -Schéma de la configuration de caractérisation et cellules de filtration tangentielles dédiées à la caractérisation des champs de vitesse in situ par Micro-PIV

Les mesures de Micro-PIV locales ont permis de caractériser finement le champ de vitesse en fonction de la distance z à la membrane (Figure 28). Notamment une zone d'arrêt de l'écoulement a ainsi été identifiée et une zone de transition ou la vitesse augmente progressivement en fonction de la distance à la membrane et qui correspond à la couche de polarisation de concentration.

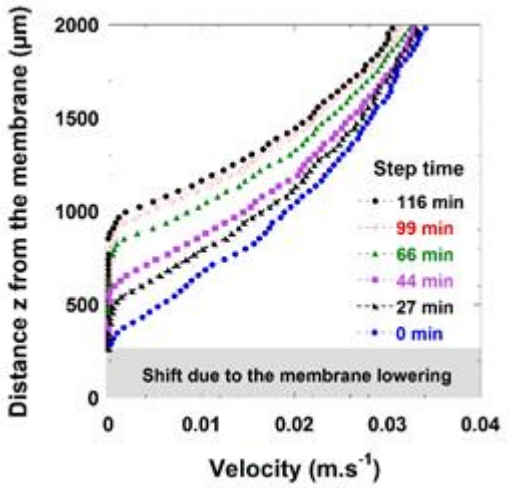


Figure 28 - Champs de vitesse au voisinage de la membrane pendant la filtration d'une solution de nanocristaux de cellulose par mesure PIV in situ (adapté de Rey, 2017)

Dans les travaux de Rey, trois zones distinctes d'écoulement ont été mises en avant (Figure 29) : une zone A qui correspond à la formation d'un dépôt concentré sans écoulement. Dans la zone B, qui correspond à la couche de polarisation de concentration, le gradient de cisaillement augmente jusqu'à atteindre un maximum. Sur cette distance la vitesse passe progressivement d'une valeur quasiment nulle à une valeur maximum. Le gradient de vitesse augmente régulièrement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 40 s^{-1}, traduisant ainsi la mise en écoulement de la suspension sur cette zone B. La contrainte atteint également sa valeur maximum de 0.07 Pa, alors que la concentration de la suspension a rejoint celle de la valeur initiale (C_{NCC} = 0.7 wt%). Dans une troisième zone C, une décroissance de la contrainte et du gradient de vitesse est ensuite observée. Dans cette zone, la suspension rejoint la veine fluide 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.

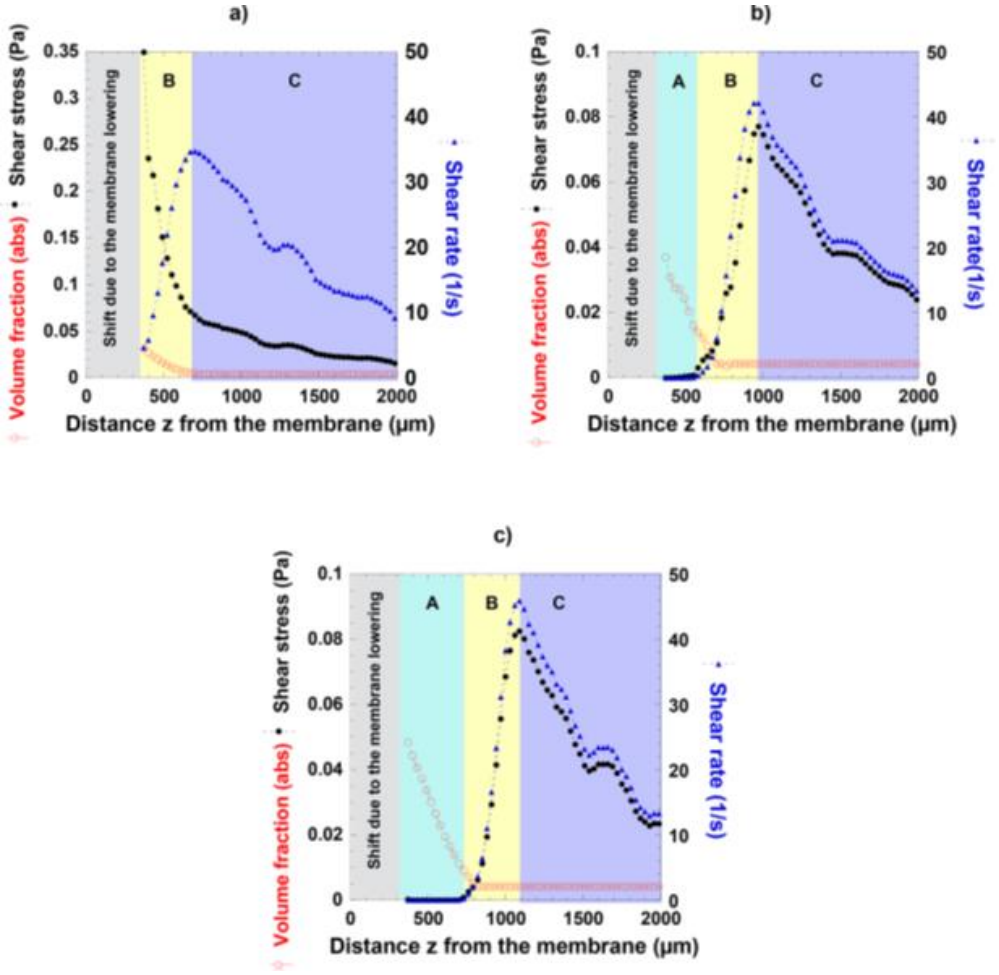


Figure 29 - Mise en évidence des zones de comportement A, B et C pour les temps de filtration d'une suspension de NCC, a) t = 0 min, b) t = 27 min et c) t = 116 min (C_{NCC} = 0.7 wt%, Q = 0.06 L.min^{-1}, T = 25°C ± 1, PTM = 1.1 bars) (adapté de Rey, 2017)

Les résultats obtenus sur ces suspensions de nanocristaux de cellulose, ont permis d'identifier que le changement du comportement rhéologique de newtonien à rhéofluidifiant (sur des domaines de concentration dilués de C_{NCC} = 0.7 wt% à C_{NCC} = 5 wt%) est à l'origine de l'arrêt des particules et à la transition entre couche de polarisation (Zone B) et formation de dépôts concentrés (zone A).

L'originalité du calcul des contraintes au sein de la couche de polarisation déduits des mesures de concentration et de champs de vitesse, ainsi que les évolutions spatio-temporelles de ces contraintes en fonction des conditions de filtration (débit pression), permet d'apporter une meilleure compréhension de ces phénomènes de polarisation de concentration et de leur évolution vers le colmatage. Sur le plan industriel, il devrait permettre d'améliorer les méthodes pour lutter contre le colmatage ou la réduction de performance de la filtration au cours du temps, en appliquant notamment des cisaillements ou de contraintes localisées par l'intermédiaire d'ondes ultrasonores.

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 nanocristaux 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 tangentielle assistée par ultrasons, à l'interface de la membrane, ce qui amène un challenge supplémentaire 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 suspensions de nanocristaux de cellulose, avec des comportements rhéologiques différents pour mettre en évidence l'importance des interactions inter-particulaires (SALS), des conditions hydrodynamiques et de la concentration dans le mécanisme de formation du dépôt couplé aux ultrasons (SAXS et Micro-PIV).

Chapitre 2 :

Matériels et Méthodes

1. SUSPENSION UTILISEE 57
2. MATERIELS 59
3. ULTRAFILTRATION DES SUSPENSIONS 59
4. LIGNE DE MESURE SAXS ET SALS 64
5. COUPLAGE ULTRAFILTRATION SOUS ULTRASONS – MICRO-PIV 74

1. Suspension utilisée

1. Description et propriétés structurales

Durant cette thèse, le système d'étude choisi pour améliorer notre compréhension des procédés de la séparation membranaire sous US, sont des suspensions de nanocristaux de cellulose (NCC). Ces suspensions de NCC présentent des propriétés intéressantes vis à vis de nouvelles applications industrielles potentielles, notamment de par leur provenance car il s'agit de matériaux biosourcés, potentiellement biodégradables, non-toxiques et biocompatibles. Ces nanoparticules possèdent par ailleurs des propriétés mécaniques exceptionnelles (comme un module pouvant atteindre 120-150 GPa et une résistance pouvant atteindre 6 GPa), ainsi qu'un rapport d'aspect élevé et une faible densité. En outre elles possèdent des propriétés d'auto-assemblage pouvant former des structures anisotropes de type cristal liquides en associations nématiques et cholestériques aux plus fortes concentrations (Klemm *et al.* 2011). L'ensemble de ces propriétés mécaniques et structurales permettent d'envisager de nouveaux développements industriels comme par exemple la fabrication de composites biosourcés possédant des propriétés de renfort mécanique, barrières au gaz, ou encore des propriétés optiques iridescentes (Bardet *et al.* 2015), (Dufresne *et al.* 2017) ainsi que des applications biomédicales (Lin and Dufresne 2014). Ces nanoparticules de NCC sont produites à partir de ressources végétales comme le bois ou le coton. Des protocoles de défibrillation mécanique sont associés à des hydrolyses à l'acide sulfurique pour pouvoir produire ces nanoparticules. Cependant leur taux de production nécessite encore des améliorations pour pouvoir utiliser pleinement ces briques élémentaires vers une production industrielle à grande échelle. Une voix de progrès identifiée est l'utilisation et l'optimisation de l'ultrafiltration tangentielle afin de séparer les NCC du bain d'hydrolyse acide qui attaque les parties amorphes mais peut aussi dissoudre à long terme les nanocristaux. La séparation des NCC du bain acide par la filtration membranaire est alors un moyen d'augmenter leur production. Une autre voie de progrès est l'utilisation de ces procédés de séparation membranaire pour concentrer de manière contrôlée les NCC près des membranes afin de développer des nanocomposites structurés à orientation contrôlée.

2. Comportement rhéologique

Le diagramme de phase des suspensions de NCC a été étudié par le passé (Esteban *et al.* 2011), (Schütz *et al.* 2015), (Gicquel et al 2019). Une des propriétés marquantes de ce système est qu'il s'organise en cristal liquide avec une distance inter-cristaux bien définie qui est reliée de manière univoque à la concentration en NCC (Schütz *et al.* 2015). Cette propriété de cristal liquide amène ce système à s'organiser en phase chirale nématique dite aussi cholestérique (Figure 30), qui lui confère des propriétés optiques particulières telle que la biréfringence ou l'iridescence.

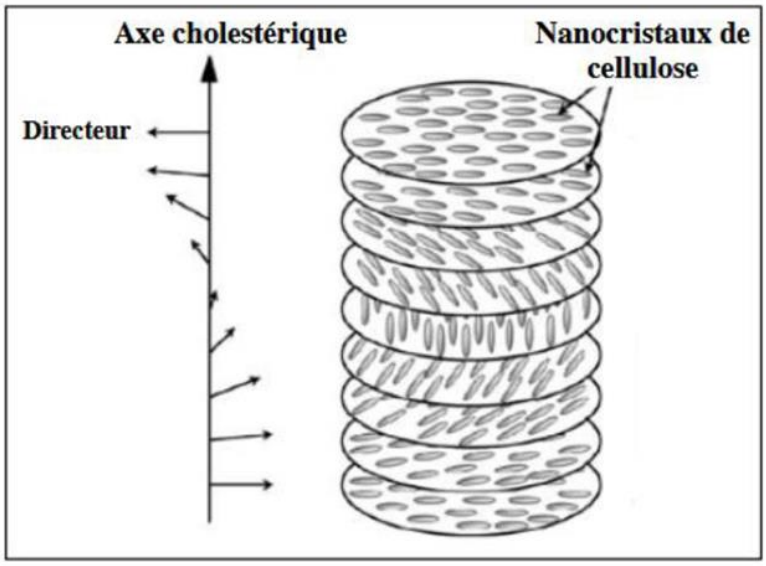


Figure 30 - Schéma de structuration des particules de NCC

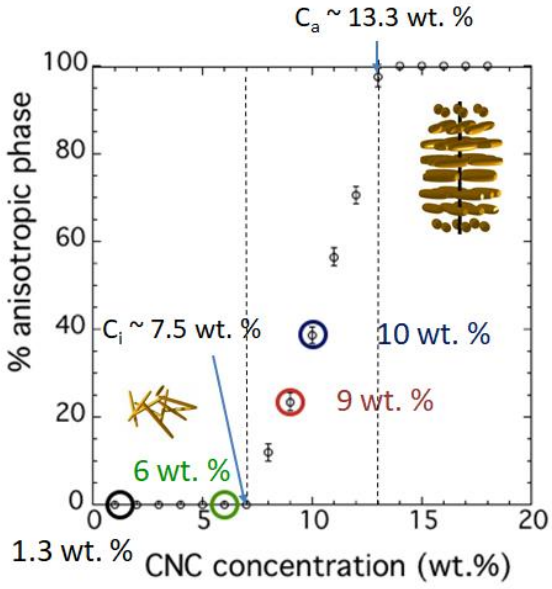


Figure 31 - Fraction volumique de la phase cristal liquide des suspensions de CNC soniquées en fonction de leur fraction massique (Gicquel et al. 2019)

Deux concentrations critiques sont définies dans le diagramme de phase de ce système de NCC (Gicquel *et al.* 2019) (Figure 31). A faible concentrations le système est composé uniquement d'une phase isotrope pour lesquels les NCC sont distribués aléatoirement dans le volume de la suspension. Au-delà d'une première concentration critique d'apparition de la phase cholestérique (C_i), le système est composé d'une coexistence de phases isotropes et cholestériques. A concentration croissante dans ce domaine, le volume occupé par la phase cholestérique augmente progressivement au détriment du volume occupé par la phase isotrope, jusqu'à atteindre la deuxième concentration critique C_a, pour laquelle tout le volume de l'échantillon est constitué uniquement par la phase cholestérique. Dans le cas de suspensions de NCC Soniquées, Gicquel *et al.* (2019), ont pu définir ces deux concentrations critiques : $C_i \approx 7.5$ wt% ($\phi = 4.82$ vol%), $C_a \approx 13.3$ wt% ($\phi = 8.75$ vol%).

2. Matériels

1. Nanocristaux de cellulose

Les NCC utilisées dans ce travail sont extraites du bois. Les suspensions étudiées sont préparées à partir d'un lot provenant de l'University of Maine (USA). Différentes suspensions sont préparées à partir d'un stock concentré initialement à C_{NCC} = 12.2 wt% en masse de NCC.

Dans un travail précédent il a été montré pour ce lot que les suspensions se présentent sous forme d'agrégats de quelques particules (Gicquel *et al.*, 2019). Afin d'étudier des suspensions composées de particules plus isolées, les suspensions ont été soniquées à 2000 J/g_{NCC} pour casser ces agrégats primaires qui proviennent du protocole de fabrication. Les particules élémentaires obtenues après sonication ont été caractérisées par TEM et par SAXS. La modélisation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde obtenue par SAXS, par un modèle de particules de forme parallélépipédique, a permis de donner une approximation des tailles de ces particules élémentaires comme des parallélépipèdes de 121 × 20 × 5 nm^3.

Dans ce travail, les solutions de NCC sont préparées par dilution par du NaCl à 10^{-2} $mol.L^{-1}$ afin de conserver une force ionique constante au sein du mélange. Chaque suspension est homogénéisée pour une durée de 3 heures au moins sous agitation magnétique. Pour la partie PIV, une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% a été préparée et utilisée avec les caractéristiques suivantes :

- η la viscosité dynamique des NCC en Pa.s (η = 1.10^{-3} Pa.s)
- ρ la masse volumique des NCC en $kg.m^{-3}$ (ρ = 1000 $kg.m^{-3}$)

2. Membranes utilisées

Les membranes utilisées lors des filtrations sont des feuilles de membranes planes faites de polyethersulfone (PES), de seuil de coupure de 100 kDa (série Pleiade, Orelis environnement). Ces feuilles sont ensuite découpées en bande, de la même dimension que le canal de filtration. Ces membranes se présentent sous forme d'un assemblage de deux parties distinctes :

- Une partie supérieure faite d'une couche de polymère poreux en polyethersulfone,
- Une partie inférieure qui joue le rôle de support pour la couche supérieure.

Cet assemblage fait ainsi une épaisseur de 200 µm. Les membranes sont conservées immergées dans une solution d'azoture de sodium (NaN_3) à 0.2 $g.L^{-1}$ pour éviter tout développement de bactéries, et stockées dans un réfrigérateur à 4°C.

3. Ultrafiltration des suspensions

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, le tout associé à l'application des ultrasons.

1. Cellule de filtration pour les expériences de SAXS

Dans le passé, une "cellule de filtration tangentielle SAXS" a été développée pour mesurer in situ la concentration et l'organisation structurelle des colloïdes en fonction du temps à différentes distances z de la surface de la membrane (Pignon *et al.*, 2012). Cette cellule est réalisée en

polycarbonate transparent et contient une membrane d'ultrafiltration plate en polyethersulfone. Le design de cette cellule de filtration a été modifié afin d'y associer un système à ultrasons : une fine lame vibrante en titane a été encastrée dans le compartiment d'alimentation et placée au-dessus de la membrane plate à une distance de 8 mm. Cette lame est reliée à une sonotrode constituée d'un transducteur piézoélectrique fixé à une tige métallique, qui génère des ondes ultrasonores à une fréquence de 20 kHz et à une amplitude appliquée de 1.6 µm (SODEVA TDS, France), comme le montre la (Figure 32a). La puissance électrique d'entrée s'étend de 2 W à 10 W, ce qui correspond à une intensité de puissance de 0.57 $W.cm^{-2}$ à 2.86 $W.cm^{-2}$ (la puissance d'entrée par unité de surface de la lame). Le canal d'alimentation a une longueur de 100 mm dans le sens de l'écoulement tangentiel et 4 mm × 8 mm (largeur × hauteur) dans la section d'écoulement. Trois fenêtres de 3 mm × 5.5 mm × 0.3 mm (largeur × hauteur × épaisseur) sont ouvertes dans la paroi située en amont, au milieu et en aval dans le compartiment d'alimentation, à une distance de 43 mm les unes des autres (Figure 32b). Cette cellule est en polycarbonate, un matériau qui a l'avantage de ne présenter qu'une faible diffusion des rayons X. Lors des mesures in situ le background de cette cellule en polycarbonate remplie d'eau a été systématiquement soustrait du signal des suspensions mesurées, et ceci pour chaque position x et z dans la cellule.

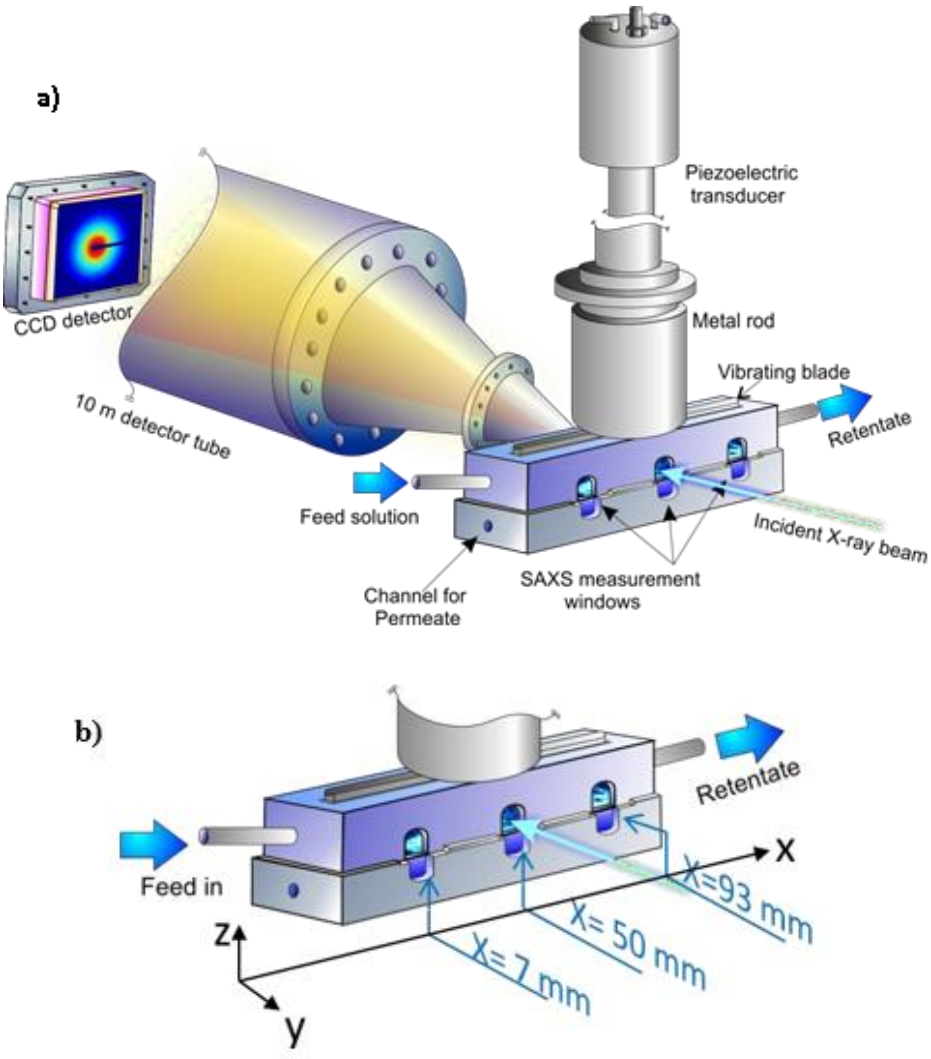


Figure 32 - a) Schéma de la cellule de filtration tangentielle SAXS couplée aux ultrasons ; b) vue de face de la cellule de filtration.

2. Cellule de filtration pour l'expérience de Micro-PIV

Lors des travaux de Rey (2017), la cellule présentée ci-dessus ne permettait pas de visualiser l'écoulement du fluide à l'intérieur de la cellule, c'est pourquoi une nouvelle cellule de filtration a été développé 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 33. 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. Le laser PIV éclairait la solution par le dessus de la cellule.

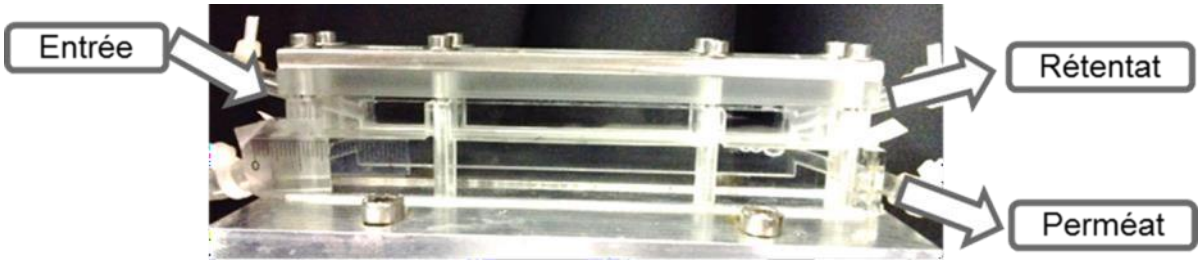
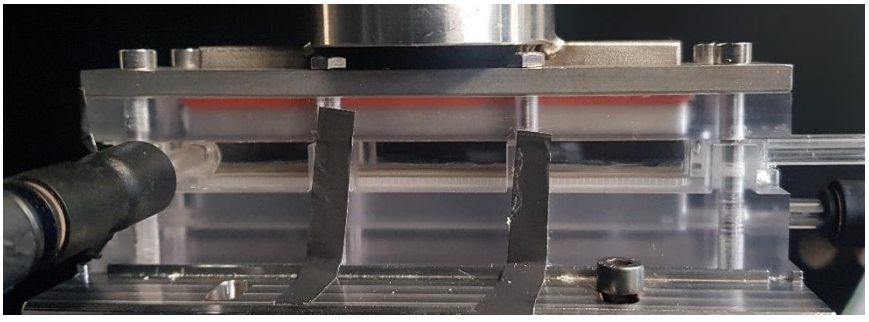


Figure 33 - Photo de la cellule de filtration pour l'expérience de Micro-PIV de Rey (2017)

Dans le cas de cette étude, l'ajout de la lame vibrante dans sur le dessus de la cellule ne nous permettait pas un éclairage par le dessus de la cellule. C'est pourquoi, une nouvelle cellule de filtration couplée aux ultrasons pour l'expérience de Micro-PIV a été développée. Comme dans le passé, les dimensions du canal ont été conservées soit 10 cm de longueur pour une hauteur de 8 mm et une largeur de 4 mm. Seuls les canaux en entrée et en sortie ont été déplacée comme le montre la Figure 34 afin de pouvoir éclairer la solution avec le laser sur le côté de la cellule.



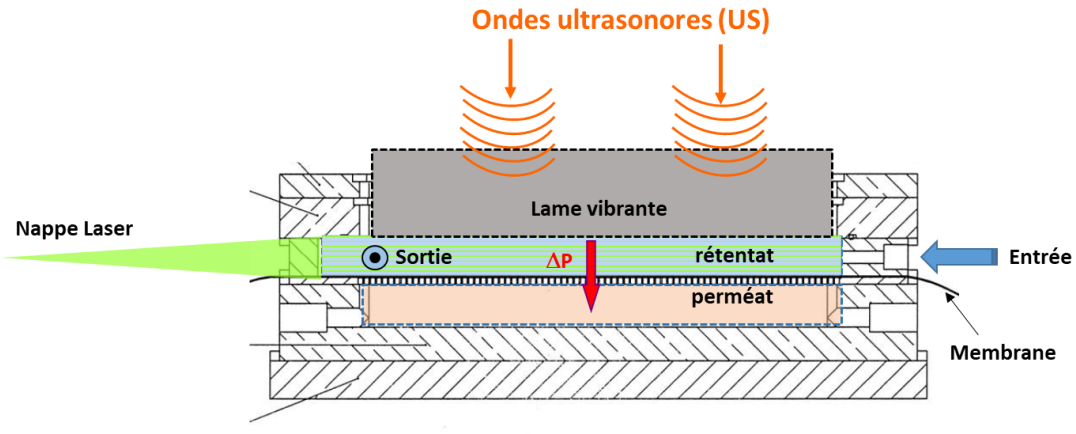


Figure 34 - Photo et schéma de la cellule de filtration couplée aux ultrasons pour l'expérience de Micro-PIV

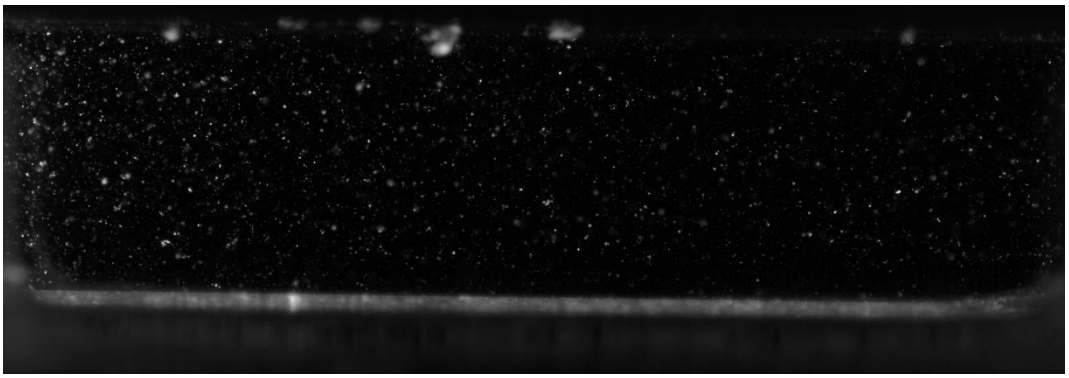


Figure 35 - Photo de la zone d'observation mettant en évidence la couche de polarisation de concentration au temps t = 40 min d'une filtration en mode curatif (sans ultrasons) à un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} et une pression PTM = 1.2 bars (T = 25°C ± 1)

3. Protocole expérimental

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 ± 1. 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 (P1) et en aval (P2) 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 0.1 g (Mettler PM4600) pour l'expérience de Micro-PIV et une balance d'une précision de 0.001g (Precisa 400M) pour l'expérience de mesure SAXS in situ, 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. Le dispositif est montré en Figure 36 sous forme de schéma synoptique.

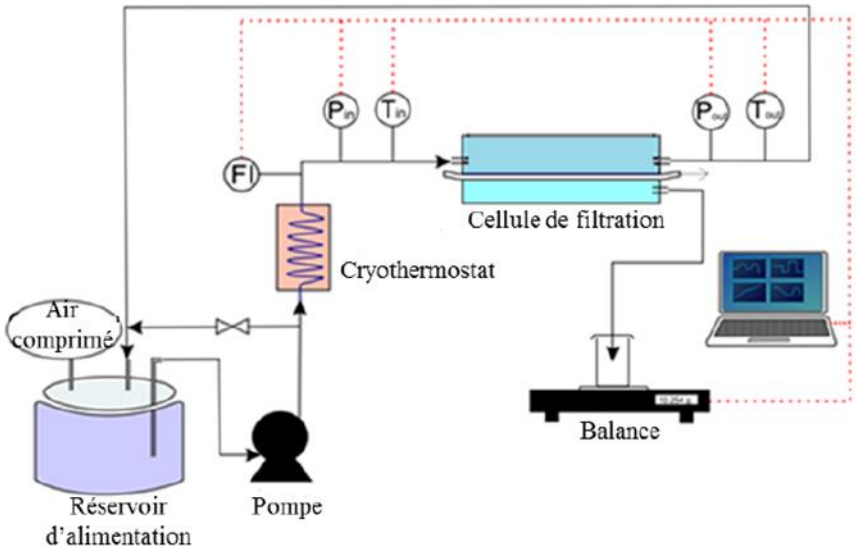


Figure 36- Schéma du dispositif expérimental de filtration

La Figure 37 montre une photographie du dispositif complet avec la mise en place du système PIV pour la caractérisation hydrodynamique.



Figure 37 - Photo du dispositif expérimental de filtration couplée aux ultrasons par Micro-PIV

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 que celle du canal de filtration (7 mm de largeur) pour permettre l'étanchéité, la membrane est préparée par rinçage à l'eau déminéralisée.

Une filtration à l'eau déminéralisée (Figure 38) est effectuée à un débit de Q_v = 0.06 L.min^{-1} et une pression transmembranaire de PTM = 1.2 bars pendant plus d'une heure. Cette opération va

permettre au polymère qui constitue la membrane d'adopter une compression définitive et initiale, et ainsi s'assurer que la perméabilité de la membrane ne change pas au cours du temps de filtration (réseau poreux de polymères pouvant être compressé).

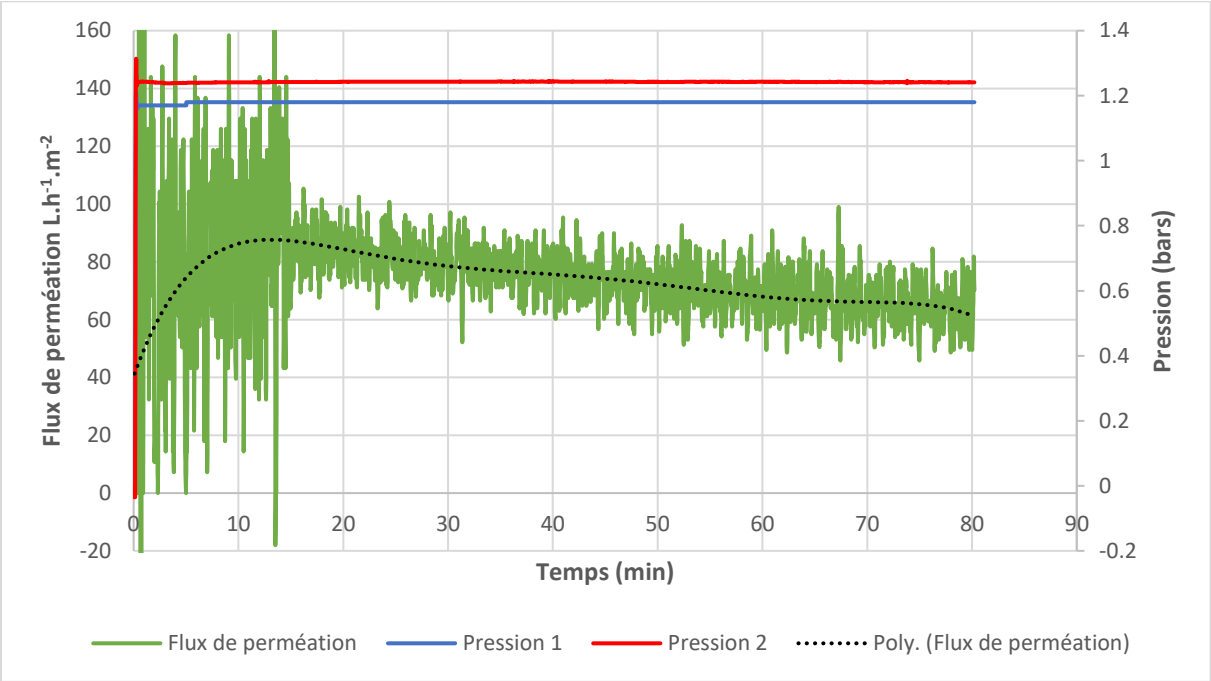


Figure 38 - Compactage de membrane avec de l'eau déminéralisée à une PTM 1.2 bars et débit d'alimentation Q_v = 0.3 L.min^{-1} (T=25°C ± 1)

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 0.6 L.min^{-1} et une température de 25°C ± 1. 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.

4. Ligne de mesure SAXS et SALS

1. Principe de la ligne de mesure SAXS

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 toroïdal de focalisation (Figure 39). 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 x 40 µrad et la taille standard est de 20 x 400 µm, 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 µrad) et la taille (30 µm) est de 5.10^{-4} 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} nm^{-1}. Le détecteur SAXS utilisé est composé de fibres optiques couplées FReLoN (Fast Readout, Low Noise).

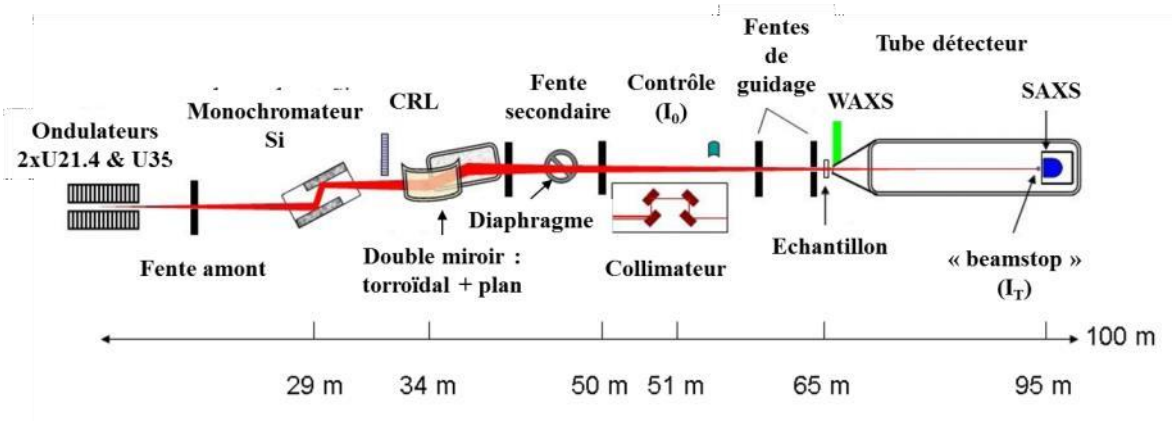


Figure 39 - Schéma de la ligne ID02 de l'ESRF (adapté du site de l'ESRF)

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 Im :

$$Im = \frac{1}{T_S}\frac{1}{t_S}\frac{\Delta I_S}{I_i}\frac{1}{\Delta\Omega} \qquad \textbf{Eq. 33}$$

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 « background » provenant du contenant de l'échantillon et du solvant, l'intensité absolue diffusée par l'échantillon est obtenue. Le spectre 2D de diffusion normalisée obtenu est ensuite moyenné suivant des intégrations radiales ou angulaires pour obtenir une courbe 1D représentant l'intensité diffusée I en fonction du vecteur d'onde q.

2. Mesures Rhéo-SAXS

Toutes les mesures de diffusion des rayons X combinées à la rhéométrie ont été effectuées à la ligne de lumière ID02 à "l'European Synchrotron Radiation Facility" (ESRF), Grenoble, France (Narayanan *et al.*, 2018). La longueur d'onde des rayons X incidents était de λ = 0.995 Å et deux distances D (2 et 10 m) ont été utilisées. Les mesures SAXS ont couvert un domaine de vecteur de diffusion : 8×10^{-3} $nm^{-1} \leq q \leq 5$ nm^{-1}, avec $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ avec θ l'angle de diffusion. L'échelle de longueur nominale correspondante ($L \approx \frac{2\pi}{q}$) est de 1.25 nm ≤ L ≤ 785 nm. Des mesures rhéométriques et SAXS combinées ont été effectuées à l'aide de la configuration Rhéo-SAXS disponible à l'ESRF (Panine *et al.*, 2003). La configuration consistait en un rhéomètre à contrainte contrôlée RS6000 de Haake Rhéo-Stress et des cellules de cisaillement en polycarbonate de type Couette avec diamètre interne ID = 20 mm, diamètre extérieur OD = 21.5 mm et hauteur = 50 mm. L'écart inférieur était de 0.6 mm afin d'éviter tout artefact provenant des conditions limites. La température a été réglée à 25°C avec une stabilité de 0.1°C. Les positions radiales et tangentielles ont été utilisées pour accéder à différents plans d'observation et ont permis de distinguer une orientation NCC uniaxiale ou biaxiale probables. Le faisceau incident de rayons X a traversé soit le centre de la cellule le long de la direction radiale (Ra) (perpendiculaire au plan de vitesse/de vorticité), soit le centre de l'intervalle le long de la direction tangentielle (Ta) (perpendiculaire au plan de gradient de vitesse/de cisaillement), où V est la vitesse et grad V est le gradient de vitesse (Panine *et al.*, 2003). Dans la configuration radiale (Ra), le faisceau était parallèle au gradient de vitesse (grad V), et le plan (z, v) a été sondé. En position tangentielle (Ta), le faisceau était parallèle à la direction de vitesse (v) et le plan (z, grad V) a été sondé comme indiqué sur la Figure 40. C'est pourquoi la dimension du faisceau a été collimatée à 0.3 mm x 0.15 mm dans les directions verticales et horizontales respectivement. Les spectres de diffusion mesurés ont été normalisés à une échelle d'intensité absolue après l'application des corrections standard du détecteur et ont ensuite été moyennés soit azimutalement pour obtenir I(q), soit par secteurs angulaires dans la direction verticale z, pour produire Iv(q). Avant les expériences d'écoulement avec des suspensions de NCC, la cellule de cisaillement de type Couette a été remplie d'eau déminéralisée (Milli-Q) et le "background" de la cellule a été enregistrée. Ce "background" a été soustrait des spectres de diffusion normalisés des suspensions de NCC dans toutes les expériences de cisaillement. Pour la caractérisation statique des échantillons, on a utilisé une cellule capillaire (diamètre intérieur = 1.95 mm) contrôlée en la température pour mesurer l'intensité absolue des dispersions au repos à T = 22°C. Ceci a permis de mesurer la diffusion de l'échantillon et la diffusion du "background du capillaire" à la même position du capillaire, permettant ainsi une soustraction très fiable.

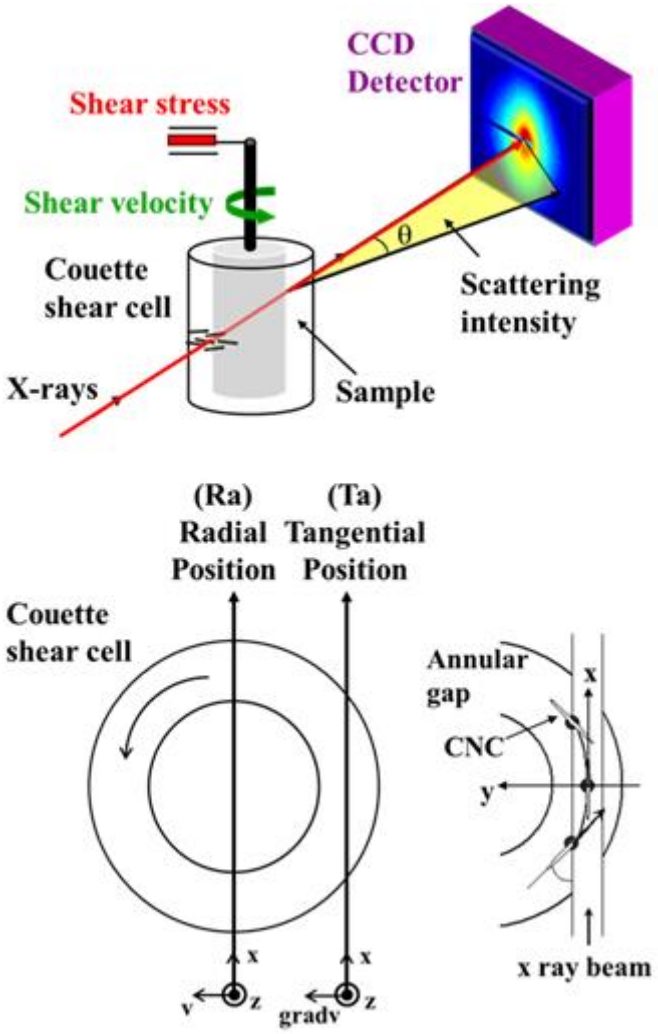


Figure 40 - Schéma de mesure du Rhéo-SAXS et plans d'observation liés à la position radiale ou tangentielle du faisceau

3. Mesure SAXS in situ couplée à la filtration et aux ultrasons

A l'emplacement de l'échantillon, la ''Cellule de filtration tangentielle couplée aux ultrasons pour l'expérience SAXS'' a été montée sur une platine motorisée, ce qui permet de suivre par SAXS la concentration et l'organisation structurelle des suspensions à différentes distances de la membrane ainsi qu'à différentes positions le long de la membrane pendant la filtration. Tous les dispositifs décrits dans la Figure 36 ont été installés dans la cabine expérimentale 2 (EH2) en respectant le manuel d'utilisation de chaque dispositif. Les photos de l'installation générale et de la cellule de filtration SAXS tangentielle couplée aux ultrasons prises dans l'EH2 sont présentées à la Figure 41.

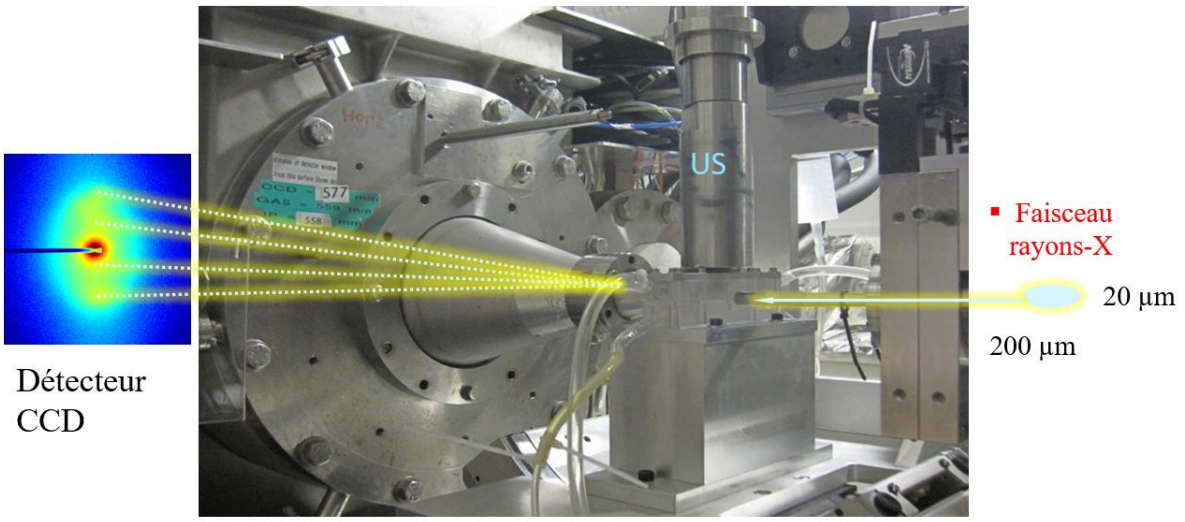


Figure 41 - Cellule de filtration tangentielle couplée aux ultrasons pour l'expérience SAXS

Dans cette étude, l'organisation colloïdale au voisinage de la surface de la membrane a été étudiée, ce qui nécessite d'abord la détermination de la position de la membrane le long de l'axe z (la distance de la surface de la membrane, comme déjà montré dans la Figure 32b. Par conséquent, le faisceau de rayons X a été cartographié avec précision à travers la cellule de filtration par des mesures d'intensité transmises. La Figure 42 montre une vue schématique de la cellule de filtration SAXS contenant de l'eau déionisée au repos et l'intensité transmise à travers celle-ci à différentes distances z de la surface de la membrane. Plusieurs zones ont été identifiées en fonction de z.

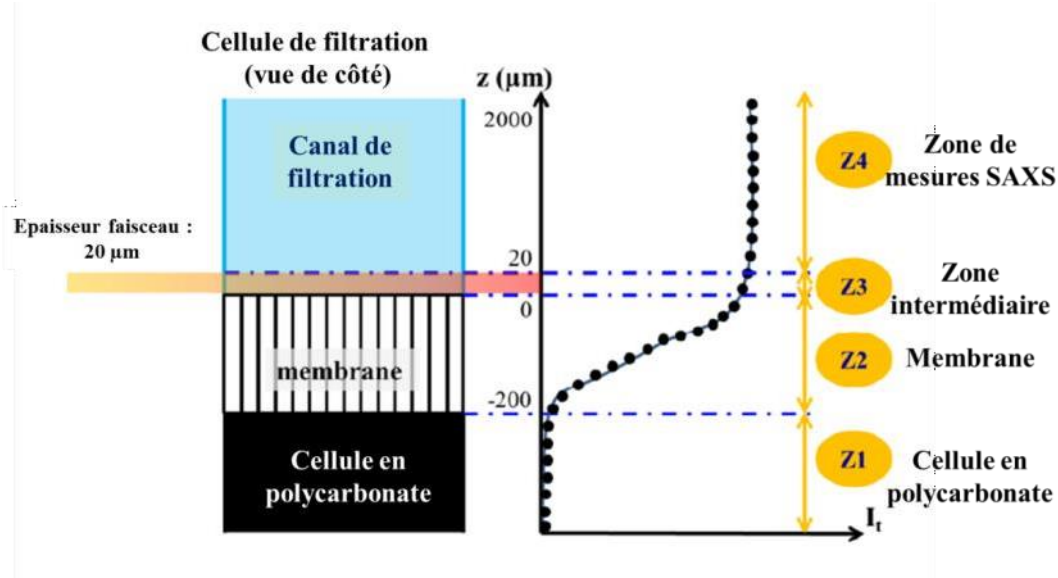


Figure 42 - Evolution de l'intensité transmise en fonction de la distance z dans la cellule de filtration

La première zone (Z1) correspond au support épais en polycarbonate situé sous la membrane où le faisceau de rayons X a été complètement absorbé. La fin de la zone est définie par l'augmentation du signal transmis (z = -200 µm) où les rayons X ont commencé à traverser la membrane poreuse. Par conséquent, la deuxième zone (Z2) représente la membrane qui a une épaisseur de 200 µm. Le signal de rayons X dans la troisième zone (Z3) provient partiellement de l'échantillon liquide mais est affecté par l'absorption de la membrane. Selon la largeur du faisceau, cette zone mesurait 20 µm. Enfin, à Z4,

l'intensité transmise était constante à un niveau élevé, ce qui suggère qu'il n'y a plus d'influence de la membrane dans cette zone, qui était donc la zone de mesures SAXS (de z = 20 µm à z = 2000 µm).

4. Principe de la ligne de mesure SALS

Le dispositif de diffusion de la lumière utilisé pour l'expérience a été développé et construit comme décrit par ailleurs et schématiquement montré dans la Figure 43 (Piau *et al.*, 1999).

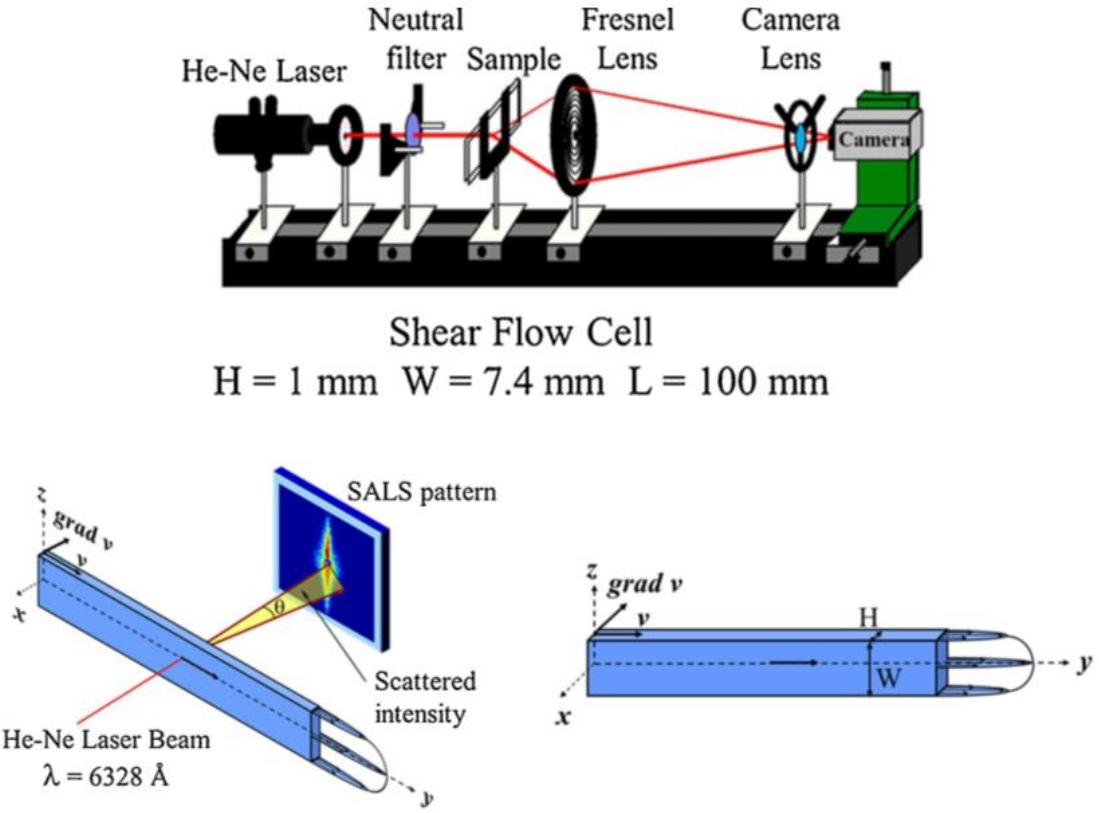


Figure 43 - Schéma descriptif de l'installation de SALS sous écoulement

Il se compose d'un faisceau laser de 2 mW (He-Ne) avec une longueur d'onde de 632.8 nm et d'une lentille de Fresnel pour recueillir la lumière diffusée. Le détecteur est une caméra numérique monochrome Allied Vision (AV MAKO G-419B POE) : Capteur CMOS (2048 x 2048 pixels, 11.3 x 11.3 mm^2). Le traitement des images a été réalisé avec un système vidéo et un logiciel spécialement développé (Vimba Matlab) qui a permis de regrouper et de calculer la moyenne de l'intensité de diffusion avec le logiciel SAXS Utilities (Sztucki et Narayanan, 2007). Les spectres de diffusion ont été enregistrés par la caméra et le système vidéo tout au long de l'expérience. Le module du vecteur de diffusion est donné par

$$q = \left[\frac{4\pi}{\lambda} sin\frac{\theta}{2}\right] \qquad \textbf{Eq. 34}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière dans l'échantillon et θ l'angle de diffusion.

Les mesures de diffusion de la lumière couvraient une plage de vecteurs q comprise entre 2.10^{-4} et 4.10^{-3} nm^{-1}. La cellule de flux de cisaillement était constituée d'une cellule rectangulaire en verre de quartz (hauteur H = 1 mm, largeur W = 7.4 mm et longueur L = 10 mm), comme indiqué à la

Figure 43 (ces deux dimensions ont été choisies pour s'adapter à la convention habituelle, bien que le canal dans ce cas soit positionné verticalement (avec la dimension plus longue dans la direction verticale) contrairement à l'utilisation habituelle, par exemple dans les observations microscopiques où le canal est positionné horizontalement.

La cellule de cisaillement a été couplée à un pousse seringue pour faire varier le débit Q et donc le taux de cisaillement à l'intérieur du canal. Pour un rapport hauteur/largeur élevé $\frac{H}{W} << 1$, ce qui est le cas ici $\frac{H}{W} = 0.135$, le taux de cisaillement moyen dans le canal rectangulaire a été calculé à l'aide de l'équation suivante (Son, 2007)

$$\dot{\gamma}_y = \frac{6Q}{WH^2} \qquad \textbf{Eq. 35}$$

Pour évaluer la variation de la vitesse de cisaillement à l'intérieur du canal dans la direction x le long de la propagation du faisceau laser, dans l'épaisseur H de l'échantillon, on a effectué des calculs (Figure 44) à partir de la vitesse de cisaillement apparente d'un canal rectangulaire (Son, 2007) et de la vitesse de cisaillement à la paroi en prenant en compte le comportement rhéofluidifiant des suspensions (l'indice n de rhéofluidification correspondant pour chaque régime d'écoulement). Ces valeurs de l'indice n de rhéofluidification ont été déduites de nos résultats précédents (Gicquel *et al.*, 2019). On peut voir que pour les régimes II et III correspondants à la courbe d'écoulement à trois régimes typiques de l'écoulement d'un cristal liquide, les différences sont négligeables pour les trois taux de cisaillement calculés et que pour le régime I, le taux de cisaillement à la paroi qui est plus élevé pour chaque débit appliqué au régime I, reste dans les limites du régime I pour les résultats exploités dans ce travail.

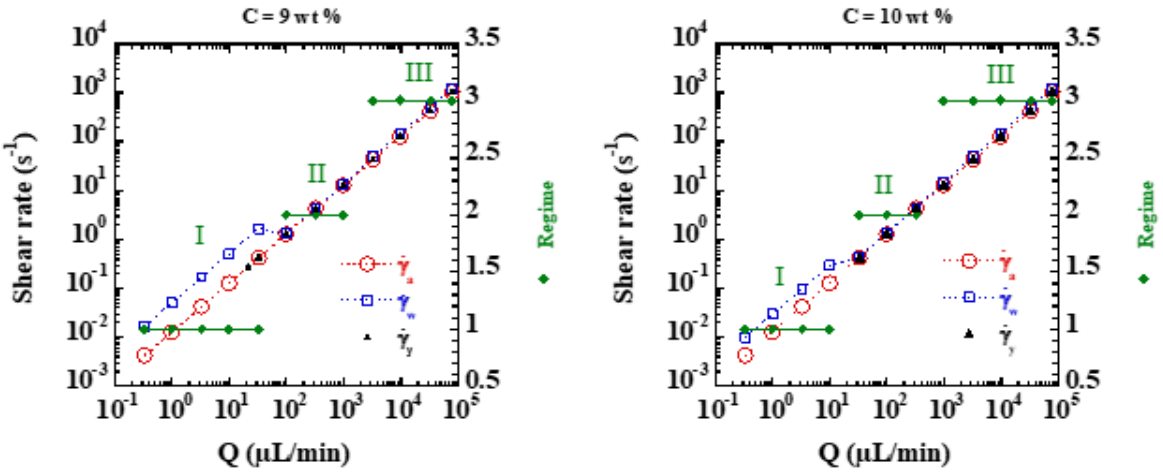


Figure 44- Calculs, déduit des travaux de Son (2007), du taux de cisaillement moyen ($\dot{\gamma}_y$), du taux de cisaillement apparent d'une matrice rectangulaire ($\dot{\gamma}_a$) et du taux de cisaillement de la paroi ($\dot{\gamma}_w$) en tenant compte du comportement rhéofluidifiant (indice de rhéofluidification n) des NCC selon les trois régimes de la courbe d'écoulement pour les deux concentrations de NCC C_{NCC} = 9 wt% et C_{NCC} = 10 wt% en poids. n_1, n_2 n_3 valeurs de l'indice de rhéofluidification selon les régimes I, II et III, respectivement (C_{NCC} = 9 wt% : n_1 = 0.0940, n_2 = 0.9626, n_3 = 0.6401 et C_{NCC} = 10 wt% : n_1 = 0.1857, n_2 = 0.8686, n_3 = 0.6228)

5. Protocole de mesure SALS sous écoulement

Au cours des expériences, le faisceau laser a été dirigé perpendiculairement aux parois de la cellule d'écoulement, le long de la direction x et est placé au milieu du canal verticalement (z = 3.5 mm). L'intensité diffusée recueillie par la lentille de Fresnel a ensuite été projetée vers la

caméra et enregistrée. Les moyennes azimutales des intensités diffusées ont été calculées à l'aide du logiciel SAXS Utilities. Afin d'établir l'amplitude de l'anisotropie dans les directions verticales et horizontales, la diffusion le long des axes vertical (I_z) et horizontal (I_y) a été extraite en intégrant l'intensité de diffusion sur un secteur de 20° autour des axes vertical (z) et horizontal (y), respectivement. Deux paramètres d'anisotropie, I_v et I_h, ont été définis comme la valeur moyenne de I_z et I_y dans la gamme q (1.344-1.656) × 10^{-3} nm^{-1}. À partir de ces intégrations, le paramètre d'anisotropie moyenne a été défini (Pignon *et al.*, 2009) :

$$Anisotropie\ SALS = \left\| \frac{I_v - I_h}{I_v + I_h} \right\| \quad \textbf{Eq. 36}$$

Les moyennes annulaires ont également été calculées sur une plage de q allant de (2.10^{-3} à 4.10^{-3}) nm^{-1}, pour définir l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion azimutal dans le plan des spectres de SALS 2D, afin de quantifier le degré d'orientation ainsi que la variation angulaire de ce degré d'orientation. Il a permis de suivre l'intensité maximale du q_P représentative de la direction de l'axe hélicoïdal de l'organisation cholestérique, ou l'orientation des spectres SALS lorsqu'ils ont une forme ovale, liée à l'orientation des tactoïdes, ainsi que leurs évolutions lors de la relaxation. Par conséquent, cette configuration a permis d'accéder à l'orientation et aux changements structuraux de chaque suspension de NCC, ainsi qu'à l'évolution du pitch P, sous écoulement ou lors de la relaxation, en fonction du temps et du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}_y$.

6. Analyse des résultats

Des spectres de diffusion obtenus après investigation des suspensions de lors du procédé d'ultrafiltration sont présentés ci-dessous (Figure 45). 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

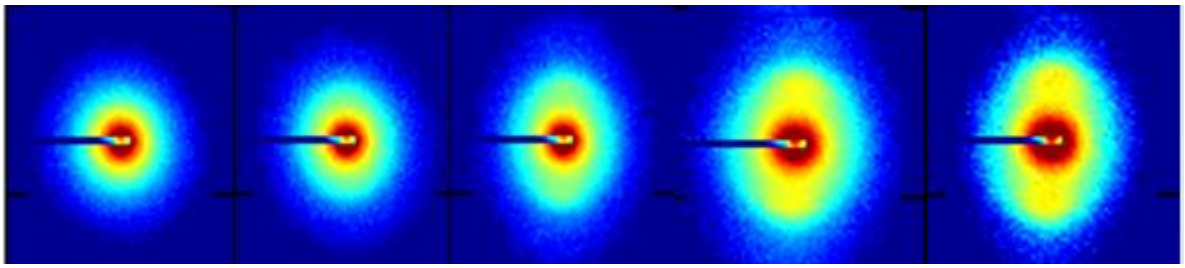


Figure 45 - Spectres de diffusion 2D de NCC (C_{NCC} = 0.7 wt%) à différents temps de filtration (respectivement 0, 12, 27, 66, 99 min), à une distance de 100 µm au-dessus de la membrane. Qv = 0.06 L.min^{-1}, PTM = 1.1 bars, T = 25°C ± 1

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 46). 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 : $\frac{I_V}{I_H}$

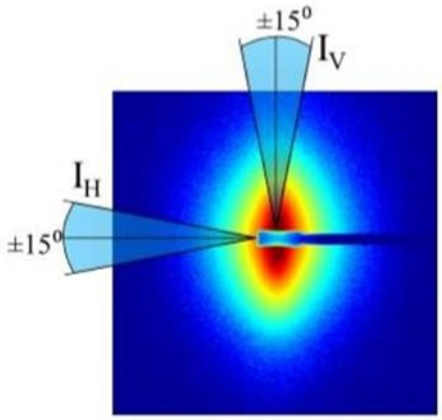


Figure 46 - Image descriptive du calcul d'anisotropie

2. Détermination de la calibration de concentration en particules

Comme mentionné ci-dessus, un modèle 2D et un profil d'intensité 1D désigné par I(q) ont été obtenus. La modélisation quantitative de I(q) fournit la taille moyenne des particules, leur forme et leur arrangement structural (David *et al.*, 2008). Il faut garder à l'esprit que l'intensité diffusée provient du contraste qui représente la différence de densité électronique entre la particule et le milieu dans l'échantillon liquide. Par conséquent, pour un système particule-solvant défini à une gamme de valeurs q élevées où S(q) = 1, l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de particules par unité de volume. En d'autres termes, la concentration de la solution peut être déterminée à partir de l'intensité diffusée à des valeurs q élevées.

Pour atteindre cet objectif, des mesures SAXS et SALS sur plusieurs dispersions colloïdales de concentrations connues ont d'abord été effectuées dans une cellule capillaire à écoulement contrôlé (25°C ± 1) (diamètre ≈ 2 mm). Cela a permis d'établir une relation entre les intensités de diffusion et les concentrations, conduisant à une courbe d'étalonnage. Avec les courbes d'étalonnage obtenues, la concentration des échantillons de dispersions colloïdales concernés a pu être déterminée en introduisant l'intensité absolue de diffusion correspondante à un vecteur de diffusion donné. Il est à noter que la diffusion du « background » normalisée a été systématiquement soustraite.

7. 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 47). 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 :

$$d = \frac{2\pi}{q} \qquad \textbf{Eq. 37}$$

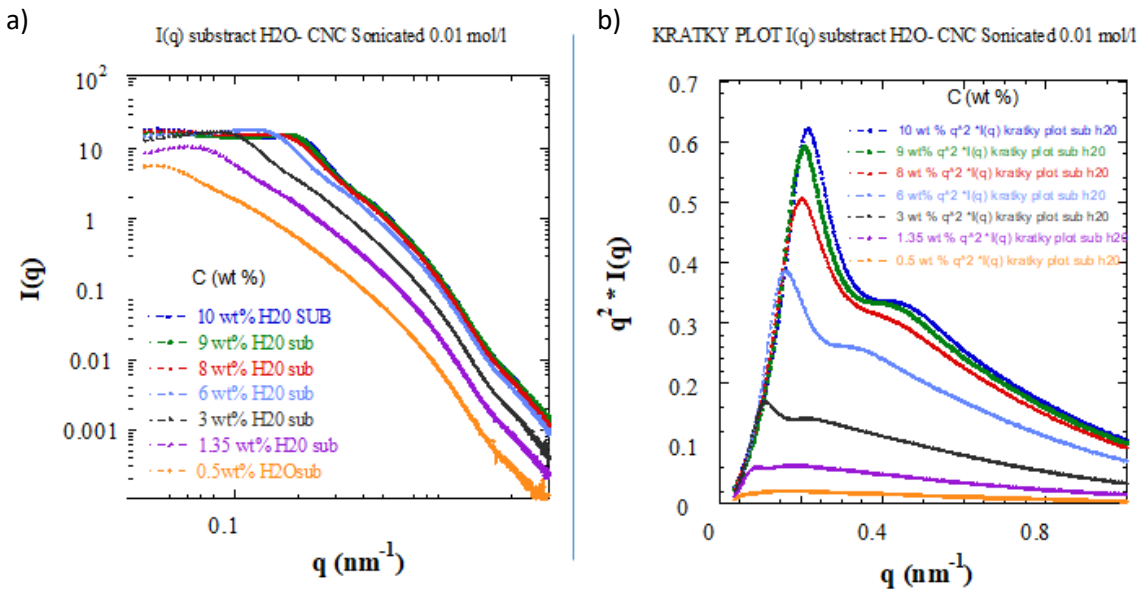


Figure 47 - Courbe d'intensité diffusée lors de la filtration d'une suspension de NCC, a) Intensité I en fonction du vecteur d'onde q, b) en mode Kratky plot. C_{NCC} = 0.7 wt%, Q_v = 0.06 L.min^{-1}, PTM = 1.1 bars, T = 25°C ± 1

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 (Figure 48).

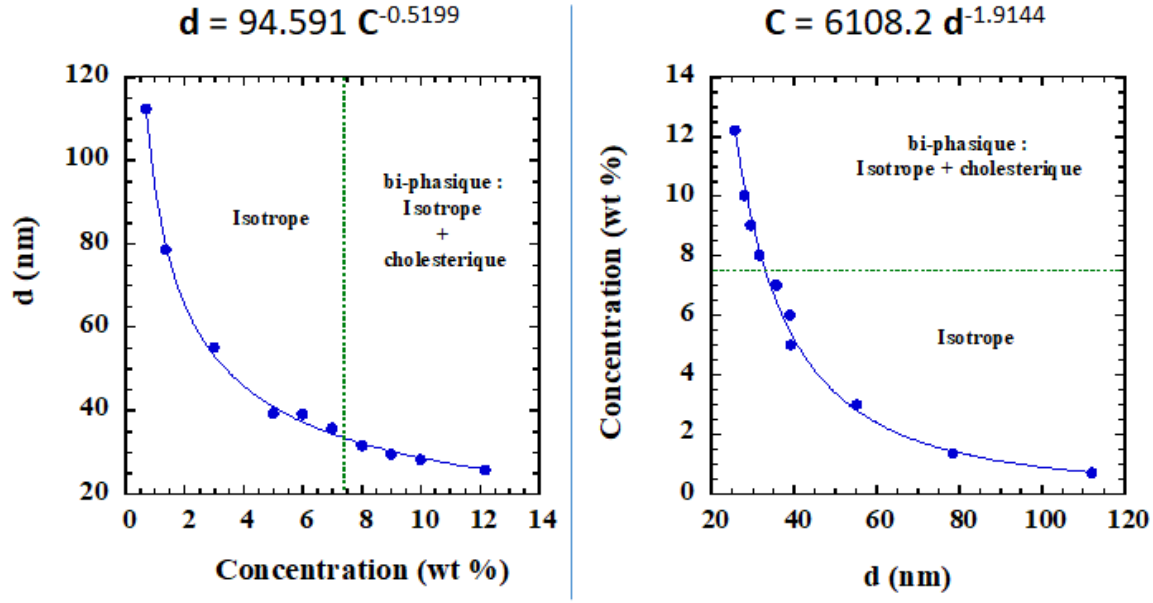


Figure 48 - Evolution de la distance inter-particulaire en fonction de la concentration massique et inversement de suspension de NCC soniquées, déduites des courbes de diffusion I(q) et Kratky plot $q^2.I(q)$ de différentes suspensions à des concentrations connues lors de leur préparation

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 (Figure 49). De plus, il est possible de faire un suivi de la taille de la couche concentrée en fonction du temps de filtration, mais également en fonction des ultrasons (puissances, mode d'application).

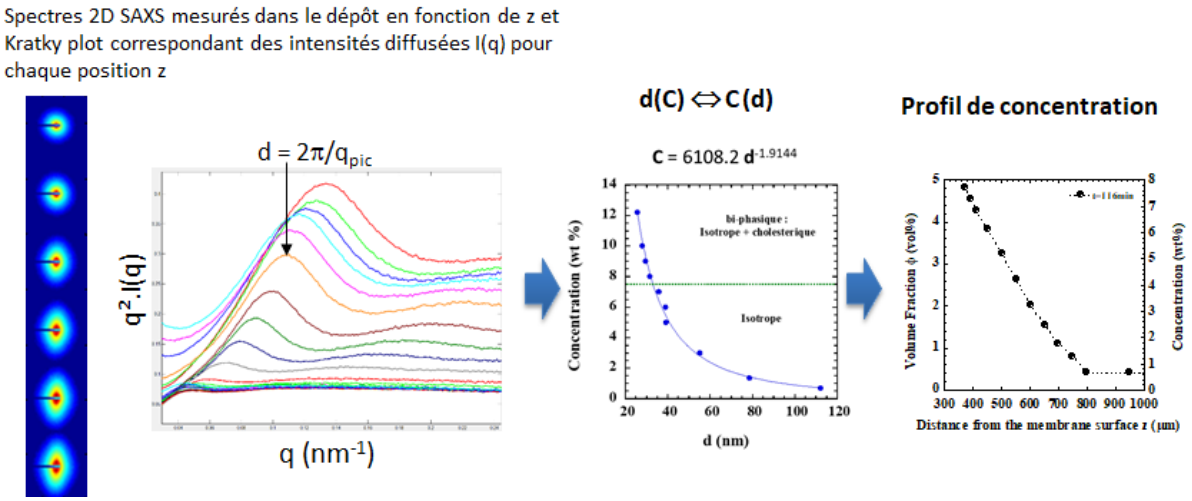


Figure 49 - Méthode de détermination des profils de concentration C(z) à partir des mesures de l'intensité diffusée dans les dépôts de filtration

5. Couplage ultrafiltration sous ultrasons – Micro-PIV

1. Configurations utilisées lors des expériences de Micro-PIV

Le dispositif de mesures du champ de vitesse est constitué d'une caméra FlowSense EO 4 millions de pixels, de 2000 x 2000 pixels en pleine résolution, et réduit à 2079 x 351 pixels pour optimiser le stockage sur le disque dur de l'ordinateur lors des expériences. Cette caméra est synchronisée avec le laser à une fréquence de 15 Hz, et pilotée par le logiciel de PIV Dynamic Studio (Dantec Dynamics). Elle est placée orthogonalement au plan laser.

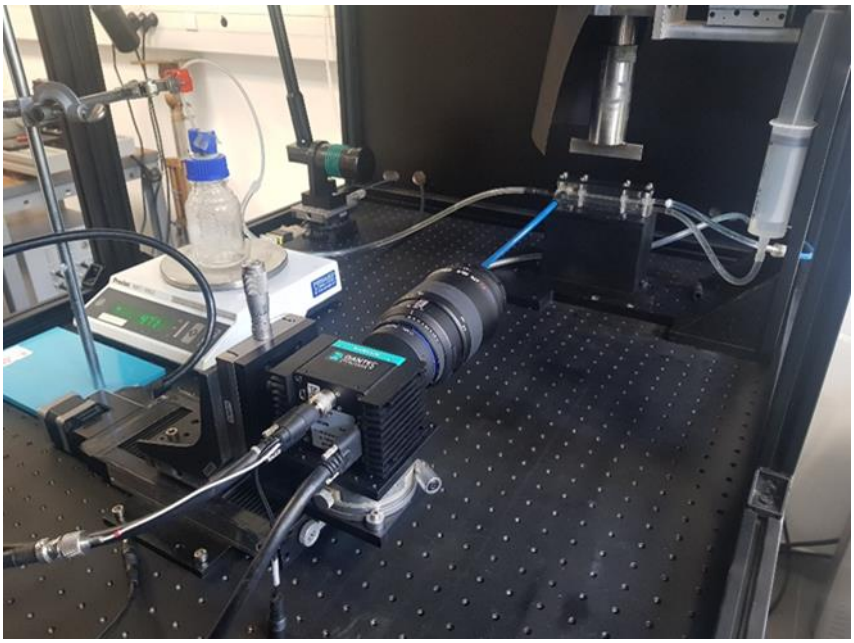


Figure 50 - Photographie du montage de l'expérience PIV

La caméra est placée face à la cellule de filtration et est posée sur des tables micrométrique permettant le déplacement dans les directions x, y et z, ainsi que la rotation, nous permettant d'être perpendiculaire au sens d'écoulement.

Pour illuminer l'écoulement, un laser pulsé Nd-Yag (Dantec Dynamics), de longueur d'onde 532 nm (vert) et d'une puissance de 400 mJ/pluse. Ce laser nous permet de visualiser correctement les champs de vitesse lors de la filtration des suspensions de NCC, suspensions présentant pourtant une opacité certaine. Le générateur de nappe est quant à lui placé sur le côté de la cellule afin que la nappe soit traversante dans la cellule en suivant la direction x (sens de l'écoulement). Il est également placé sur des tables micrométriques lui permettant les déplacements dans la direction y, ainsi que la rotation afin d'être parallèle au sens d'écoulement (Figure 50). La nappe laser (Dantec Dynamics) est un plan horizontal généré par une lentille (Dantec Dynamics), avec une plage de travail allant de 20 cm à 4 m, d'une largeur d'environ 1 cm et d'une épaisseur d'environ 1 mm.

2. Particules d'ensemencement

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 (Figure 51).



Figure 51 - Echantillon de particules de Rhodamine

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 de la suspension étudiée 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 :

$$St = \frac{d_p.\rho_p.U}{18.\eta} \qquad \textbf{Eq. 38}$$

avec :

- d_p le diamètre des particules fluorescentes (m),
- U la vitesse moyenne de l'écoulement ($m.s^{-1}$),

- ρ_p la masse volumique des particules fluorescentes, (kg.m^{-3}),
- η la viscosité dynamique (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_v = 0.06 L.min^{-1}), qui est le plus sujet à la sédimentation, est de 2.06.10^{-4} pour les suspensions de NCC (Maurice, 2014).

L'objectif reflex ZEISS Milvus 2/100M (distance focale minimale de 100 mm) a été ajouté à la caméra, ainsi qu'un filtre passe-haut permettant de visualiser uniquement les longueurs d'ondes émises par les particules fluorescentes, et pouvoir ainsi caractériser le champ hydrodynamique au sein de la cellule, et plus particulièrement au voisinage de la surface de la membrane (LaVision, 545-800 nm). Ce système est mis en place pour acquérir les couples d'images lors de l'écoulement sans être gêné par des réflexions au voisinage de la membrane.

Un phénomène à prendre en compte est le « peak-locking » qui est une source d'erreur de biais grave dans la PIV. Il s'agit de la tendance à ce que la position et le déplacement mesurés d'une image de particule soient biaisés vers des valeurs entières. Le « peak-locking » se produit lorsque la taille des images de particules limitées par la diffraction sur le capteur devient trop petite, ce qui entraîne des images de particules sous-échantillonnées. La taille des images de particules doit être comprise entre 2 et 4 pixels pour maintenir les effets de l'erreur de « peak-locking » à un niveau minimal.

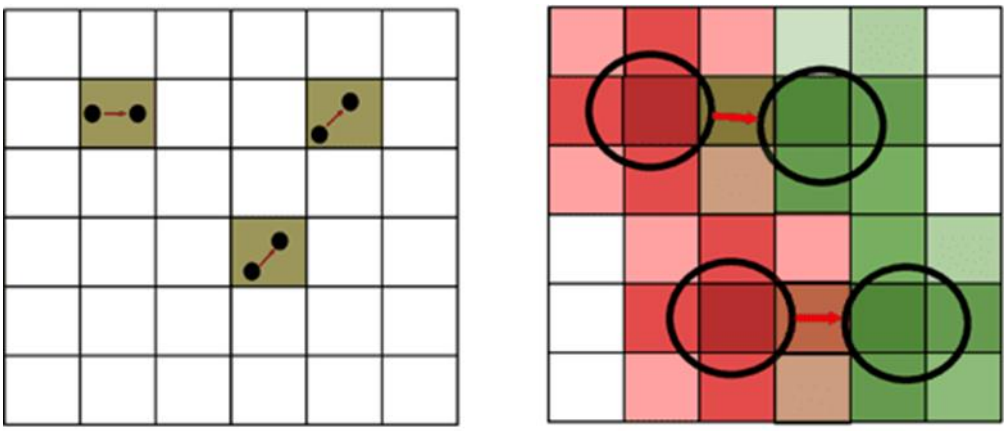


Figure 52- Explication du phénomène de "peak-locking" avec à gauche des particules sous-résolues et à droite des particules bien résolues

3. Méthode de traitement des données

La méthode de détermination de la vitesse consiste à acquérir une paire d'images espacées d'un temps Δt et l'acquisition d'images est synchronisée avec les pulses laser d'illumination. Le temps est choisi par l'opérateur et prend en compte la vitesse débitante dans la veine d'essais. Il se calcule à l'aide de deux formules :

$$V = \frac{Q_v}{S} \ (\mathrm{m}.s^{-1}) \qquad \textbf{Eq. 39}$$

et

$$\Delta t = \frac{\Delta d}{V} \ (s) \qquad \textbf{Eq. 40}$$

avec :

- Q_v la valeur du débit entrant en $m^3.s^{-1}$
- S la section de passage dans la cellule en m^2 ($S = l \times h = 3.20.10^{-5}$ m^2)
- l la largeur de la cellule en m ($l = 0.004$ m)
- h la hauteur de la cellule en m ($h = 0.008$ m)
- t_p la taille d'un pixel en m ($t_p = 2.17.10^{-5}$ m)
- Δd la distance parcourue souhaitée pour une particule ($\Delta d = 5 \times t_p = 1.9.10^{-4}$ m)

Les résultats des calculs sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 - Détermination des paramètres pour l'expérience Micro-PIV

Q_v (L.min^{-1})	Q_v ($m^3.s^{-1}$)	U_{moy} ($m.s^{-1}$)	U_{max} ($m.s^{-1}$)	Re	Δt (µs)
0.018	3.00E-07	9.38E-03	1.88E-02	50	11594
0.06	1.00E-06	3.13E-02	6.25E-02	167	3478
0.2	3.33E-06	1.04E-01	2.08E-01	556	1043
0.3	5.00E-06	1.56E-01	3.13E-01	833	696
0.6	1.00E-05	3.13E-01	6.25E-01	1667	348

Pour déterminer le champ de vitesse, connaissant le temps entre les images, on utilise une méthode adaptative qui permet d'optimiser la qualité des images lorsque la particule investiguée présente une certaine opacité, et d'avoir le résultat le plus fiable possible. Cette méthode consiste à réaliser plusieurs passes de calcul de cross-corrélation sur des tailles de région d'intérêt qui sont variables.

La Figure 53 ci-dessous montre le synopsis du calcul de cross-corrélation par fenêtre d'interrogation.

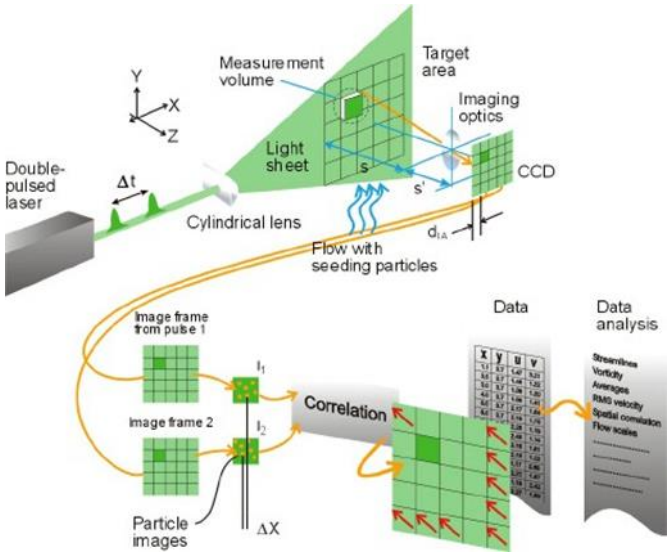


Figure 53 - Principe général de la technique PIV

A partir des champs de vecteurs instantanés, on procède à des statistiques pour obtenir le champ moyen (au sens de Reynolds) et les moments d'ordres supérieurs pour les fluctuations de vitesse dans le cas d'écoulement turbulent. Les vitesses longitudinale U et verticale V dans le plan (x,y) sont ainsi obtenue, soit sous forme d'iso-contours de vitesse, soit sous forme de profil de vitesse U(y) et les gradients de vitesse.

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 acquises successivement, dans les mêmes conditions d'expérience. Dans un premier temps, les profils obtenus pour 250, 500, 750, 1000, 1250 et 1500 couples d'images ont été analysés avec le même calcul (« adaptive PIV »).

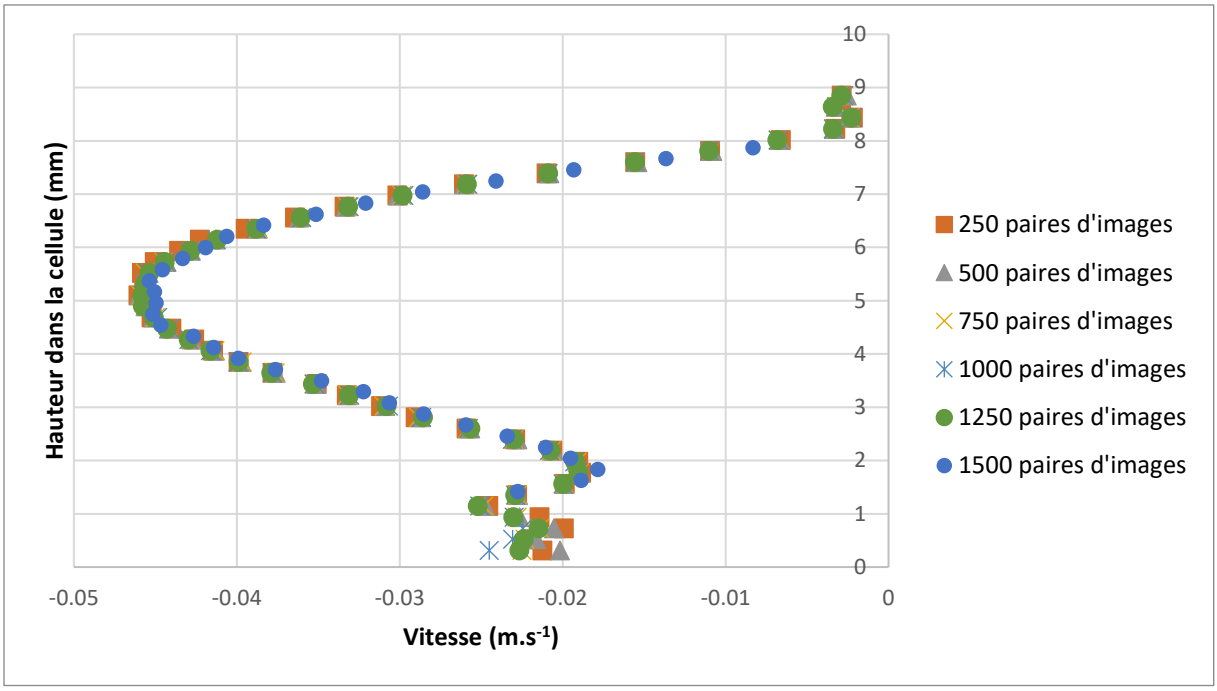


Figure 54- Influence du nombre de pair d'image sur la précision du calcul

Un traitement visant à soustraire le bruit moyen (valeur de niveau de gris) des images a également été utilisé et celui-ci appliqué sur la totalité des paires d'images.

Dans le cas présent, le calcul du champ de vitesse s'exécute sur 1500 paires d'images pour assurer la convergence statistique du champ de vitesse et le calcul se fait sur plusieurs 3 passes (une passe à 32 x 32 pixels, suivi d'une autre passe à 16 x 16 pixels, et une dernière passe à 8 x 8 pixel) avec un « overlap » (chevauchement des zones d'interrogations) de 50%.

Pour obtenir la correspondance entre les pixels de la caméra et les dimensions réelles dans la cellule, on utilise une mire de calibration qui a été spécialement dessinée pour cette expérience. Cette mire blanche est constituée de points noirs dont on connait la taille et l'espacement. La calibration est réalisée avant toute mesure du champ de vitesse et dépend des caractéristiques de la mire mais également de la distance de la caméra ainsi que de l'objectif utilisé. Celle-ci est ensuite positionnée au centre du canal de filtration. La Figure 55 montre le détail de cette mire.

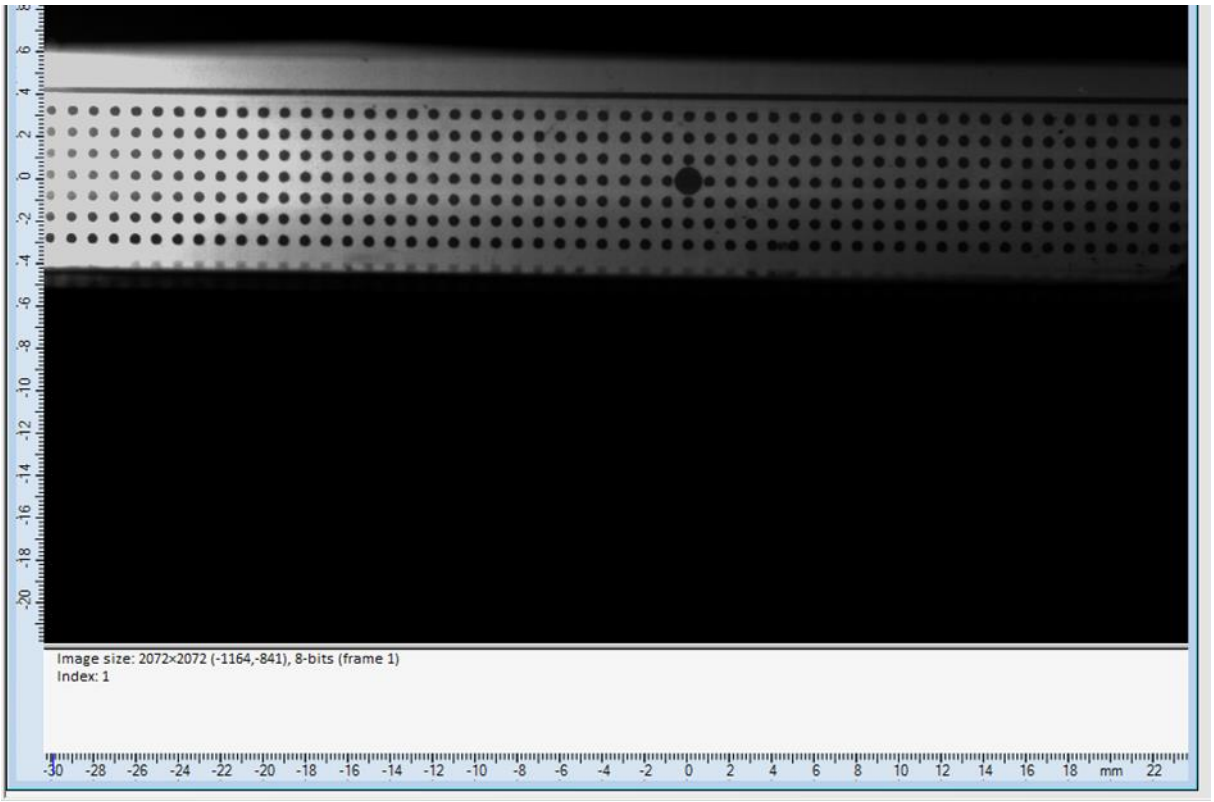


Figure 55- Mire de calibration PIV

Ceci permet ainsi d'obtenir des tailles de champ de 2088x296 comportant 258x34 vecteurs dans un plan (x,y).

4. Dispositif ultrasonore

1. Recherches effectuées dans la thèse de Yao Jin (2014)

Une étude précédente a permis de caractériser le système ultrasonore utilisé durant ces recherches (Jin, 2014). Le générateur ultrasonore (SODEVA TDS, France) utilisé dans cette étude fonctionne à 20 kHz. L'intensité des ultrasons est contrôlée en faisant varier l'amplitude du générateur. Pour chaque amplitude, une puissance P_{in} en Watts (W) est affichée sur le générateur correspondant à l'énergie nécessaire pour produire cette amplitude. En prenant en compte la surface de l'émetteur ultrasonore pour exprimer la puissance, il est possible d'exprimer l'intensité ultrasonore $I_{in,e}$ en $W.cm^{-2}$. Les données de puissance pour chaque amplitude sont affichées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Puissance des ultrasons exprimée en fonction de la puissance électrique consommée P_{in} et pas unité de surface d'émetteur $I_{in,e}$

Amplitude (%)	**P_{in} (W)**	**$I_{in,e}$ ($W.cm^{-2}$)**
40	2 ± 1	0.57 ± 0,29
60	4 ± 1	1.14 ± 0,29
80	7 ± 1	2.00 ± 0,29
100	10 ± 1	2.86 ± 0,29

La vibrométrie a été utilisée afin de caractériser la propagation des ultrasons sous forme de vibrations. Le système de vibrométrie utilisé se compose d'une tête de capteur (OFV 353, Polytec), d'un décodeur de vitesse (OFV3001, Polytec) et d'un oscilloscope (DPO 3014, Tektronix). Cette technique permet alors de déterminer les variations d'amplitude le long de la lame vibrante (Figure 56).

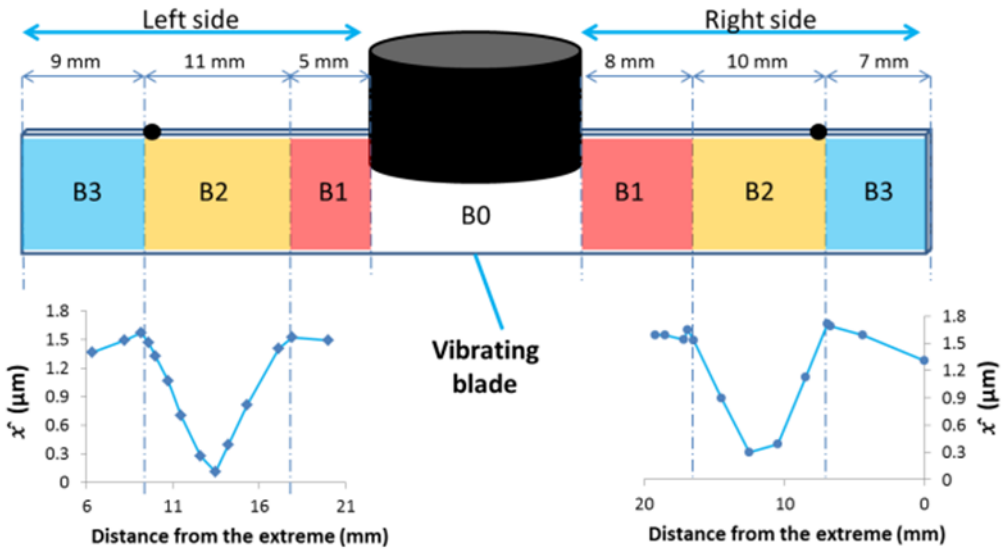


Figure 56 - Représentation schématique de l'amplitude de déplacement $\hat{x}$ des différentes positions de la lame vibrante pendant la filtration (PTM = 1.1 bars, commande d'amplitude US = 100%). Quatre blocks peuvent être distingués. B0 : bloc qui n'a pas été mesuré ; B1 : bloc de haut niveau constant déplacement ; B2 : bloc avec une évolution en forme de V du déplacement ; B3 : bloc de diminution du déplacement.

L'amplitude de déplacement $\hat{x}$ de la lame n'est pas homogène, et peut être distinguée par quatre blocs. Le bloc zéro (B0) correspond au bloc situé sous la sonotrode qui n'a pas pu être mesuré pendant la filtration en raison de la barrière géométrique. B1 représente les blocs proches de B0 où l'amplitude du déplacement est presque constante avec une valeur de 1.6 µm (commande d'amplitude US = 100%). Au milieu de chaque côté de la lame, un autre bloc, B2, peut être identifié où se trouve un point bas de $\hat{x}$, suggérant une faible vibration dans ce bloc. A la fin de ce bloc, $\hat{x}$ rebondit au même niveau que B1, et prend alors une diminution progressive aux extrémités de la lame, appelée B3.

Ces recherches ont permis de mettre en évidence la présence de « nœuds » ultrasonores. Ces nœuds semblent avoir une répétition tous les 8 mm environ à gauche de la lame, et tous les 10 mm environ à droite de la lame. L'expérience de Micro-PIV doit permettre de mettre en évidence ces variations d'amplitude qui peuvent modifier les écoulements au sein de la cellule.

2. *Mode d'émission curatif ou préventif*

Le processus de filtration peut être soumis aux effets des ultrasons de deux méthodes différentes : curative et préventive.

Dans la méthode curative, on effectue en premier lieu une filtration sans ultrasons afin d'atteindre un équilibre de flux de perméation qui devrait correspondre à la formation d'une couche de polarisation de concentration. Par la suite, après un certain temps d'équilibre, les ultrasons sont appliqués au cours de la filtration afin d'analyser quels sont leurs effets sur la couche accumulée à la membrane.

L'étude des effets des ultrasons peut être fait autrement par la méthode préventive, qui consiste à appliquer les ultrasons depuis le début de l'expérience de filtration. Cela signifie qu'avant d'alimenter le système avec la suspension à un certain débit, le système ultrasonore est démarré à une certaine puissance, puis la pompe d'alimentation est mise en route, et enfin la pression afin de démarrer la filtration sous conditions simultanées d'ultrasons. De cette manière, la formation d'une couche à la surface de la membrane au cours de la filtration peut éventuellement être évitée et ainsi le colmatage, qui provoque une diminution du flux de perméation visible au cours du temps, peut être réduit.

Afin de mettre en évidence l'efficacité des ultrasons en augmentant les flux de perméation, le paramètre E_{US}, facteur d'intensification ultrasonore, a été calculé. Ce facteur est défini comme le rapport entre le flux avec ultrasons et le flux sans ultrasons selon l'équation :

$$E_{US} = \frac{J_{Vus}}{J_V} \qquad \textbf{Eq. 41}$$

avec

- J_{Vus} est le flux de perméation sous l'effet des ultrasons ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
- J_V est le flux de perméation sans l'effet des ultrasons ($L.h^{-1}.m^{-2}$)

Chapitre 3 :

Caractérisation des propriétés de structure et d'écoulement par SALS

1. STRUCTURE DES SUSPENSIONS DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE AU REPOS ET DIAGRAMME DE PHASE 85
2. PROTOCOLES DE MESURES UTILISES POUR SUIVRE LES MECANISMES DE DESTRUCTURATION ET RESTRUCTURATION 88
3. MECANISME DE RUPTURE DES SUSPENSIONS DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE SOUS ECOULEMENT 88
4. MECANISME DE RESTRUCTURATION DES SUSPENSIONS DE NCC LORS DE L'ARRET DE L'ECOULEMENT 103

Les résultats présentés ci-dessous sont extraits de l'article publié durant ces travaux de thèse (Pignon *et al.*, 2021)

Les mécanismes de déstructuration et restructuration de suspensions de NCC sous écoulement de cisaillement et lors de la relaxation après l'arrêt du cisaillement ont été étudiés par diffusion de rayons X et de lumière aux petits angles (SAXS, SALS) combinés à des mesures rhéométriques. Les dynamiques de changements de structure ont été reliées aux évolutions de la courbe d'écoulement à trois régimes bien connus des cristaux liquides. Dans le premier régime I rhéofluidifiant, les grands domaines cholestériques sont progressivement fragmentés en tactoïdes de la taille d'un micromètre, avec leur axe cholestérique aligné perpendiculairement à la direction de l'écoulement. Sur le régime II correspondant au plateau de viscosité une dissociation supplémentaire de ces micro-domaines en tailles de plus en plus petites a été mise en évidence, associée à leur orientation le long de la direction de la vitesse. Aux plus forts gradients de cisaillements du régime III, la structure correspond à l'écoulement de NCC individuels avec leur plus grande dimension orientée long de la direction de la vitesse en une organisation de type nématique. Lors de l'arrêt de l'écoulement, trois étapes ont été mises en évidence : i) un réassemblage rapide des NCC individuels en une organisation de type nématique établie jusqu'à des échelles du micromètre, ii) une formation plus lente de grands domaines cholestériques orientés et iii) leur redistribution isotrope.

1. Structure des suspensions de nanocristaux de cellulose au repos et diagramme de phase

La morphologie des NCC prises en compte dans ces travaux et leur diagramme de phase en suspension aqueuse ont été étudiés en détail dans des publications antérieures (Gicquel *et al.*, 2019), (Semeraro *et al.*, 2020). Les données SAXS obtenues à partir de suspensions diluées au repos, en supposant une forme parallélépipédique pour les NCC sondés, ont permis d'évaluer les dimensions moyennes des particules de NCC de 121 × 20 × 5 nm^3.

La Figure 57 a) montre l'intensité diffusée en moyenne azimutale, I(q), des suspensions de NCC tracées sur une vaste gamme de q combinant les données SAXS et SALS des suspensions au repos. La distance interparticulaire moyenne d ainsi que le diagramme de phase de ces suspensions CNC soniquées en fonction de la concentration CNC ont déjà été étudiés (Gicquel *et al.*, 2019), (Semeraro *et al.*, 2020). La distance interparticulaire moyenne entre les NCC élémentaires a été déduite des intensités de diffusion des suspensions NCC sondées par SAXS. Les graphiques I(q) vs q des données SAXS ont révélé un maximum d'intensité à un pic de position pour chaque concentration de NCC (Rey *et al.*, 1999). La distance interparticulaire moyenne d a ensuite été calculée à partir de $d = \frac{2\pi}{q_{peak}}$ et tracée en fonction de la concentration dans la Figure 57 b).

Comme montré précédemment (Gicquel *et al.*, 2019), la loi de puissance calculée sur l'évolution d(C) montre un comportement d'échelle $C^{-1/2}$, caractéristique des longs cylindres ou des colloïdes semblables à des tiges dans un arrangement nématique. Des mesures de SAXS avec détermination temporelle effectuées sur chute d'une goutte de CNC en lévitation ont révélé des évolutions structurales des dispersions de CNC pendant l'évaporation (Liu *et al.*, 2019). L'analyse de l'échelle de la dépendance à la concentration de la distance de séparation suggère que l'assemblage de NCC peut être divisé en trois régions en fonction de la concentration avec des exposants de loi de puissance allant de $\frac{1}{3}$ à -1 avec une concentration croissante. En comparant la dépendance de concentration de la distance interparticulaire mesurée dans des capillaires scellés, on a trouvé un bon

accord avec le comportement de mise à l'échelle, $d \propto C^{-1/2}$ pour les fractions volumiques entre ϕ = 2 vol% et ϕ = 6 vol% caractéristique de l'état biphasique des dispersions de NCC.

Les mesures de SALS des suspensions au repos ont permis de caractériser le pitch de la phase cholestérique pour deux concentrations de NCC. Les spectres de SALS des suspensions au repos mettent en évidence un anneau correspondant à une distance caractéristique dans les Figure 57a), Figure 58 et Figure 59. Comme décrit dans plusieurs travaux précédents (Frka-Petesic *et al.*, 2017), (Liu *et al.*, 2019), (Schütz *et al.*, 2015), cet anneau a été attribué au demi-pitch de la phase cholestérique. Les valeurs de pitch, P, ont été calculées à partir de la position q_P du vecteur d'onde dans les spectres de SALS en utilisant $P = \frac{4\pi}{q_P}$, ce qui donne P = 5279 et P = 5214 nm pour les suspensions NCC à C_{NCC} = 9 wt% (ϕ = 5.82 vol%) et C_{NCC} = 10 wt% (ϕ = 6.49 vol%), respectivement. Afin d'établir l'amplitude de l'anisotropie dans les directions verticale et horizontale, la diffusion le long des axes verticaux (I_z) et horizontaux (I_y) ont été extraits en intégrant l'intensité de diffusée sur un secteur angulaire de 20° autour des axes vertical (z) et horizontal (y) respectivement comme montré en Figure 59. Des moyennes annulaires ont également été calculées sur la gamme q de (2.10^{-3} à 4.10^{-3}) nm^{-1}, pour définir l'intensité de diffusion en fonction de l'angle de diffusion azimutal ψ dans le plan des spectres SALS 2D défini en Figure 59, afin de quantifier le degré d'orientation ainsi que la variation angulaire de ce degré d'orientation. Cela a permis de suivre l'intensité maximale du q_P représentative de la direction de l'axe hélicoïdal de l'organisation cholestérique, ou l'orientation des spectres de SALS de forme anisotrope, liée à l'orientation des tactoïdes de type nématique.

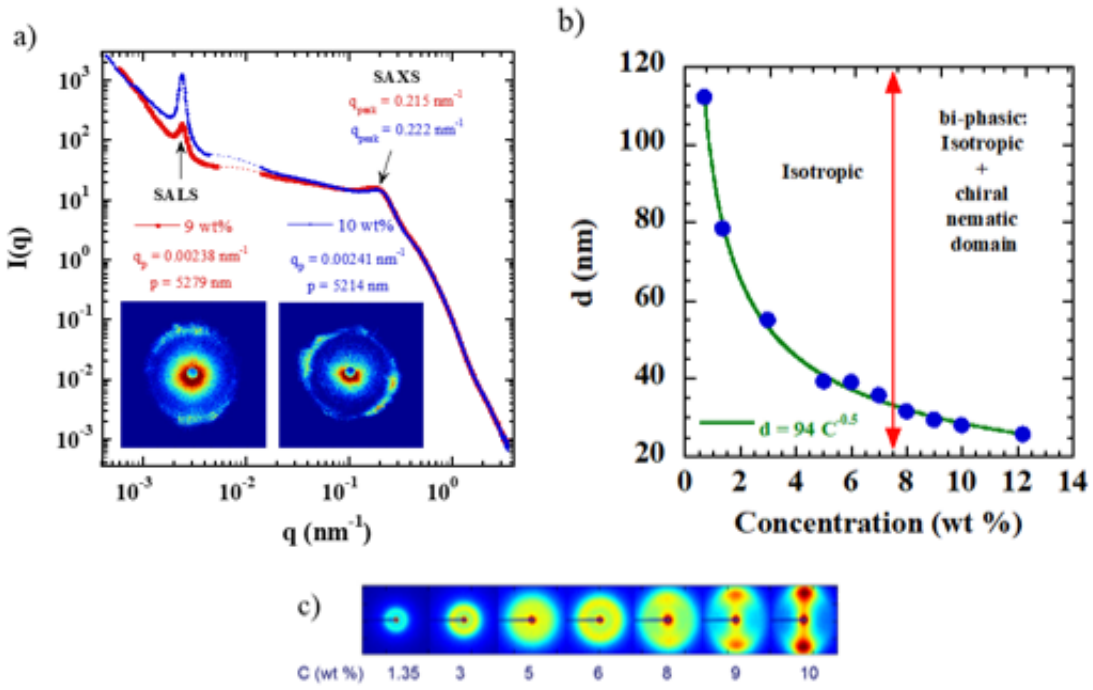


Figure 57 - Courbes d'intensité diffusée en fonction de q à partir des données SAXS et SALS de suspensions de NCC à C_{NCC} = 9 wt% et C_{NCC} = 10 wt% au repos a) Dépendance de la concentration de la distance interparticulaire, d, des suspensions de NCC au repos. Les valeurs de pitch, P, dans (a) ont été déduites de la position q_P dans les spectres de SALS et la distance interparticulaire, d, dans (b) a été déduite de la position du pic q observé dans les spectres de SAXS dans (c).

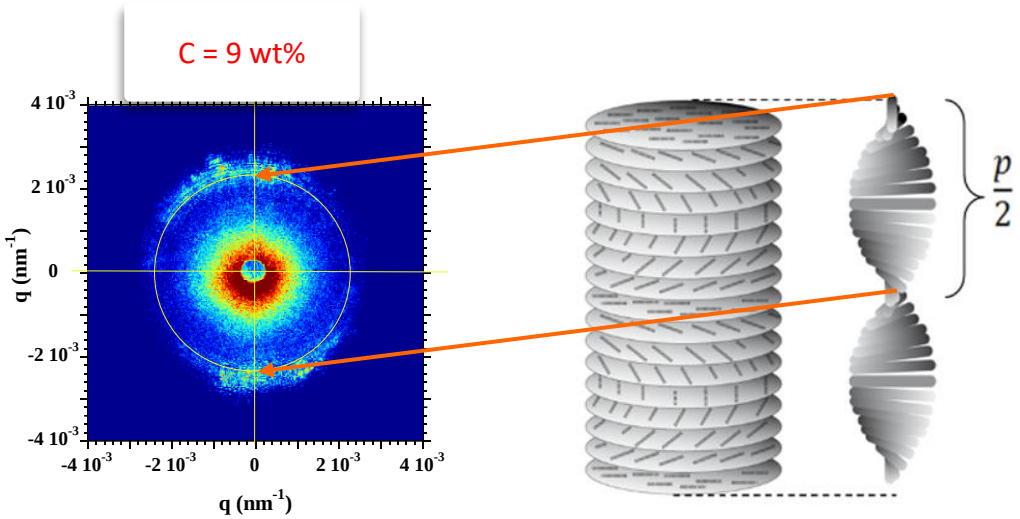


Figure 58 - Spectre de diffusion SALS de suspension de NCC à C_{NCC} = 9 wt% et détermination du pitch P correspondant à partir de la position q_P du vecteur d'onde correspondant à un pic d'intensité

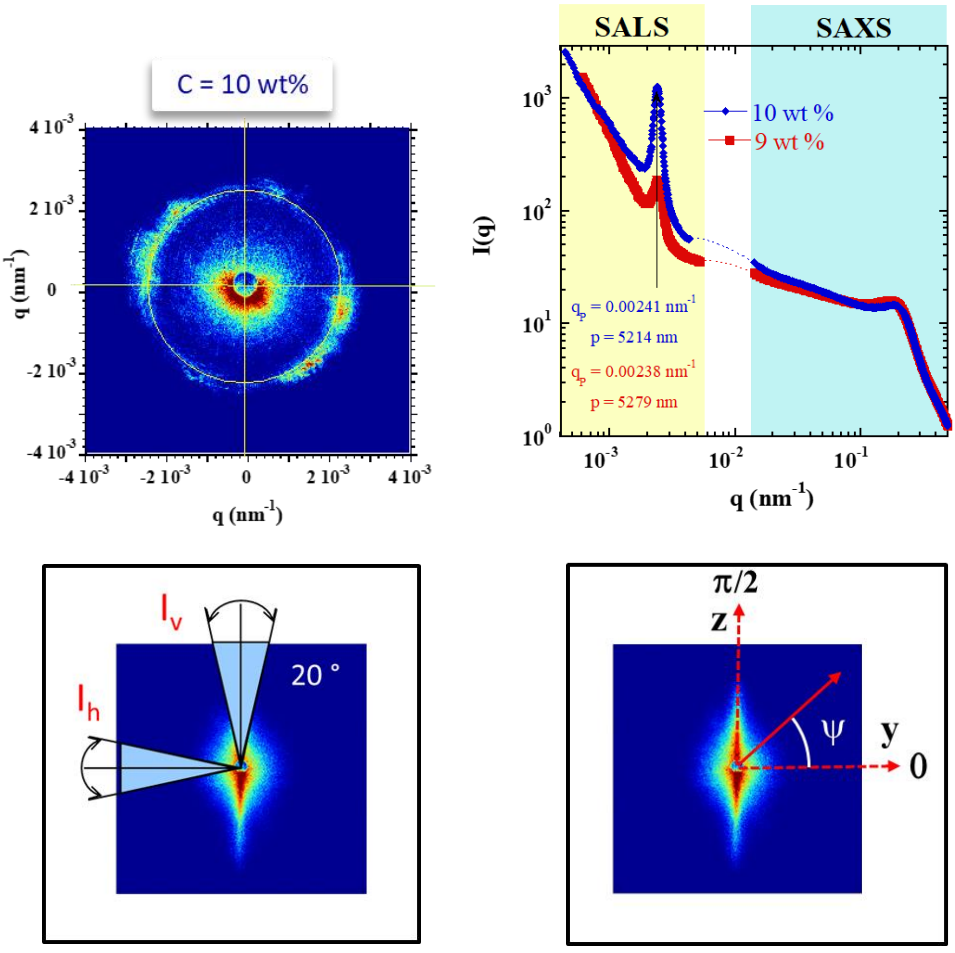


Figure 59 - Spectre de diffusion SALS de suspension de NCC à C_{NCC} = 10 wt% et détermination du pitch de la position q_P du vecteur d'onde correspondant à un pic d'intensité. Définition des secteurs angulaires d'intégration de 20° autour des axes vertical (z) et horizontal (y) ainsi que de l'angle azimutal ψ dans le plan des spectres 2D - SALS

2. Protocoles de mesures utilisés pour suivre les mécanismes de déstructuration et restructuration

Trois procédures ont été utilisées pour caractériser les changements d'organisation de structure sous cisaillement ou pour suivre les processus de relaxation. Dans la première procédure (P1), la suspension de NCC a été injectée dans le canal (100 x 4 x 8 mm) à un grand débit Q_v de 79 $L.min^{-1}$ correspondant à un gradient de cisaillement de 1068 s^{-1}. Ensuite, la suspension a été maintenue au repos pendant 2-3 h (étape de repos), jusqu'à ce que l'organisation cholestérique soit rétablie. Ceci a été vérifié en contrôlant les spectres de SALS, qui montrent une diffusion diffuse isotrope (orientation aléatoire de la phase cholestérique dans le canal) et d'un cercle d'intensité lié à la présence du pitch (Figure 58 et Figure 59). Cette étape de repos a permis de s'assurer que toutes les mesures suivantes partaient de la même condition initiale, sans orientation spécifique et avec une fraction volumique de phase anisotrope à sa valeur d'équilibre. Ensuite, un gradient de cisaillement constant spécifique (débit Q_v) a été appliqué et une série de spectres SALS ont été enregistrés pour suivre l'état transitoire de l'organisation structurelle en fonction du temps, jusqu'à atteindre l'état d'équilibre correspondant (stabilisation des spectres de SALS). Cette procédure P1 a ensuite été réalisée à trois gradients de cisaillement correspondant au milieu des régimes I, II et III.

Les deux procédures (P2) et (P3) utilisées suivantes sont identiques à P1 jusqu'à l'étape de repos. Puis dans la procédure P2, le gradient de cisaillement a été augmenté par étapes, en attendant la stabilisation du spectre de SALS avant d'appliquer la valeur suivante du gradient de cisaillement. Au contraire, dans la procédure P3, un gradient de cisaillement élevé a été appliqué jusqu'à ce que l'état stable soit atteint, puis le pousse-seringue a été arrêté et les spectres de SALS ont été enregistrés pour suivre la relaxation de l'organisation structurelle en fonction du temps.

3. Mécanisme de rupture des suspensions de nanocristaux de cellulose sous écoulement

1. Comportement rhéologique en état stationnaire

Tout d'abord, des mesures rhéométriques en géométrie cône-plan ont été effectuées afin d'évaluer le comportement typique à trois régimes de ces suspensions de NCC. La viscosité de cisaillement à l'état stationnaire en fonction du gradient de cisaillement appliqué a été obtenue pour différentes concentrations de NCC dans la région de coexistence du diagramme de phase, comme présenté dans la Figure 60. Le comportement à trois régimes a été clairement observé. Ces mesures ont permis de définir précisément les gradients de cisaillement critiques séparant ces trois régimes pour chaque concentration de NCC (Derakhshandeh *et al.*, 2013), (Gicquel *et al.*, 2019), (Haywood *et al.*, 2017), (Lenfant *et al.*, 2017), (Orts *et al.*, 1998), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014), (Xu *et al.*, 2017). Comme le montre la Figure 60, l'étendue de ces trois régimes a été définie avec précision pour les trois concentrations les plus élevées de C_{NCC} = 8 wt% à C_{NCC} = 10 wt% : le premier régime rhéo-fluidifiant (I) aux gradients de cisaillement les plus faibles, le régime de plateau de viscosité (II) aux gradients de cisaillement intermédiaires et le second régime rhéo-fluidifiant (III) aux gradients de cisaillement les plus élevés. Les gradients de cisaillement appliqués dans ces mesures rhéométriques ont été reproduits dans la cellule d'écoulement de cisaillement pendant l'expérience SALS in situ afin de relier les caractéristiques de viscosité décrites dans la Figure 60 à l'organisation structurelle. L'équation 35 (Chapitre2) a été utilisée pour calculer le débit correspondant, Q_v, appliqué par le pousse-seringue, afin de réaliser chaque expérience d'écoulement cisaillé avec le même gradient de cisaillement $\dot{\gamma}_y$ que celui utilisé lors des mesures rhéométriques conventionnelles.

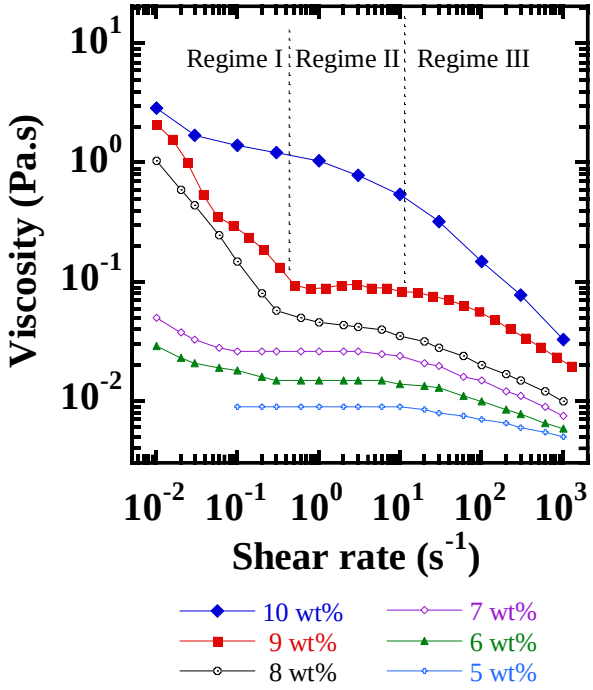


Figure 60 - Courbe d'écoulement en régime permanent (viscosité en fonction du gradient de cisaillement) des suspensions de NCC à différentes concentrations à 10^{-2} mol.L^{-1} NaCl et mise en évidence du comportement à trois régimes. Les mesures rhéométriques ont été effectuées dans une géométrie de cône-plan à T = 24.5°C ± 1

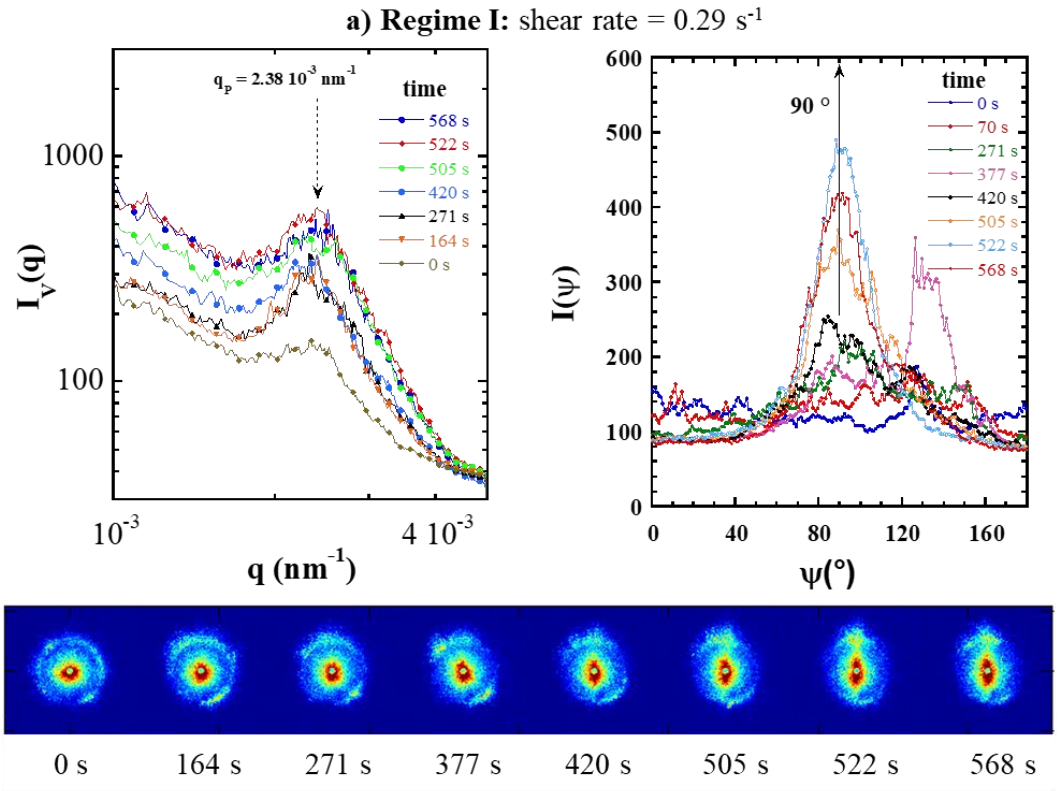
2. Organisation structurelle à l'échelle microscopique : SALS in situ sous écoulement

En partant d'une suspension à C_{NCC} = 9 wt% après l'étape de repos de P1, à t = 0 s, les spectres de SALS présentent un forme circulaire isotrope correspondant à une orientation aléatoire des domaines cholestériques. Pour les trois régimes, un gradient de cisaillement correspondant à chaque régime a été exploré en détail. L'évolution temporelle de la diffusion SALS correspondante et leur analyse par intégrations radiales, verticales/horizontales par secteurs angulaires sont présentées dans les Figure 61 a-c), respectivement.

Régime I : lorsqu'un flux de cisaillement de 0.29 s^{-1} (régime I) a été appliqué, le spectre de forme circulaire observé au repos s'est progressivement transformé en un spectre SALS anisotrope avec un pic d'intensité orienté dans la direction verticale (voir Figure 61a)). Les intégrations par secteurs angulaires et radiales des spectres SALS en fonction du temps, ont confirmé la présence continue d'un pic de corrélation lié à la présence du pitch et à son orientation progressive dans la direction verticale, mis en évidence par le maximum d'intensité de diffusion croissant vers ψ = 90° (Figure 61a)). Cette évolution a été attribuée à une orientation graduelle sous écoulement avec le temps de la phase cholestérique avec leurs axes hélicoïdaux orientés verticalement. Une observation directe in situ de l'orientation mutuelle des domaines cholestériques avec leurs axes hélicoïdaux orientés dans la direction verticale (perpendiculaire à la direction de la vitesse) et la conservation du pitch mettant en évidence la non-rupture de la phase cholestérique dans ce régime, et sont révélées pour la première fois. Cette orientation mutuelle spécifique des domaines cholestériques libère un certain niveau de contraintes à l'intérieur de la suspension qui explique la diminution de la viscosité dans ce premier régime I de rhéofluidification. Une autre caractéristique remarquable de ces spectres de SALS est qu'à de faibles valeurs du vecteur de diffusion (q = 10^{-3} nm^{-1}), l'intensité diffusée devient anisotrope sous cisaillement avec un degré d'anisotropie qui augmente avec le temps comme le

montre l'augmentation de la courbe Iv en fonction du temps, jusqu'à ce qu'une orientation stable soit atteinte (voir Figure 61a)).

Régime II : pour un gradient de cisaillement de 13.3 s^{-1} illustré sur la Figure 61b), comme pour le début du régime I, le spectre de forme circulaire de l'étape de repos a été progressivement remplacé par un spectre de SALS orienté avec un pic d'intensité orienté dans la direction verticale au fil du temps (t = 4 s). La position de l'anneau correspond à une valeur du pitch de 5280 nm (q_P = 2.38.10^{-3} nm^{-1}). Par la suite, le pic de diffusion correspondant à la valeur initiale du pitch s'est progressivement affaibli et a disparu après t = 10.5 s. Au centre du spectre de SALS, la distribution de l'intensité a progressivement évolué d'un spectre isotrope à un spectre anisotrope, qui est devenu stable lorsque l'état d'équilibre a été atteint. Comme au début du régime I, cette évolution des spectres de SALS a été attribuée à une orientation progressive de la phase cholestérique sous l'écoulement, avec l'axe hélicoïdal orienté verticalement. Cependant, aux gradients de cisaillement plus élevés du régime II, la disparition de la signature du pitch a été bien mise en évidence, ce qui pourrait être interprété comme une dislocation progressive des tactoïdes en unités plus petites, dont la taille finale - plus petite que la distance du pitch - n'est plus détectable. Ce résultat important clarifie ce qui a été proposé dans la littérature, qui attribuait principalement le régime de plateau de viscosité à l'orientation des domaines cholestériques le long de la direction de cisaillement et à leur rupture éventuelle (Derakhshandeh *et al.*, 2013), (Haywood *et al.*, 2017), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014).



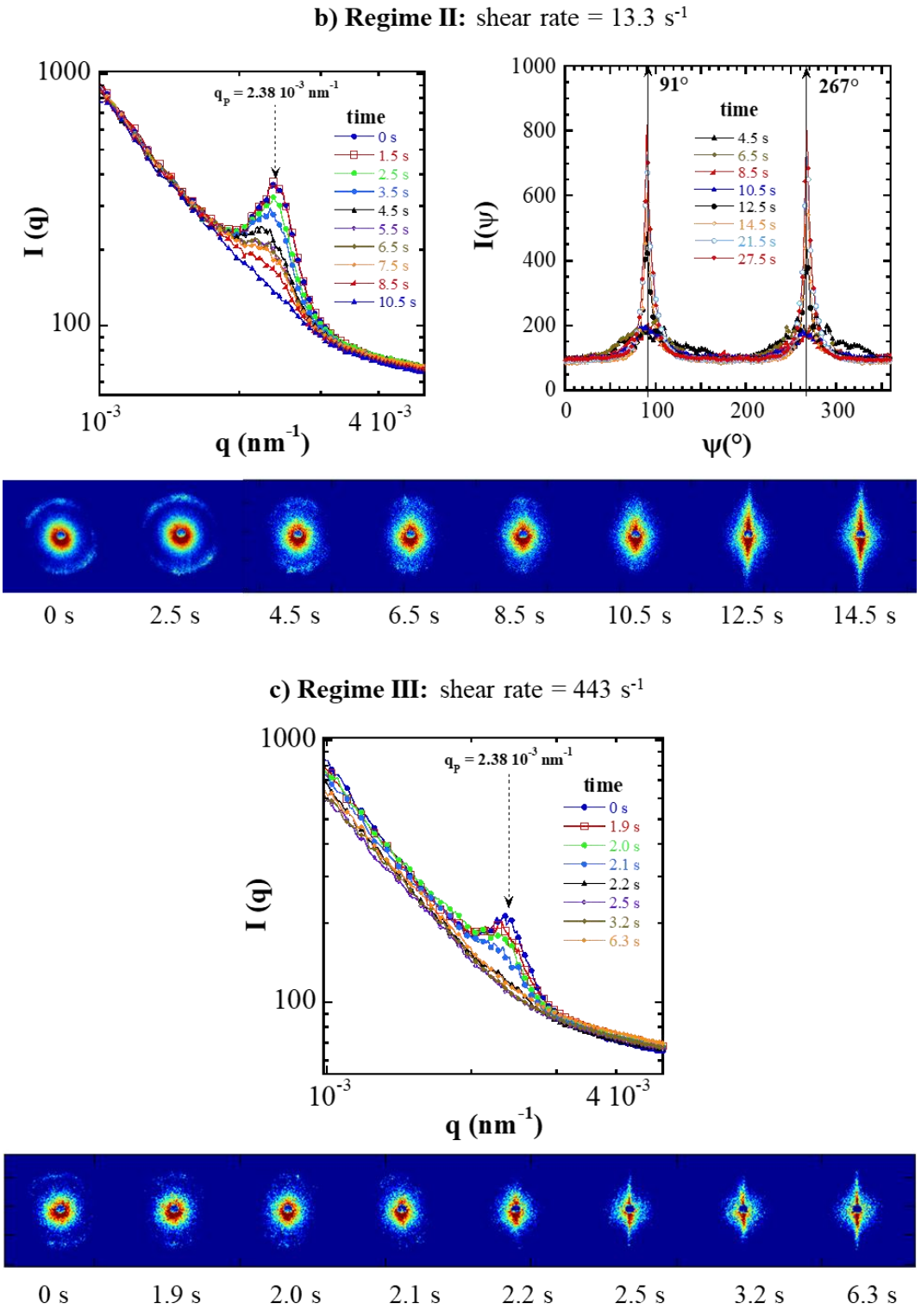


Figure 61 – Suivi transitoire de la structure des suspensions de NCC sous SALS in situ. Spectres de diffusion et intensités moyennes azimutales et radiales correspondantes en fonction du temps, se rapportant à la procédure P1 avec des gradients de cisaillement correspondant aux régimes I (a), II (b) et III (c) pour des suspensions de NCC, C_{NCC} = 9 wt% (ϕ =5.82 vol%) avec 0.01 mol.L^{-1} NaCl à T = 25 °C ± 1

Dans cette étude, les données SALS in situ collectées sous cisaillement ont clairement montré que l'orientation des domaines cholestériques s'est produite en régime I, tandis qu'en régime II, la

dislocation progressive des tactoïdes vers une taille critique micrométrique inférieure à la distance de pitch serait une explication possible. L'interprétation de l'orientation de tous les domaines cholestériques, initialement plutôt attribuée au régime II par les travaux précédents (Derakhshandeh *et al.*, 2013), (Haywood *et al.*, 2017), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014) a été déplacée vers le régime I sur la base de l'interprétation actuelle de nos mesures de SALS.

Régime III : à un gradient de cisaillement de 443 s^{-1}, le spectre isotrope de l'étape de repos a été rapidement remplacé par un spectre de SALS orienté, suivi d'une diminution progressive de l'intensité de diffusion jusqu'à la disparition du pic, comme le montre la Figure 61c). Ces observations sont en accord avec une rupture complète des tactoïdes cholestériques de taille micrométrique, et soulignent qu'à cette échelle de longueur micrométrique, il n'y a plus d'orientation ou d'organisation structurelle comme celle observée dans le régime II. Ceci est en accord complet avec la littérature précédente qui proposait la fusion de domaines cristallins liquides et isotropes en un seul domaine aligné le long de la direction de l'écoulement, donnant une texture uniforme comme observée par microscopie optique à lumière polarisée (Haywood *et al.*, 2017), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014).

3. Organisation structurelle à l'échelle nanométrique : Rhéo-SAXS in situ

Des mesures Rhéo-SAXS ont été effectuées sur des échantillons dans une gamme de concentration couvrant les deux premiers domaines du diagramme de phase. Deux échantillons de concentrations C_{NCC} = 1.35 wt% (ϕ = 0.84 vol%) et C_{NCC} = 6 wt% (ϕ = 3.783 vol%) appartenaient à la phase purement isotrope, et deux autres échantillons appartenaient au domaine de concentration correspondant à la coexistence des phases isotrope et chirale nématique : C_{NCC} = 9 wt% (ϕ = 5.82 %vol) et C_{NCC} = 10 wt% (ϕ = 6.49 %vol) pour lesquels des changements complexes de la viscosité en fonction du taux de cisaillement ont été rapportés dans la littérature (Derakhshandeh *et al.*, 2013), (Gicquel *et al.*, 2019), (Haywood *et al.*, 2017), (Lenfant *et al.*, 2017), (Orts *et al.*, 1998), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014), (Xu *et al.*, 2017). Les mesures SAXS ont été effectuées dans des configurations radiale (Ra) et tangentielle (Ta) afin de mieux décrire l'orientation des NCC dans le champ d'écoulement imposé par les deux cylindres coaxiaux de la cellule de cisaillement. L'analyse de l'anisotropie a été réalisée à l'aide d'un logiciel sous Matlab "Small-Angle Scattering Evaluation Tool" (SASET) programme (Muthig *et al.*, 2013). Plus précisément, on a choisi la méthode d'analyse "Principal Component Analysis" (PCA) qui fournit des valeurs allant de 0 (pour les suspensions isotropes) à 1 (dans le cas d'un système complètement aligné). Sur un modèle d'expérience de diffusion simulée à partir d'une collection d'ellipsoïdes de révolution allongés indépendants et orientés différemment, le paramètre PCA d'anisotropie a montré un bon accord avec le paramètre d'ordre 2 (P2) plus couramment utilisé (Muthig *et al.*, 2013). L'avantage de l'analyse PCA est qu'elle peut être définie sur une large région q, qu'elle ne dépend pas d'un facteur de structure (comme celui que l'on trouve toujours dans les spectres de SAXS de NCC associés à la distance interparticulaire moyenne d bien définie entre les NCC), et que son calcul ne nécessite pas d'entrées supplémentaires telles que des modèles de diffusion simulés totalement alignés (Muthig *et al.*, 2013). L'anisotropie et la direction de la diffusion maximale (ψ_0) ont été calculées via l'analyse PCA dans la gamme de q = (0.15-2.4) nm^{-1} et q = (0.04-0.48) nm^{-1} q pour des distances échantillon-détecteur D = 2 m et 10 m, respectivement. Il faut noter que cette intensité de diffusion maximale (ψ_0) ne peut être définie que dans le cas de modèles SAXS anisotropes et qu'elle n'est pas définie dans le cas de modèles isotropes. Les spectres de SAXS 2D des suspensions de NCC sous cisaillement dans des conditions stables sont présentés dans les Figure 62, Figure 63 et Figure 64 en modes d'observation radial et tangentiel. Le paramètre d'anisotropie calculé correspondant et la direction de diffusion maximale (ψ_0) ont été tracés dans les

Figure 65 a et b, respectivement. Pour comparaison, les viscosités correspondantes en fonction du taux de cisaillement sont également représentées sur la Figure 65.

Pour la plus faible concentration de C_{NCC} = 6 wt%, correspondant à la phase complètement isotrope, l'anisotropie PCA augmente régulièrement pour atteindre un plateau aux gradients de cisaillement appliqués les plus élevés. Dans le deuxième domaine de rhéofluidification, l'augmentation de l'anisotropie est principalement attribuée à l'orientation progressive de toutes les NCC isolés. Pour les deux concentrations les plus élevées à C_{NCC} = 9 wt% et C_{NCC} = 10 wt%, toutes deux dans le domaine de coexistence des phases isotrope et cholestérique, l'anisotropie PCA augment plus fortement dans la région du plateau de viscosité (régime II) jusqu'à atteindre une valeur stable dans le second domaine de rhéofluidification (régime III) (Figure 65a)). Ce type de comportement a été précédemment observé avec des NCC de différentes origines par Rhéo-SANS, où une forte augmentation du paramètre d'ordre calculé suivie d'un plateau au-dessus d'un certain taux de cisaillement a été observée (Haywood *et al.*, 2017), (Orts *et al.*, 1998). Cette évolution de l'ordre, ou du paramètre d'anisotropie, est en accord avec la théorie proposée par Onogi et Asada (1980) dans laquelle les domaines commencent à se fragmenter dans le domaine du plateau de viscosité intermédiaire (régime II), tandis que les CNC individuels sont libres de s'aligner dans la deuxième région de rhéofluidification (régime III). Les données actuelles suivent de manière cohérente ces mêmes tendances : la forte augmentation de l'anisotropie serait attribuée à la rupture des tactoïdes comme le montre le SALS à des échelles de longueur plus grandes et l'orientation des NCC provenant de ce ces tactoïdes dissociés renforcée par l'orientation des NCC isolées initialement dans phase isotrope.

La preuve de la déstructuration des tactoïdes micrométriques dans le régime II observée par le SALS, est renforcée par l'analyse quantitative des mesures Rhéo-SAXS effectuées en mode d'observation radial et tangentiel. En mode d'observation radial pour les deux plus fortes concentrations à C_{NCC} = 9 wt% et C_{NCC} = 10 wt%, une augmentation de l'intensité de diffusion est observée dans la direction verticale (z) avec l'augmentation du gradient de cisaillement (Figure 62 à Figure 64), correspondant à la direction de diffusion maximale ψ_0 d'environ 90° (Figure 65). Cette augmentation de l'intensité diffusée peut être attribuée à un alignement partiel des NCC avec leur directeur le long de la direction y ou de la vitesse v. Elle est due au renforcement des fluctuations des concentrations de particules le long de z générées par l'alignement des NCC le long de v.

D'une manière différente, en mode d'observation tangentiel, une anisotropie croissante des spectres de SAXS le long de la direction grad v est clairement observée jusqu'au taux de cisaillement critique, $\dot{\gamma}_c$, (Figure 62 à Figure 65b). En effet, un $\dot{\gamma}_c$, d'environ 10 s^{-1} à C_{NCC} = 9 wt% ou 3 s^{-1} à C_{NCC} = 10 wt% appartenant à la fin du régime II ou au début du régime III dans les Figure 62 à Figure 65b, délimite deux caractéristiques spécifiques des spectres de SAXS. Au-dessus de $\dot{\gamma}_c$, le spectre de SAXS est isotrope. En dessous de $\dot{\gamma}_c$ les spectres des SAXS en mode d'observation tangentiel sont allongés le long du grad v correspondant à une direction de diffusion maximale ψ_0 d'environ 180° (Figure 65b). Cette caractéristique est bien en accord avec certains tactoïdes micrométriques allongés s'écoulant et orientés le long de la vitesse v comme suggéré par l'analyse SALS et comme déjà observé par Rhéo-SAXS sur des fibres de sépiolite argileuse s'écoulant dans le même mode d'observation tangentiel (Pignon *et al.*, 2009). L'augmentation de l'intensité le long de la direction grad v est due au renforcement des fluctuations des tactoïdes micrométriques allongés orientés le long de v. Cette orientation des tactoïdes allongés sous cisaillement a également été proposée par Park *et al.* (2014). Au-dessus de $\dot{\gamma}_c$, les spectres des SAXS en mode d'observation tangentiel deviennent isotropes avec une forme circulaire. Ceci est cohérent avec une décomposition progressive des tactoïdes micrométriques allongés en unités plus petites qui se désintègrent et se mélangent aux NCC isolés aux gradients de cisaillement les plus élevés. Cette observation est également en accord avec une très forte

diminution de l'intensité de la diffusion dans le SALS jusqu'à la disparition de la diffusion significative de l'échantillon aux gradients de cisaillement les plus élevés dans le régime III. Ces observations sont également soutenues par des travaux récents (Rosén *et al.*, 2020), qui ont étudié en détail les distributions d'orientation induites par l'écoulement des NCC dispersées dans un écoulement en canal carré en utilisant la SAXS et un microfaisceau. Aux gradients de vitesse les plus élevés, en quittant le plateau de viscosité pour atteindre la deuxième région de rhéofluidification, au-dessus de $\dot{\gamma}_c$, l'anisotropie PCA se stabilise après avoir atteint un niveau maximal vers une valeur d'équilibre. Cette stabilisation du niveau d'orientation est cohérente avec le fait que dans cette région, tous les nanocristaux (indépendamment de la phase à laquelle ils appartenaient initialement) s'écoulent en parallèle, comme dans un arrangement nématique et permettent au système de s'écouler plus facilement tout en maintenant une orientation identique de chaque cristal.

Une autre caractéristique intéressante est que la position du maximum d'intensité de la diffusion moyenne azimutale (Figure 66a)) ou sectorielle (Figure 66b)) se produit à la même valeur de $q = q_{max} = 0.2$ nm^{-1} associée à une distance interparticulaire bien définie d'environ $d = \frac{2\pi}{q_{max}} = 31.4$ nm (à $C_{NCC} = 9$ wt%), indépendamment du taux de cisaillement appliqué, et ceci que l'observation soit faite en mode radial ou tangentiel. Les mêmes caractéristiques ont été observées dans le passé en utilisant des NCC de différentes sources botaniques (Orts *et al.*, 1998). Ceci met clairement en évidence le comportement typique d'un cristal liquide en écoulement, pour lequel les objets restent à une distance moyenne bien définie. De plus, au-dessus de $\dot{\gamma}_c$, le spectre de diffusion dans la configuration tangentielle reste isotrope. Cela montre que les NCC ont été orientés le long des lignes de courant horizontales sans adopter une organisation particulière perpendiculaire aux lignes de courant (pas de pics d'ordre supérieur ou d'empilement hexagonal). Cela correspond à une orientation uniaxiale des particules avec une forte stabilisation de l'orientation de ces objets. Ces résultats sur l'organisation structurale des NCC sous cisaillement sont différents de ceux observés pour les systèmes d'argile beidellite en forme de disque (Bihannic *et al.*, 2010), (Philippe *et al.*, 2011) ou les fibres d'argile sépiolite (Pignon *et al.*, 2009). Dans ces derniers cas, l'anisotropie des spectres des SAXS a montré des allongements différents dans les observations radiales et tangentielles, ce qui a été attribué à une orientation biaxiale des particules.

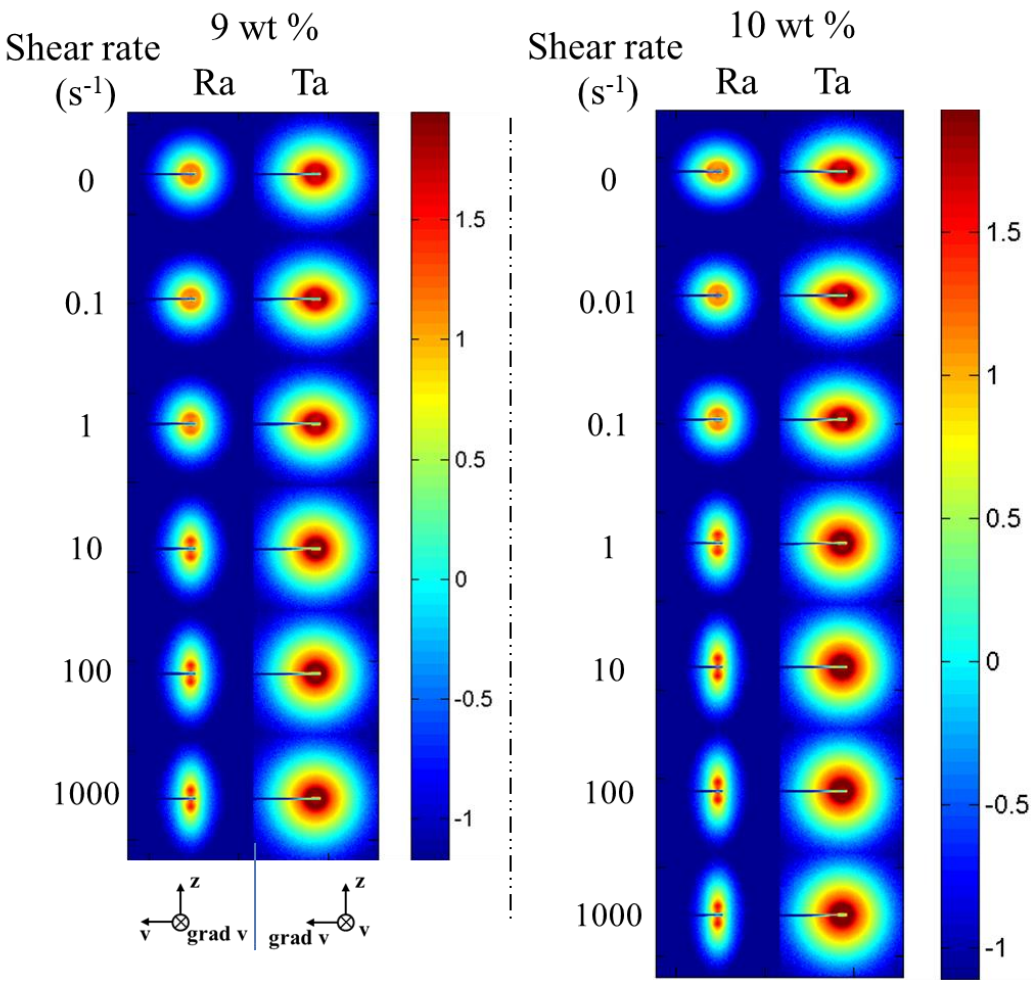


Figure 62 - Spectres 2D-SAXS d'une suspension de NCC sous écoulement en régime stationnaire pour des étapes successives de gradients de cisaillement appliqués, en positions radiale (Ra) et tangentielle (Ta), correspondant aux plans d'observation (z, v) et (z, grad v). C_{NCC} = 9 wt% en poids, et C_{NCC} = 10 wt% en poids, D = 2 m, 0.01 mol.L^{-1} NaCl, T = 24.5°C ± 1

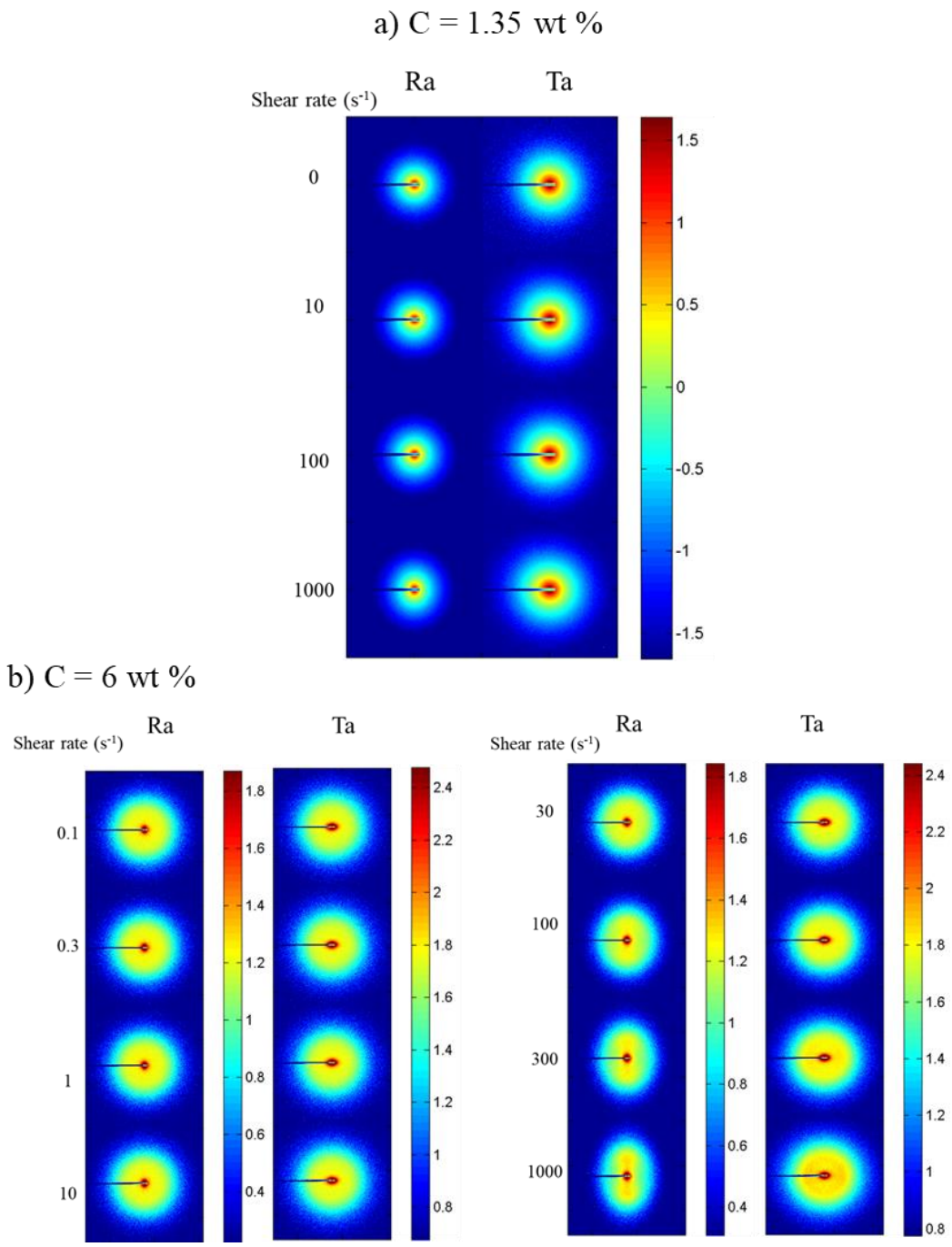


Figure 63 - Spectres 2D-SAXS d'une suspension de NCC sous écoulement en régime stationnaire pour des étapes successives de gradients de cisaillement appliqués, en positions radiale (Ra) et tangentielle (Ta), correspondant aux plans d'observation (z, v) et (z, grad v). (a) C_{NCC} = 1.35 wt%, D = 2 m, et (b) C_{NCC} = 6 wt%, D = 10 m, 0.01 mol.L^{-1} NaCl, T = 24.5°C ± 1

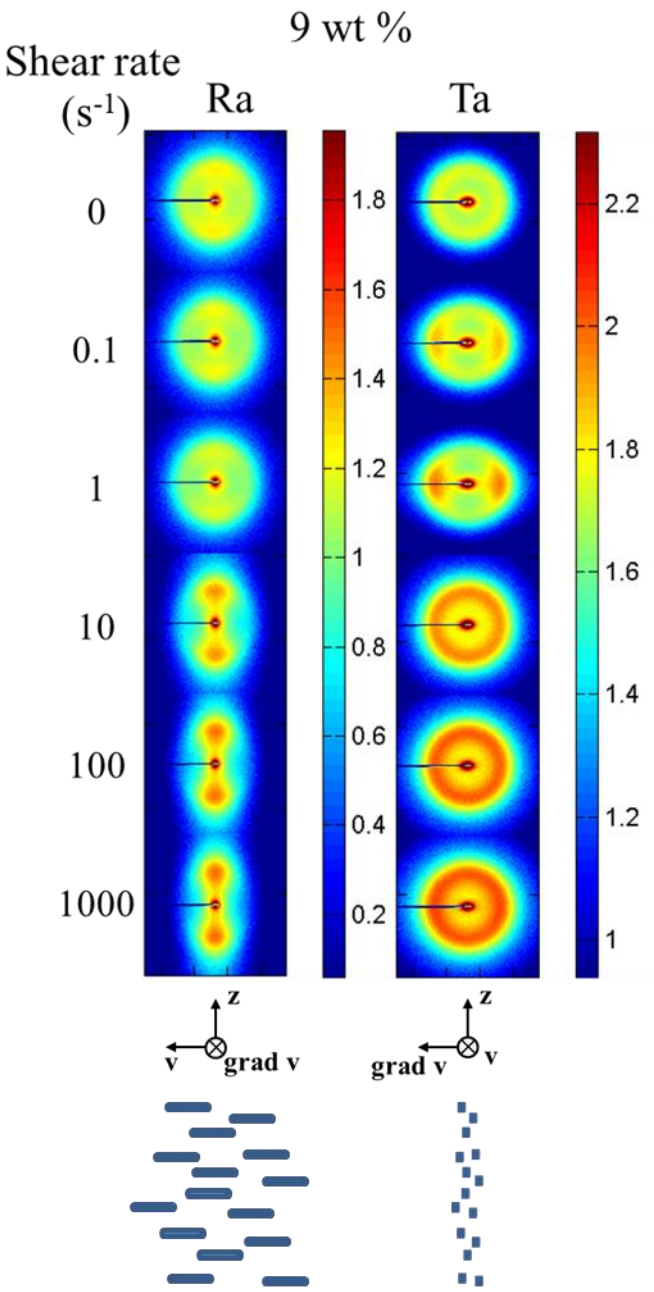


Figure 64 - Spectres 2D-SAXS d'une suspension de NCC sous écoulement en régime stationnaire pour des étapes successives de gradients de cisaillement appliqués, en positions radiale (Ra) et tangentielle (Ta), correspondant aux plans d'observation (z, v) et (z, grad v). C_{NCC} = 9 wt%, D = 10 m, 0.01 mol.L^{-1} NaCl, T = 24.5°C. Notez que le premier spectre 2D-SAXS au repos (0 s^{-1}) en Ra est légèrement anisotrope, à cause d'un cisaillement précédemment appliqué de 1000 s^{-1} et que l'échantillon n'est pas complètement relaxé

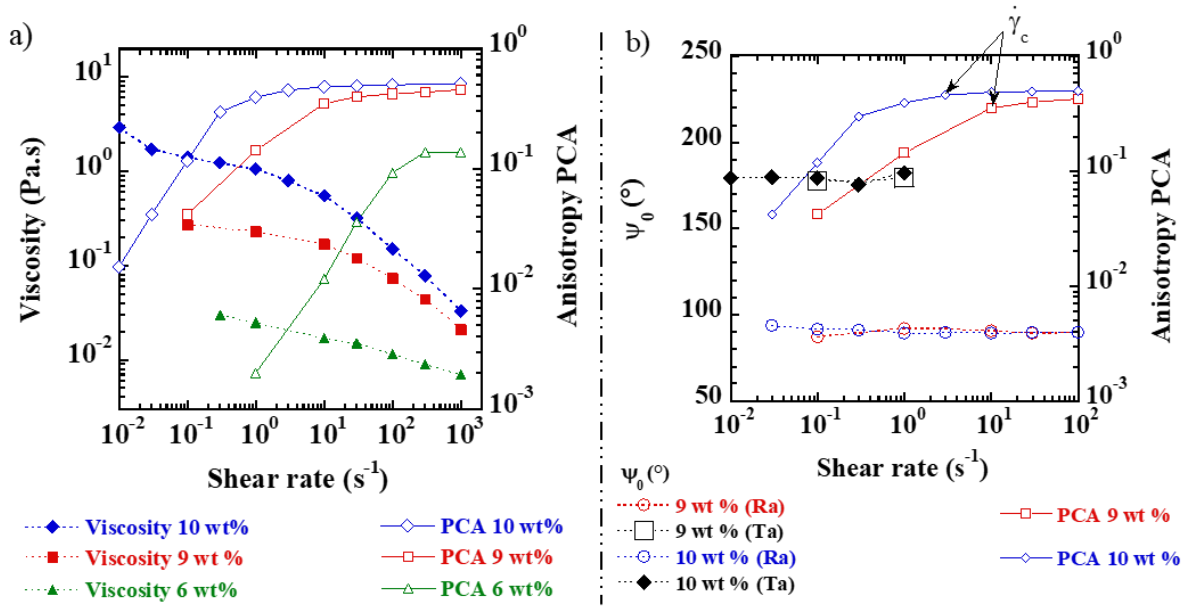


Figure 65 - Courbes d'écoulement en régime permanent (viscosité en fonction du gradient de cisaillement) de suspensions de NCC. a) paramètre d'anisotropie PCA correspondant et b) direction de diffusion maximale ψ_0 calculés à partir des spectres de SAXS enregistrés à différents gradients de cisaillement. Le gradient de cisaillement critique, $\dot{\gamma}_c$ définit la limite entre les régimes II et III. (0.01 mol.L^{-1} NaCl, T = 24.5°C ± 1)

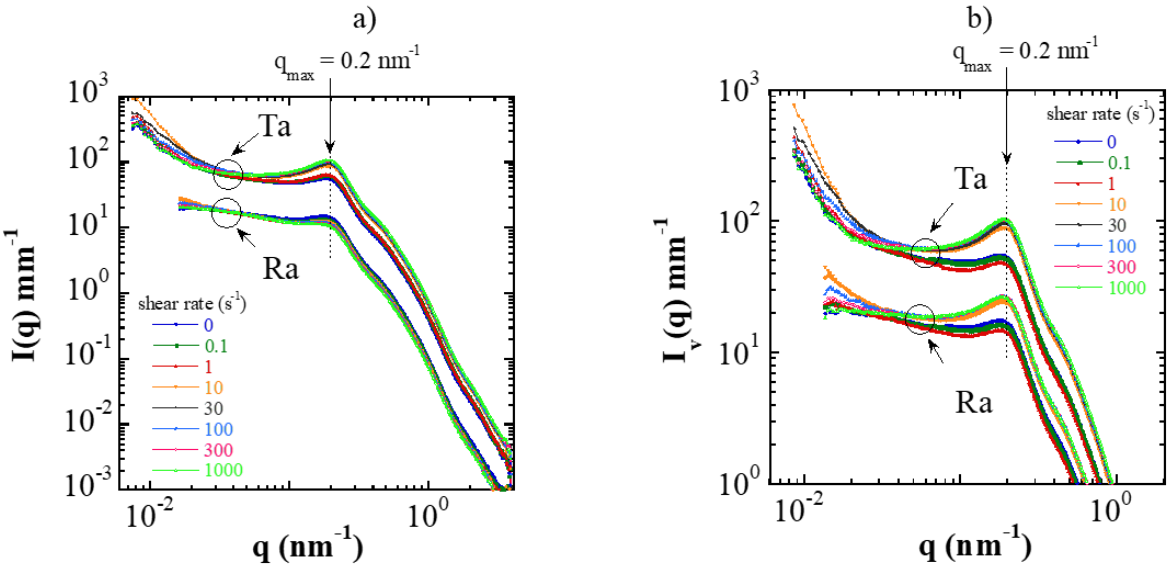


Figure 66 - Intensités diffusées en intégration radiale a) et par secteurs angulaires b) des spectres de Rhéo-SAXS de suspensions de NCC sous cisaillement en régime permanent pour différents gradients de vitesse appliqués. (C_{NCC} = 9 wt%, 0.01 mol.L^{-1} NaCl, T = 24.5°C ± 1)

4. Description complète de l'organisation structurale globale des suspensions de NCC suivant les trois régimes d'écoulements

Pour les trois régimes, les mesures en régime permanent obtenues avec la procédure P2 ont permis de confirmer le comportement général décrit dans les expériences d'écoulement en transitoire avec la procédure P1. Comme le montrent les Figure 67 et Figure 68, les NCC nanométriques ont été

orientés sous écoulement jusqu'à de grandes échelles de longueur micrométrique correspondant à la gamme q (de $L_{y1} = \frac{2\pi}{q_{y1}}$ = 15.7 µm à $L_{y2} = \frac{2\pi}{q_{y2}}$ = 1.05 µm) explorée par SALS. À partir des données SALS et SAXS recueillies dans une plage de gradients de cisaillement allant de 10^{-2} à 10^{3} s^{-1}, combinées aux mesures rhéométriques et pour une concentration en NCC dans la région de coexistence du diagramme de phase (C_{NCC} = 9 wt%), une description complète de la courbe d'écoulement à trois régimes a pu être proposée (Figure 69) L'organisation structurale globale se rapportant au comportement à trois régimes a ainsi été schématisée.

Le régime I de rhéofluidification, aux gradients de cisaillement les plus bas, correspond à une rupture progressive des grands domaines cristal liquides pour former des tactoïdes de taille micrométrique alignés dans la direction de la vitesse avec une organisation interne cholestérique des NCC et leurs axes hélicoïdaux orientés verticalement (mis en évidence par SALS et la présence du pitch dans la direction verticale). En atteignant le plateau de viscosité, dans le domaine du gradient de cisaillement intermédiaire (régime II), les spectres de SALS mettent en évidence la déstructuration de ces tactoïdes microniques en unités plus petites jusqu'à une taille critique inférieure à la valeur du pitch. Le paramètre d'anisotropie moyen calculé à partir des spectres de SALS présente une valeur maximale dans ce régime de plateau II, attribuée à un maximum de l'alignement de ces plus petites unités de tactoïdes dans la direction de la vitesse. Les mesures de SAXS confirment l'orientation de ces plus petites unités de tactoïdes en accord avec l'anisotropie allongée des spectres de SAXS le long de la direction grad v en mode d'observation tangentiel, associée à l'augmentation considérable de l'anisotropie PCA. Cependant, aucune de ces mesures ne permet de discriminer deux types d'organisations possibles des NCC au sein des tactoïdes de plus en plus petits. Il s'agirait soit de quelques NCC encore associées en arrangement hélicoïdal mais de taille inférieure au pitch initial de la suspension au repos, soit du déroulement de l'organisation cholestérique vers un arrangement de type nématique comme rapporté dans des travaux antérieurs (Gray & Mu, 2016), (Schütz *et al.*, 2015), soit encore d'une combinaison des deux. La troisième partie de rhéofluidification aux gradients de cisaillement les plus élevés (régime III) correspond à la déstructuration complète des plus petites unités de tactoïdes, comme en témoigne le SALS, où aucune intensité de diffusion significative n'est détectée. Les observations SAXS à l'échelle du nanomètre, montrent une stabilisation du niveau d'orientation, cohérente avec l'écoulement parallèle de tous les nanocristaux le long de la direction de la vitesse comme dans un arrangement nématique.

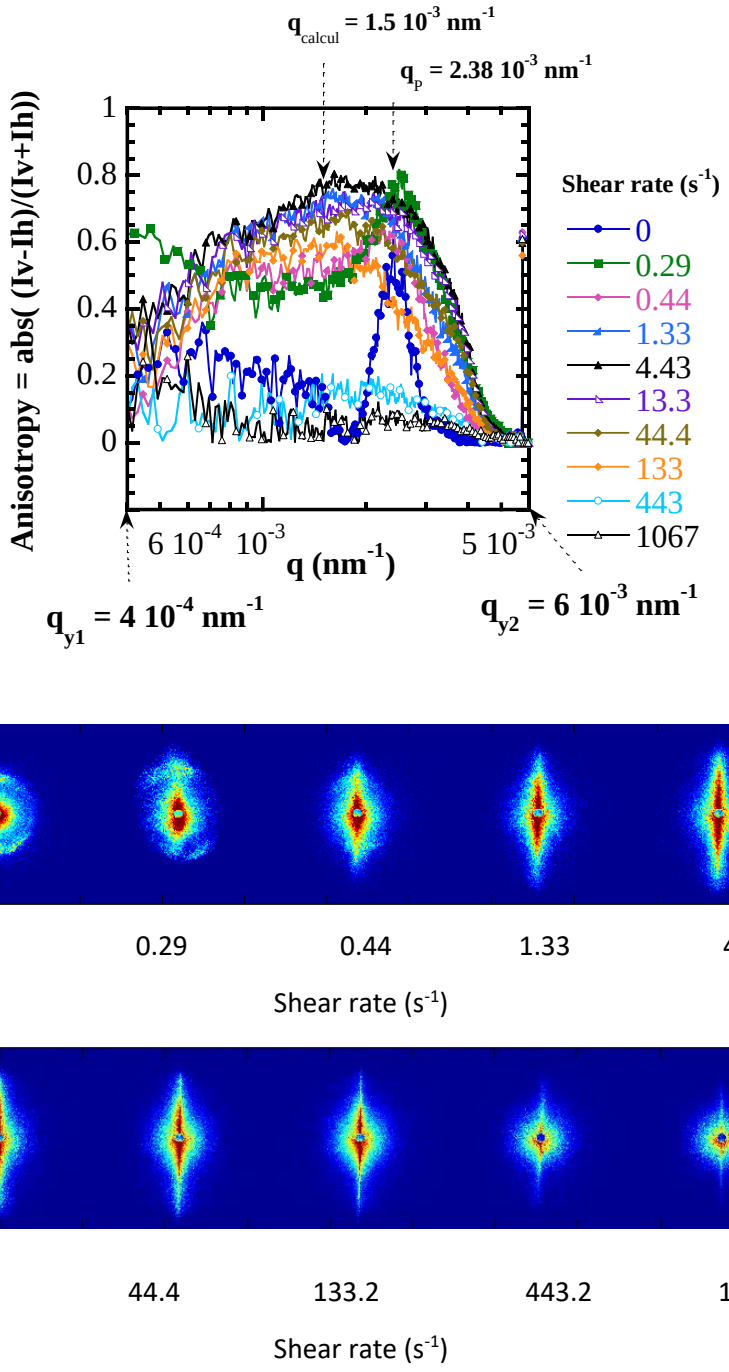


Figure 67 – Spectres de diffusion SALS et paramètre d'anisotropie correspondant en fonction de q, de suspensions de NCC depuis le repos et lors d'écoulements de cisaillements en régime permanents pour les trois régimes I II et III, obtenu suivant la procédure P2. C_{NCC} = 9 wt%, 0.01 mol.L^{-1} NaCl, T = 25°C ± 1

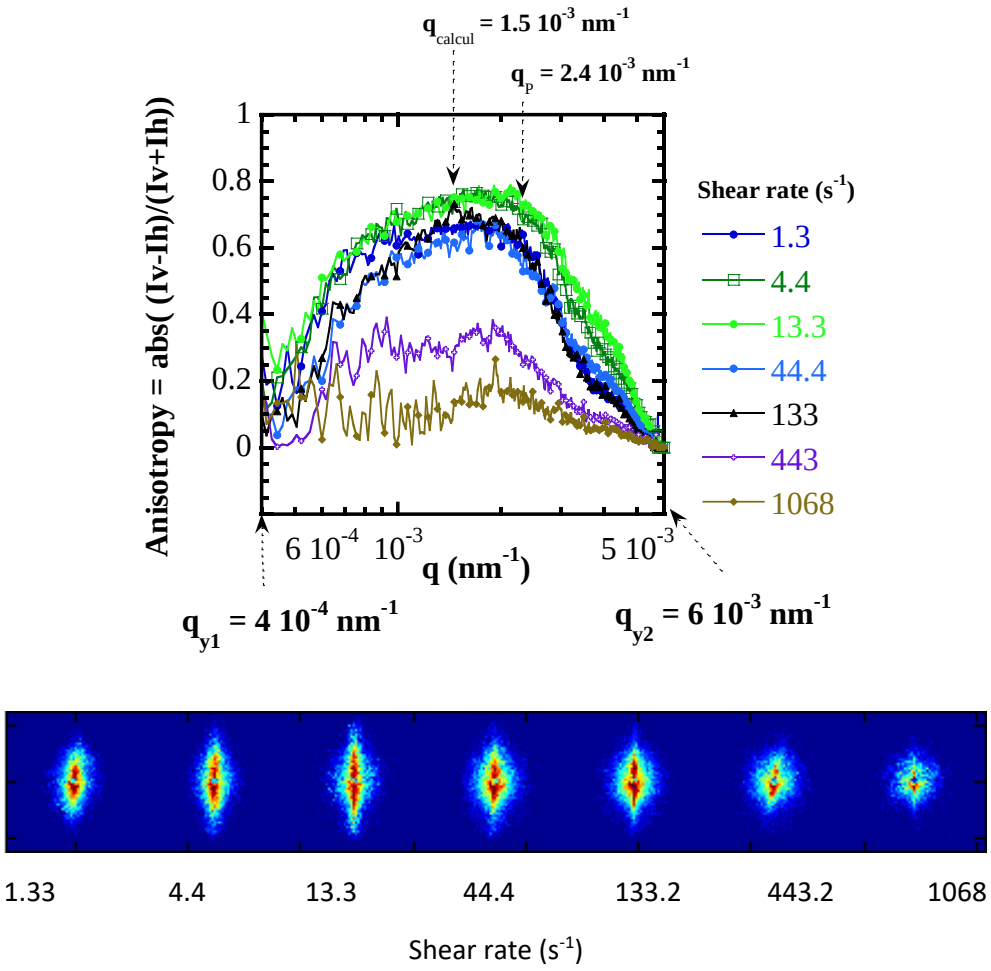


Figure 68 – Spectres de diffusion SALS et paramètre d'anisotropie correspondant en fonction de q, de suspensions de NCC depuis le repos et lors d'écoulements de cisaillements en régime permanents pour les trois régimes I II et III, obtenu suivant la procédure P2. C_{NCC} = 10 wt%, 0.01 mol.L^{-1} NaCl, T = 25°C ± 1

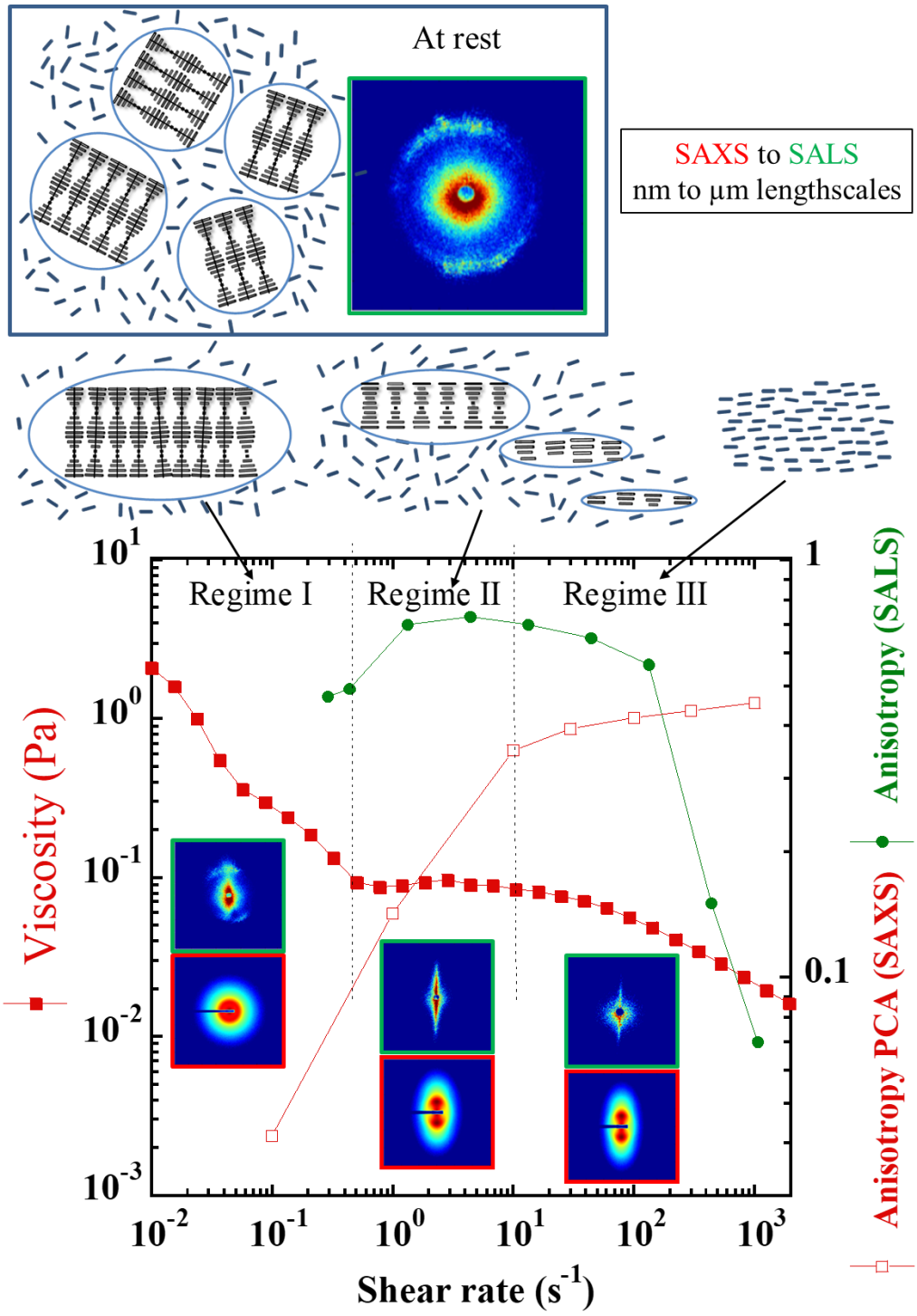


Figure 69 – Description schématique des suspensions de NCC depuis le repos et lors de l'augmentation des gradients de cisaillement appliqués, montrant les transitions des "tactoïdes cholestériques" distribués de manière isotrope au repos, aux "tactoïdes cholestériques" alignés dans le régime I, à la fragmentation des tactoïdes de taille micrométrique dans le régime II, aux NCC orientés isolés dans le régime III. Courbe de viscosité/gradients de cisaillement provenant de mesures rhéométriques, paramètre d'anisotropie déduit des mesures de SAXS et SAL Set Spectres de SAXS et SALS in situ correspondants (C_{NCC} = 9 wt% (ϕ = 5.82 vol%), 0.01 mol.L^{-1} NaCl à T = 25°C ± 1). Les cercles ou ellipses bleus dessinés dans le schéma identifient les domaines associés en structure cholestérique ou tactoïdes par rapport à la phase isotrope.

4. Mécanisme de restructuration des suspensions de NCC lors de l'arrêt de l'écoulement

Deux types d'observations ont été réalisées pour élucider les phénomènes de restructuration après un fort cisaillement. Premièrement, à l'échelle nanométrique par Rhéo-SAXS : après un fort cisaillement à 1000 s^{-1}, la viscosité et les spectres de SAXS ont été enregistrés au cours du temps sous un très faible gradient de cisaillement de 10^{-2} s^{-1}. Cela a permis d'avoir une mesure de couple pour suivre l'évolution de la viscosité et ainsi la corréler aux mesures de SAXS pendant la relaxation et lors du retour à l'équilibre du système sous un faible gradient de cisaillement (Figure 70). Deuxièmement, à de grandes échelles de longueur par SALS selon la procédure P3 : après un gradient de cisaillement élevé de 1068 s^{-1}, le cisaillement a été arrêté et les spectres de SALS ont été enregistrés en fonction du temps (Figure 71, Figure 72 et Figure 73).

Dans le premier type d'observation à l'échelle nanométrique, deux cinétiques de relaxation ont été identifiées correspondant à deux changements marqués de la viscosité et des paramètres PCA. Sur le graphique de la viscosité, un premier régime de relaxation de l'ordre de 700 s (environ 12 min) est suivi d'un second régime de relaxation plus long, établi sur des échelles de temps de 30 min (Figure 70). L'anisotropie quantifiée par le paramètre d'anisotropie PCA, suit parfaitement ces deux processus avec une première diminution marquée de l'anisotropie sur les 700 premières secondes, suivie d'une deuxième cinétique plus lente avec une diminution de l'anisotropie sur des échelles de temps plus longues d'environ 30 min.

Dans le deuxième type d'observation à l'échelle micronique par SALS, lorsqu'un gradient de cisaillement de 1068 s^{-1} a été appliqué, aucun signal de diffusion significatif induit par l'organisation structurelle n'a été détecté. Cela suggère que les NCC s'écoulaient indépendamment, avec une orientation qui ne s'est établie qu'à l'échelle nanométrique des NCC, comme le montrent les données SAXS.

Après l'arrêt du cisaillement, le processus de relaxation suit trois étapes avec des dynamiques différentes :

Étape 1 : lorsque le cisaillement a été arrêté, étonnamment, il n'a fallu que quelques secondes pour que l'organisation à l'échelle micrométrique se rétablisse, grâce à un processus de relaxation rapide. Un spectre de SALS anisotrope de forme ovale orienté dans la direction verticale a été observé à t = 19 s, qui évolue pendant quelques minutes comme le montre la Figure 71a). Les spectres SAXS correspondants sur cette première étape de relaxation sont également allongés verticalement, c'est-à-dire perpendiculairement à la vitesse. Ces observations multi-échelles sont en accord avec la construction rapide d'un domaine nématique orienté à grande échelle s'étendant du nanomètre au micromètre. Cet effet surprenant peut être attribué au comportement caractéristique de cristal liquide de ces particules colloïdales, pour lesquelles la distance interparticulaire constante ainsi que les interactions interparticulaires homogènes entre les cristaux favorisent une réorganisation rapide des particules.

Étape 2 : pendant les secondes suivantes et jusqu'aux 15 premières minutes, la région centrale des spectres de SALS devient progressivement isotrope et montre simultanément l'apparition graduelle d'un pic d'intensité suivant la direction verticale qui augmente en taille et en intensité (Figure 71, Figure 72). Au temps 675 s, l'apparition du q_P est mise en évidence. Cette valeur de q_P correspond bien à celle de la dispersion au repos, qui est liée au pitch des domaines cholestériques dans l'échantillon. Elle est cohérente avec la réorganisation des tactoïdes cholestériques (Liu *et al.*, 2019), (Tran *et al.*, 2018), (Wang & MacLachlan, 2018), (Wang *et al.*, 2016) avec une orientation verticale

spécifique de leur axe hélicoïdal. Ces observations sont étayées par des observations récentes en microscopie à lumière polarisée (Gray & Mu, 2016) qui ont abordé la question de savoir comment la texture des échantillons placés entre lame et lamelle de microscope changent avec le temps de relaxation lorsque l'évaporation est arrêtée. Dans ce travail, les auteurs ont observé une texture transitoire de type nématique, induite par le cisaillement pendant la préparation de l'échantillon pour la microscopie en lumière polarisée. À partir de leur observation optique, ils ont suggéré qu'il existe un mécanisme alternatif pour la relaxation par cisaillement des suspensions NCC impliquant un stade intermédiaire entre les suspensions ordonnées nématiques et chirales nématiques : un intermédiaire de type "twist-bend" et non un déroulement de la phase nématique chirale (Gray & Mu, 2016).

Parallèlement à l'évolution de l'intensité de diffusion autour de ce q_P, le centre des spectres de SALS qui était anisotrope et orienté dans la direction verticale après quelques secondes, devient lentement isotrope comme le montre l'intégration radiale de la Figure 71b). Cette évolution à l'échelle du micromètre est en bon accord avec les mesures de Rhéo-SAXS, soulignant une cinétique rapide de relaxation jusqu'à 700 s pour laquelle le paramètre d'anisotropie PCA diminue fortement alors qu'une augmentation rapide de la viscosité est mesurée (Figure 70). Ce mécanisme de relaxation pourrait être associé à un processus de démixtion qui correspond à la séparation des phases isotropes et cholestériques avec un temps d'induction (environ 675 s). Lettinga *et al.* (2015) ont étudié en détail les différents processus de démixtion de la transition de phase nématique-isotrope de colloïdes en forme de bâtonnets après une fixation de l'état entièrement nématique induit par l'écoulement. Ils ont mis en évidence que les deux types de mécanismes de séparation de phase (décomposition spinodale ou nucléation-croissance) peuvent être distingués au cours des étapes initiales de la séparation de phase à partir (i) de la différence de morphologie (structures interconnectées contre croissance de noyaux isolés) et (ii) du délai avant que la séparation de phase ne s'installe (il n'y a pas de délai pour la décomposition spinodale, alors qu'un temps d'induction fini existe pour le processus de nucléation-croissance). Les caractéristiques de relaxation mises en évidence dans ce travail sur les suspensions de NCC présentent clairement un temps d'induction associé à l'apparition du pitch révélant la formation de tactoïdes cholestériques, ce qui permet de démontrer que le mécanisme de relaxation le plus probable est associé à un processus de nucléation-croissance.

Étape 3 : Après ce processus de relaxation continu, une troisième relaxation plus longue a eu lieu sur un temps allant jusqu'à 1668 s. Les moyennes radiales de ces spectres pendant la relaxation montrent une évolution progressive de la distribution angulaire de l'intensité diffusée autour de ce pic, sur une longue échelle de temps comme présenté dans la Figure 71b). Après environ 30 min, une distribution isotrope est atteinte, donnant lieu à un spectre de diffusion circulaire équivalent à celui d'une suspension au repos (Figure 71, Figure 72, Figure 73). De la même manière, à l'échelle du nanomètre, une évolution plus lente de l'augmentation de la viscosité et de la diminution des paramètres d'anisotropie est mise en évidence jusqu'à 30 minutes de relaxation (Figure 70).

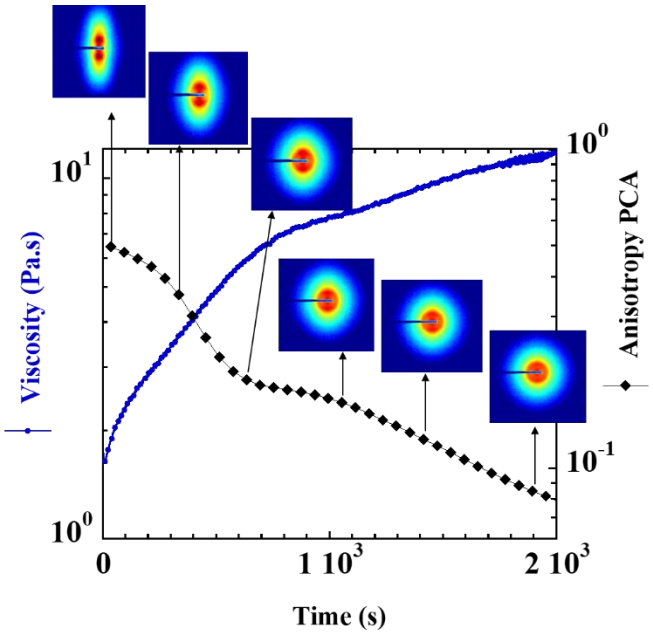


Figure 70 - Mécanismes de relaxation d'une suspension de NCC sous cisaillement de 10^{-2} s^{-1} après pré-cisaillement à 1000 s^{-1}. Évolution de la viscosité en fonction du temps et du paramètre d'anisotropie PCA correspondant, à partir des spectres de SAXS enregistrés simultanément (C_{NCC} = 10 wt% (ϕ = 6.49 vol%) avec une distance échantillon-détecteur D = 2 m et T = 24.5°C ± 1)

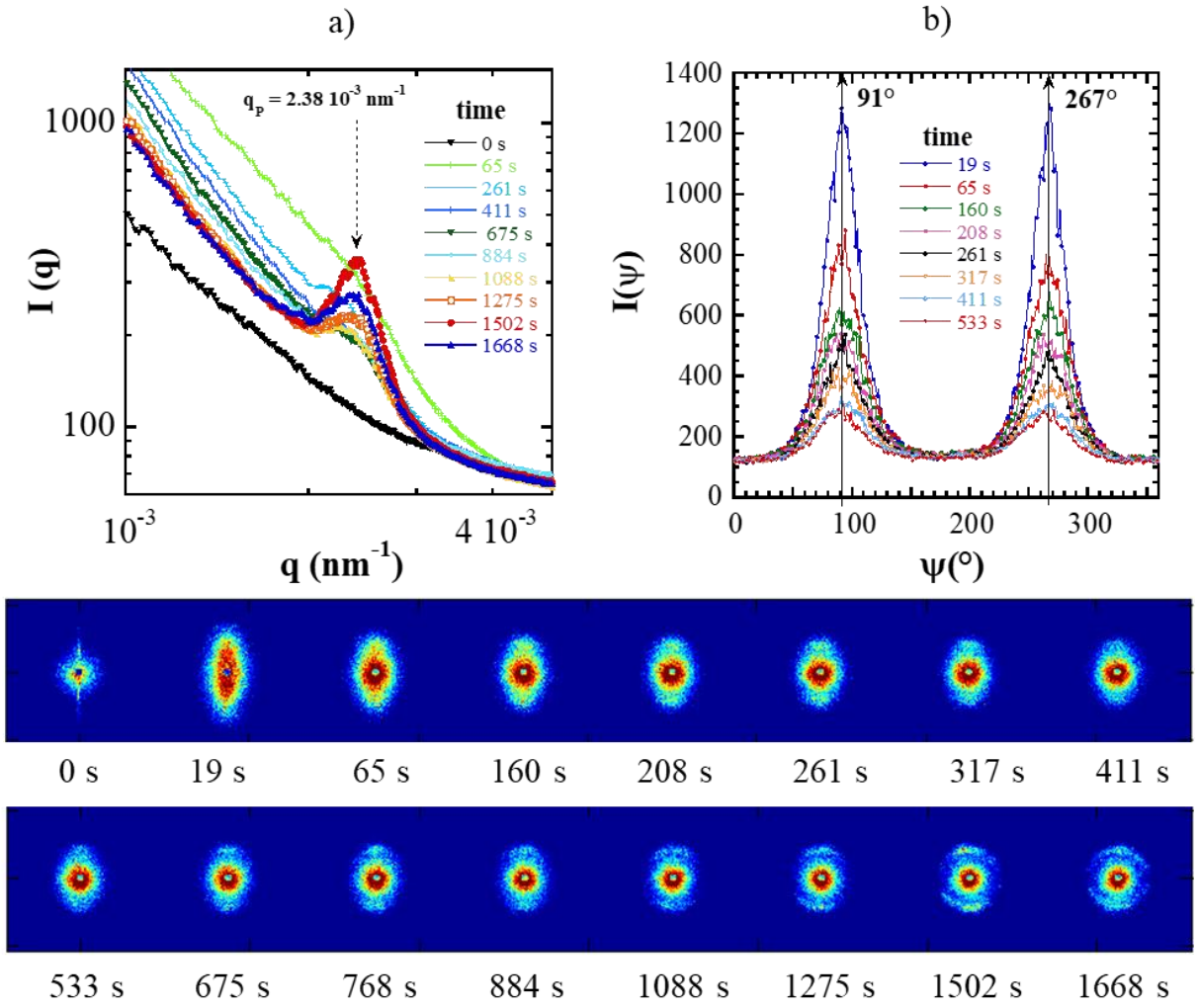


Figure 71 - Relaxation transitoire des suspensions de NCC sous SALS in situ. Spectres de diffusion et intégrations radiales (a) et annulaires (b) correspondantes en fonction du temps, suivant la procédure P_3 avec des taux de cisaillement initiaux appartenant au régime III à 1068 s^{-1}. C_{NCC} = 9 wt% (ϕ = 5.82 vol%) avec 0.01 mol.L^{-1} NaCl à T = 25°C ± 1

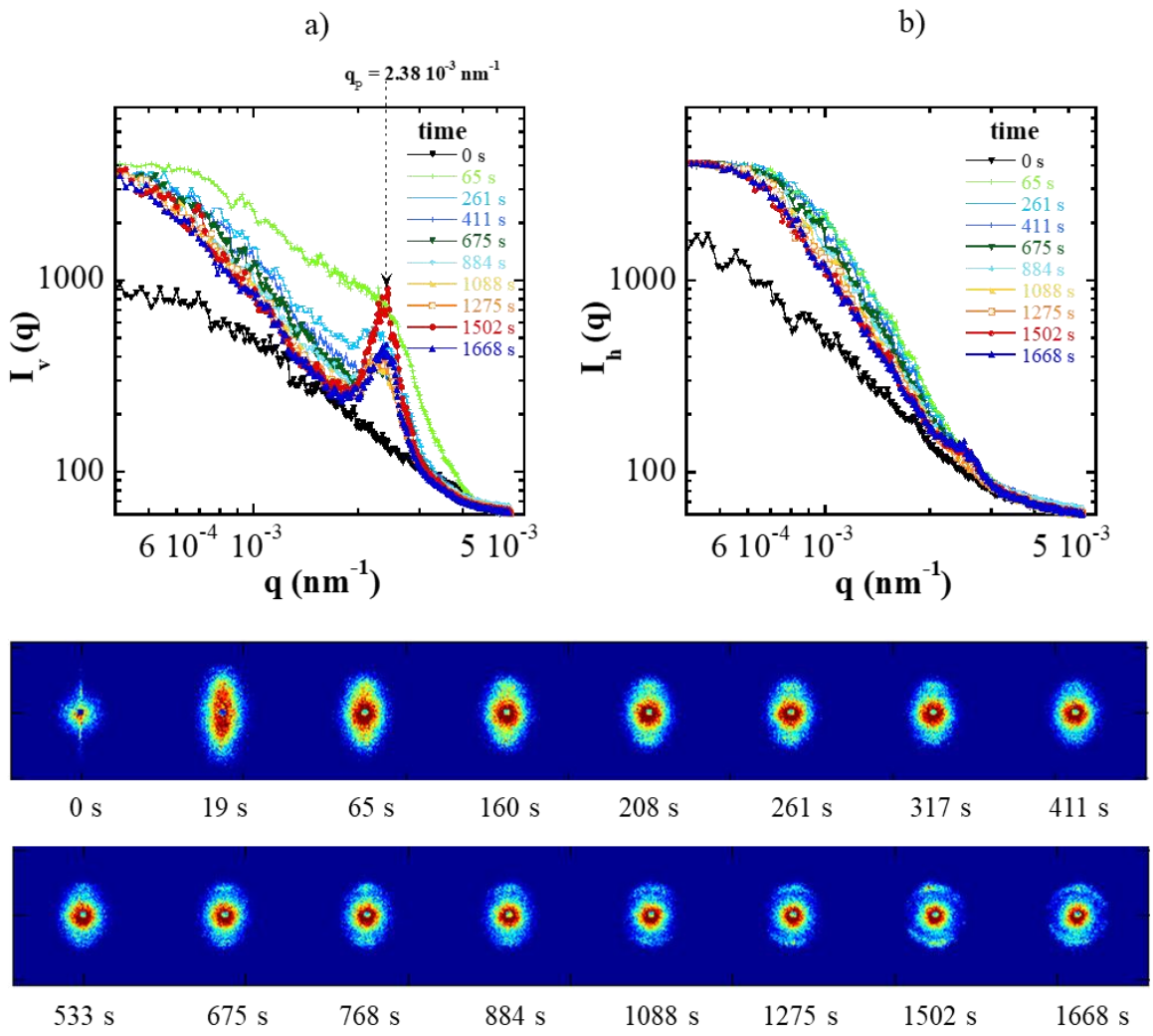


Figure 72 - Relaxation transitoire des suspensions de NCC sous SALS in situ. Spectres de diffusion et intégrations en secteurs angulaires Iv a) et Ih b) correspondantes en fonction du temps, suivant la procédure P_3 avec des taux de cisaillement initiaux appartenant au régime III à 1068 s^{-1}. C_{NCC} = 9 wt% (ϕ = 5.82 vol%) avec 0.01 mol.L^{-1} NaCl à T = 25°C ± 1

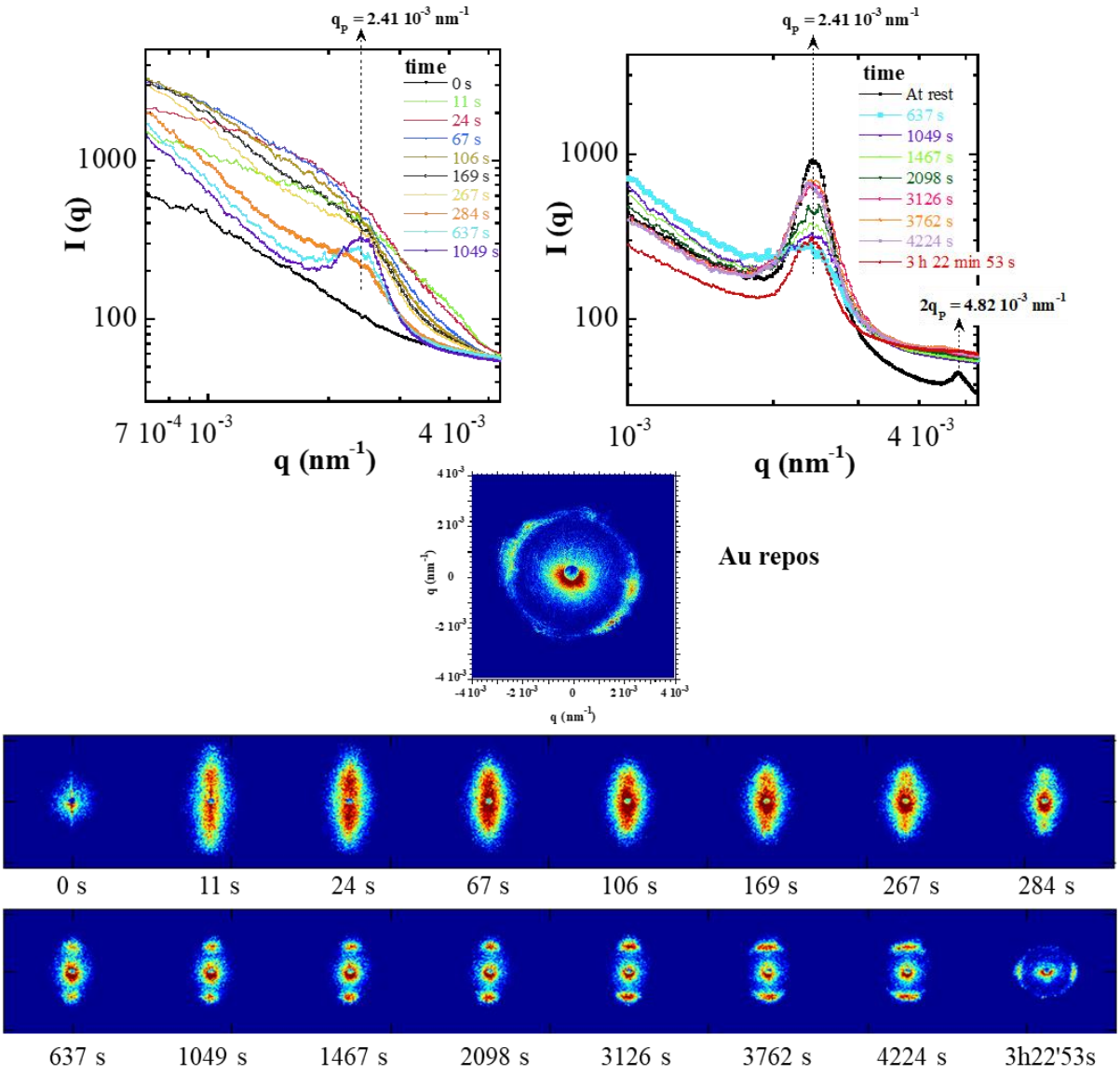


Figure 73 - Relaxation transitoire des suspensions de NCC sous SALS in situ. Spectres de diffusion et intégrations radiales correspondantes en fonction du temps, suivant la procédure P_3 avec des taux de cisaillement initiaux appartenant au régime III à 1068 s^{-1}. C_{NCC} = 10 wt% (ϕ = 6.49 vol%) avec 0.01 mol.L^{-1} NaCl à T = 25°C ± 1

Conclusions

Dans ce travail, le comportement rhéologique complexe à trois régimes typiques des systèmes de cristaux liquides a été étudié pour des suspensions de NCC dans le régime de coexistence de phases isotrope et cholestérique, avec une approche multi échelles, depuis la taille des NCC élémentaires (par Rhéo-SAXS) à celle de leurs assemblages en organisations cholestériques (par SALS sous écoulement). Le changement de viscosité identifié dans les mesures rhéométriques a été corrélé avec les paramètres de structure sur un grand domaine d'échelles de longueurs (les paramètres d'anisotropie, la distance interparticulaire des NCC et la présence ou l'absence du pitch cholestérique) en fonction du temps et du gradient de cisaillement, dans des écoulements stationnaires et transitoires ainsi que pendant la relaxation du système après l'arrêt du cisaillement. Grâce aux données de SALS sous écoulement, les changements dans l'organisation chirale nématique, ainsi que la disparition et la réapparition du pitch sous écoulement et pendant la relaxation, respectivement, ont été décrits pour la première fois. La

combinaison avec les résultats de Rhéo-SAXS en modes d'observation radiale et tangentielle a permis de clarifier les évolutions structurales induites par le cisaillement et les changements dynamiques dans l'organisation chirale nématique pour les différents régimes d'écoulements.

Plusieurs avancées ont été accomplies grâce à cette caractérisation multi-échelle. Tout d'abord, il a été démontré qu'aux gradients de cisaillement les plus faibles dans le régime I de rhéofluidification, une rupture progressive des grands domaines cristallins liquides vers des domaines microniques plus petits sous formes de tactoïdes cholestériques a lieu, domaines qui s'orientent avec leur axe hélicoïdal aligné perpendiculairement à la direction de la vitesse. Cet effet d'orientation avait été précédemment attribué au régime de plateau II (Derakhshandeh et al., 2013), (Haywood et al., 2017), (Orts et al., 1998), (Shafiei-Sabet et al., 2012), (Shafiei- Sabet et al., 2014). Par conséquent, ce résultat clarifie ce qui a été précédemment proposé dans la littérature, en déplaçant l'interprétation actuelle de cette organisation des NCC vers des niveaux de gradients de cisaillement inférieurs.

Deuxièmement, la présence de tactoïdes allongés de taille sub-micrométrique, s'écoulant de manière orientée le long de la vitesse a été clairement mise en évidence dans le régime II du plateau de viscosité. La disparition de la distance reliée au pitch dans ce domaine a été révélée pour la première fois, ce qui démontre que les tactoïdes allongés se fragmentent en tailles inférieures à la taille du pitch.

Troisièmement, les mécanismes de restructuration après l'arrêt d'un fort cisaillement correspondant au régime III, ont été mis en évidence pour la première fois à l'échelle pertinente du micromètre. L'apparition de spectres de SAXS et SALS anisotropes allongés verticalement, c'est-à-dire perpendiculaires à la direction d'écoulement précédente, a mis en évidence un réassemblage rapide impressionnant des NCC dans une organisation de type nématique avec une orientation parallèle des NCC le long de la direction de vitesse précédente, et ceci sur une large gamme d'échelles de longueur (du nanomètre au micromètre). Dans la suite de la relaxation, de manière surprenante, un mécanisme plus lent, associé à une augmentation plus lente de la viscosité, a été établi : cette organisation nématique orientée à grande échelle évolue ainsi vers des domaines micrométriques cholestériques orientés avec leurs axes hélicoïdaux alignés perpendiculairement à la direction d'écoulement précédente. Cette étape de relaxation est associée à un processus de démixtion qui correspond à la séparation des phases isotrope et cholestérique avec un temps d'induction d'environ 15 min. Ceci suggère que le mécanisme de relaxation est probablement principalement associé à un processus de nucléation - croissance. Enfin, aux temps longs de relaxation, une réorganisation beaucoup plus lente de ces grands domaines orientés a lieu vers une distribution isotrope d'arrangements cholestériques pour construire la structure d'équilibre isotrope finale des suspensions de NCC au repos.

L'approche utilisée dans ce travail a permis d'apporter de nouvelles informations sur l'organisation des particules aux échelles de longueurs pertinentes du nanomètre au micromètre, sur les mécanismes de déstructuration / restructuration des suspensions de NCC. Cette approche pourrait être appliquée pour mieux comprendre les mécanismes de structuration lors de l'élaboration de nanocomposites impliquant un traitement impliquant des écoulements de cisaillement comme la filtration tangentielle, afin de fabriquer des matériaux à base de nanocellulose avec un contrôle optimal des propriétés structurelles et fonctionnelles telles que les propriétés conductrices, barrières, mécaniques ou optiques. Elle suggère aussi que lors de la filtration des suspensions de NCC, les propriétés d'écoulement ou l'effet de contrainte extérieure comme les ultrasons dans le canal d'écoulement, mais aussi au voisinage des membranes dans les couches concentrées, peuvent être modifiée drastiquement induisant un comportement de filtration très différent.

Chapitre 4 :

Structuration des couches de polarisation de concentration lors de l'ultrafiltration tangentielle sous ultrasons sondée par SAXS

1. ÉTUDE DE LA FILTRATION DES NCC 113
2. MESURES DE SAXS IN SITU LORS DE LA FILTRATION TANGENTIELLE ASSISTEE PAR ULTRASONS 122

Des mesures à l'échelle procédé ont été effectuées afin de caractériser l'effet des US sur les propriétés de filtration (flux de perméation, taux de rejet) de suspensions de nanocristaux de cellulose soniquées en fonction de différentes conditions opératoires (débits tangentiels, pressions transmembranaires, puissance ultrasonore). Les résultats ont aidé à identifier les couplages entre les différents paramètres du système (ultrasons, concentration en particules filtrées et conditions opératoires de filtration) sur les performances de séparation. L'utilisation de la diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) effectuées à l'ESRF a permis de sonder les phénomènes de concentration au voisinage des membranes par la détermination des profils de concentration, et d'étudier l'influence des ultrasons sur l'accumulation de ces nanoparticules naturelles et la modification des propriétés de filtration.

1. Étude de la filtration des NCC

1. Influence de la variation de la pression transmembranaire

Afin de mesurer l'influence d'une augmentation de pression transmembranaire sur le flux de perméation et donc sur la formation des couches concentrées à la surface de la membrane, la méthode de *PTM Simplifiée* a été utilisée. De plus, la méthode « *Espinasse-Simplifiée* » a été appliquée afin d'évaluer la réversibilité du colmatage de la membrane pour des suspensions de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% pour un débit tangentiel de Q_v = 0.3 L.min^{-1} (Espinasse *et al.*, 2002).

Dans la méthode Espinasse, après chaque augmentation de pression transmembranaire, une pression transmembranaire inferieure en 0.3 bars est imposée en continue afin de sonder la réversibilité partielle ou totale de la couche formée lors de la pression transmembranaire précédente appliquée et ainsi de suite. Avec la méthode simplifiée, après chaque augmentation de pression transmembranaire, nous revenons à une pression transmembranaire initiale de 0.3 bars jusqu'à la fin de l'expérience. La Figure 74 présente des résultats à titre d'exemple.

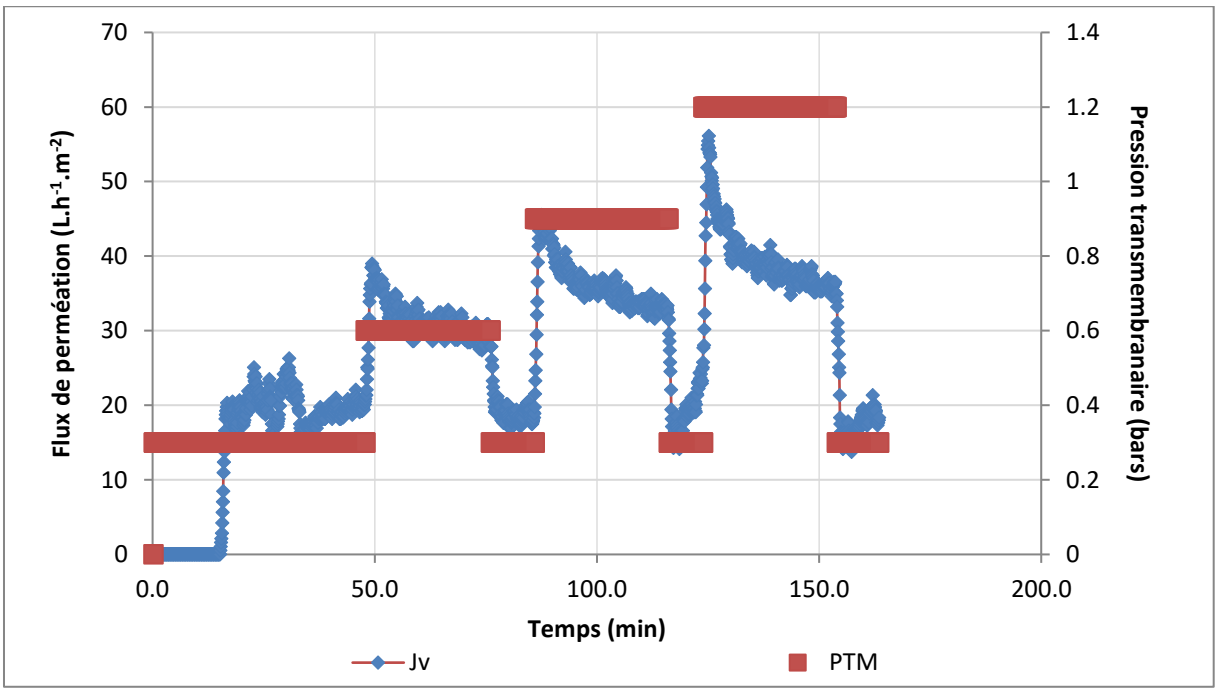


Figure 74 - Variation du flux de perméation en fonction du temps à différentes PTM à un débit d'alimentation constant Q_v = 0.3 L.min^{-1} pour une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% (T = 25°C ± 1)

Structuration des couches de polarisation de concentration lors de l'ultrafiltration tangentielle sous ultrasons sondée par SAXS

L'objectif est de comprendre l'effet simultané de la pression et des conditions d'écoulement imposés sur la réversibilité des couches de polarisation ou de colmatage (Figure 75). Cette figure présente aussi le flux de perméation maximum obtenu lors du changement de pression transmembranaire.

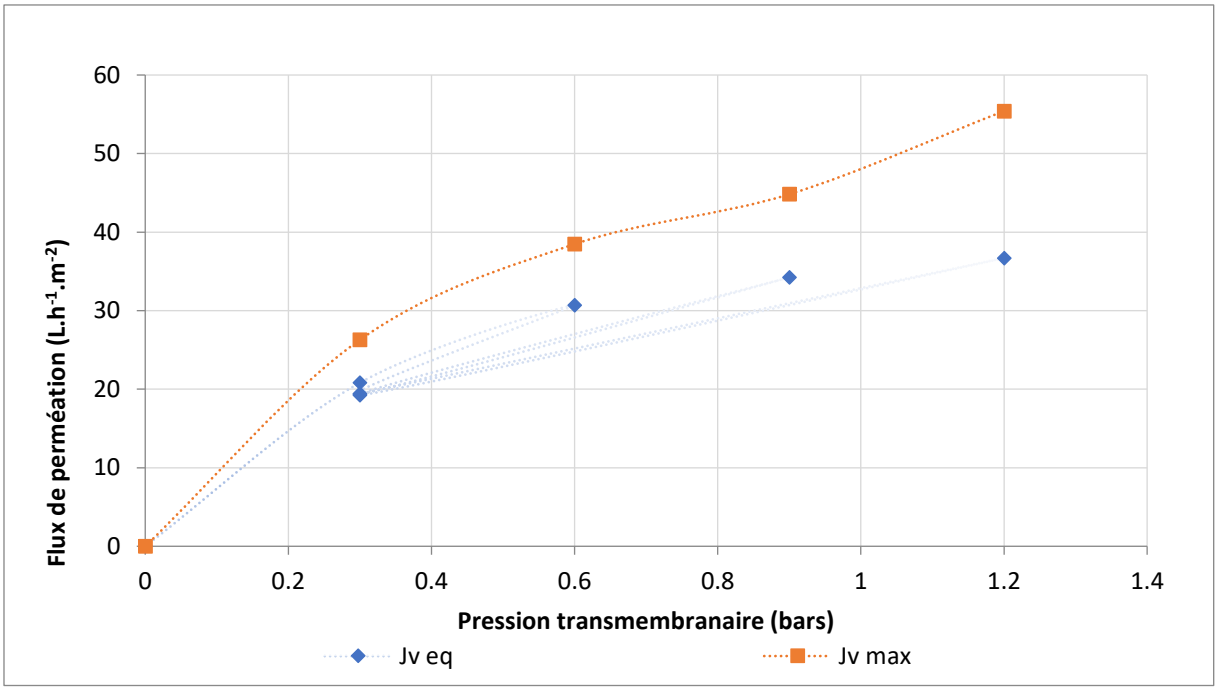


Figure 75 - Variation du flux de perméation en régime permanent en fonction de la PTM à un débit d'alimentation Q_v = 0.3 L.min^{-1} pour une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% (T = 25°C ± 1)

La Figure 75 est une courbe résumant une série d'expériences, similaire à la Figure 74

Dans la Figure 74, le flux de perméation varie en fonction du temps et à différentes pressions transmembranaires imposées au cours de l'expérience. Immédiatement après une augmentation de pression transmembranaire, une chute de la valeur de flux maximale apparaît et une valeur à l'équilibre plus basse est atteinte. Ce comportement est la conséquence de la formation d'une couche à la surface de la membrane qui réduit le transfert de masse et donc le flux de perméation. Concernant les flux de perméation en régime permanent, il apparaît une stabilisation du flux en fonction de la pression transmembranaire vers une valeur limite (flux limite) de 36.7 L.h^{-1}.m^{-2}. Cette tendance traduit ainsi la présence des deux phénomènes limitant l'ultrafiltration : la polarisation de concentration et le colmatage. Enfin, toutes les valeurs de flux à une pression transmembranaire de 0.3 bars restent quasiment invariables à 20 L.h^{-1}.m^{-2} environ à chaque fois que cette pression est réimposée dans la procédure, ce qui traduit une réversibilité de la formation des couches concentrées dans ces conditions opératoires.

2. Mise en évidence de l'effet des US et des modes d'application (préventif et curatif)

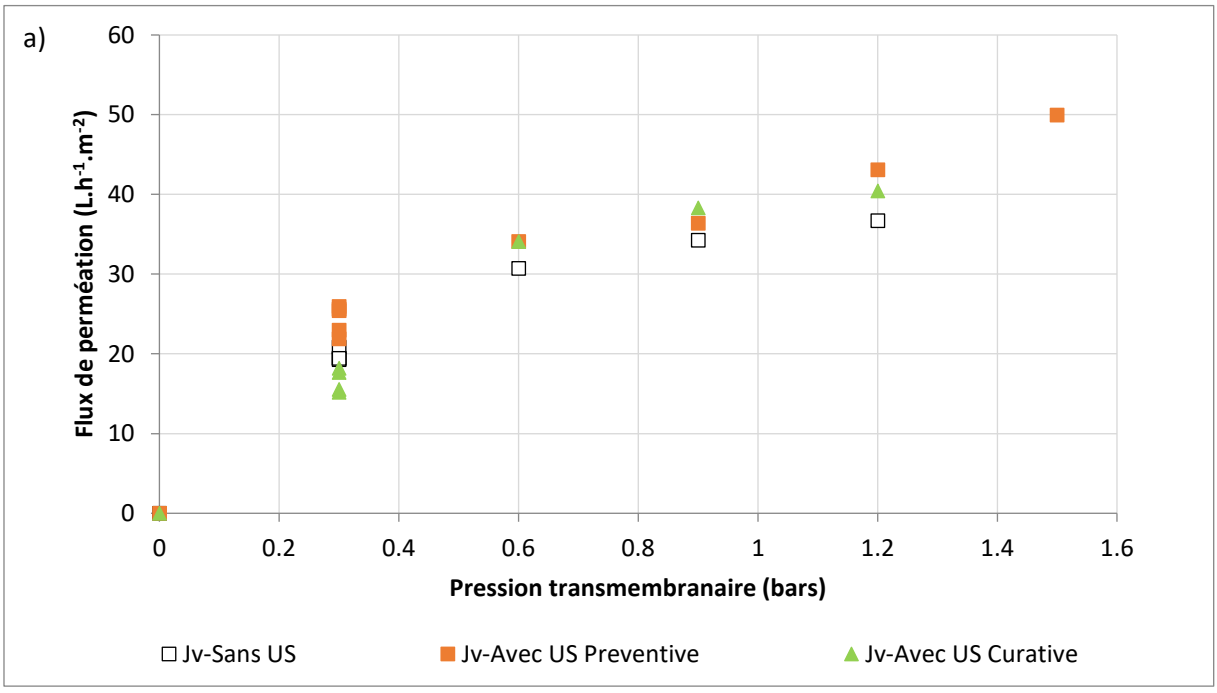
Afin de mesurer l'effet des ultrasons sur le comportement de flux de perméation et du taux de rétention lors de l'ultrafiltration des suspensions de NCC, les mêmes expériences effectuées avec la méthode *Espinasse-Simplifiée* ont été réalisées sous des conditions de débits différents et de 2 modes ultrasonores (Figure 76) : préventif et curatif.

Pour rappel, les paramètres de la sonotrode utilisée sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : Paramètres de la sonotrode utilisée

Amplitude (%)	P_{in} (W)	$I_{in,e}$ (W.cm^{-2})
40	2 ± 1	0.57 ± 0,29
60	4 ± 1	1.14 ± 0,29
80	7 ± 1	2.00 ± 0,29
100	10 ± 1	2.86 ± 0,29

Ainsi, pour la méthode préventive, les ultrasons ont été appliqués dès le début de l'expérience, avant d'alimenter le canal de filtration avec la suspension, pour éviter la possible formation d'une couche dû à l'accumulation de la matière sur la surface de la membrane. Dans la méthode curative, la source ultrasonore a été allumée après un certain temps de filtration dans le but d'observer si elle est capable d'enlever la couche de matière formée proche ou sur la surface de la membrane, ce qui se traduit en une augmentation de la valeur de flux de perméation de façon immédiate à l'ajout des ultrasons.



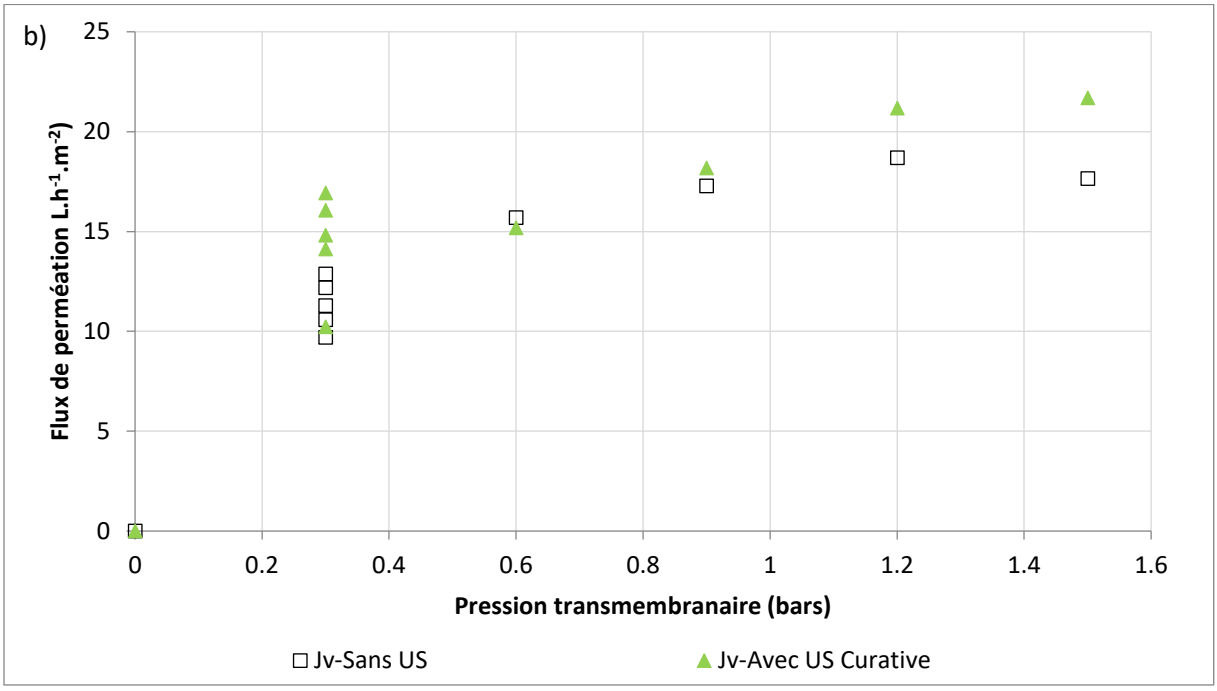


Figure 76 - Variation du flux de perméation en régime permanent en fonction de la PTM de suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% avec et sans ultrasons (P_{US} = 7 W) à a) Q_v = 0.3 L.min^{-1}, b) Q_v = 0.06 L.min^{-1} (T = 25°C ± 1)

Il apparaît de manière claire que le débit tangentiel a une influence considérable sur les valeurs de flux de perméation ; pour une même pression transmembranaire de 1.2 bars à un débit tangentiel Q_v = 0.06 L.min^{-1} dans une expérience sans ultrasons nous obtenons un flux limite de 21.18 L.h^{-1}.m^{-2} et pour un débit tangentiel Q_v = 0.3 L.min^{-1}, le flux est de 36.7 L.h^{-1}.m^{-2}. En effet l'augmentation du débit créée un cisaillement à la surface de la membrane qui réduit l'épaisseur des couches concentrées et donc la résistance au transfert de celle-ci (Rey *et al.*, 2017).

En comparant l'influence des ultrasons sur le flux, dans le cas d'un Q_v de 0.06 L.min^{-1}, les valeurs de flux sans ultrasons et celles de la méthode curative sont proches. Nous pouvons remarquer que les ultrasons n'ont pas un effet très significatif sur le flux, avec une valeur de facteur d'intensification ultrasonore de 1.13 pour une pression transmembranaire PTM = 1.2 bars. Il est cependant important de remarquer que les valeurs de flux pour une pression transmembranaire de 0.3 bars avec ultrasons sont toujours supérieures à celles sans ultrasons confirmant l'effet positif de ces derniers sur la réversibilité des dépôts.

Pour un débit tangentiel Q_v = 0.3 L.min^{-1}, en comparant les valeurs sans ultrasons, celles de la méthode curative avec ultrasons et celles de la méthode préventive avec ultrasons, ces valeurs sont dans un ordre croissant pour une même pression transmembranaire. Ainsi, à 1.2 bars les valeurs de 36.7 ;40.4 ;43.1 L.h^{-1}.m^{-2} sont respectivement obtenues. Ces données montrent que la méthode préventive avec ultrasons est la plus efficace pour obtenir des flux de perméation élevés (Figure 76 a).

Il est également possible de remarquer l'apparition d'un flux limite à faible débit (Figure 76 b), qui est de 17.65 L.h^{-1}.m^{-2} dans le cas sans ultrasons et de 21.7 L.h^{-1}.m^{-2} pour l'expérience avec la méthode curative, à 1.2 bars, où les flux semblent atteindre des valeurs limites qui ne changent plus en fonction de la pression transmembranaire, montrant ainsi qu'une couche plus épaisse est susceptible de se former à un débit plus faible. En mode préventif, (Figure 76 a) ce flux limite n'est toujours pas atteint ce qui offre des conditions opératoires supplémentaires pour le fonctionnement du procédé.

3. Optimisation des paramètres d'intensification ultrasonore et de filtration

1. *Influence de la* puissance *des US*

L'effet des ultrasons peut aussi être mis en évidence grâce à la puissance fournie par la lame. En conséquence, il est attendu qu'à une puissance plus élevée, l'effet des ultrasons sur le flux soit plus fort. Cependant, cette puissance doit être maîtrisée pour éviter d'endommager la membrane. Des expériences avec et sans ultrasons ont été faites de façon intercalée en augmentant la puissance des ultrasons entre deux coupures comme le montre la Figure 77.

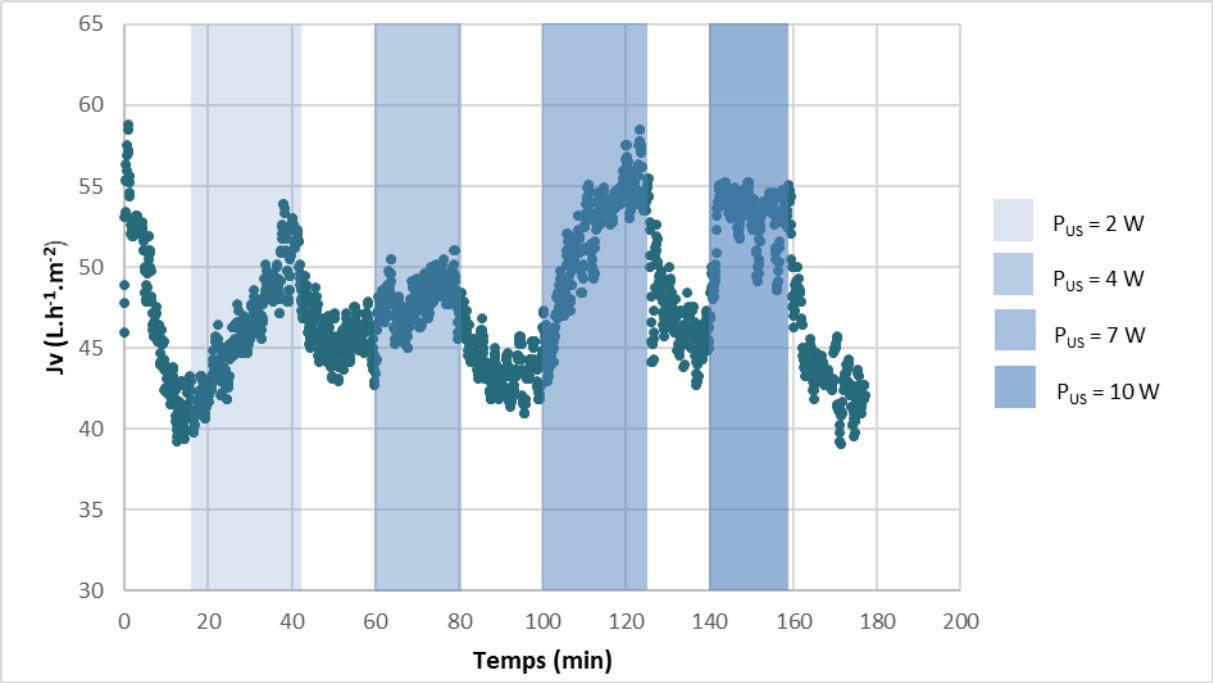


Figure 77 - Variation du flux de perméation en fonction du temps pour un débit d'alimentation Qv = 0.3 L.min^{-1} à différentes puissances ultrasonores pour une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% et une PTM constante de 1.2 bars (position de la lame ultrasonore au plus proche de la membrane (T = 25°C ± 1)

Les amplitudes réglées dans le générateur ultrasonore se traduisent en valeurs de puissance selon le Tableau 4 présentée dans la partie 1.2 de ce chapitre

Dans le cas d'une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% pour un débit tangentiel de Q_v = 0.3 L.min^{-1}, les ultrasons présentent un effet favorisant une augmentation du flux jusqu'une puissance P_{US} = 7 W. Le flux augmente de manière immédiate avec les ultrasons et au -delà de 7W pour la dernière valeur de 10 W appliquée, on ne constate plus d'amélioration supplémentaire en termes d'augmentation de flux induit par les ultrasons (Figure 77). À ce point, le flux diminue légèrement en comparaison à la puissance précédente et il reste ensuite constant à une valeur de J_v = 55 L.h^{-1}.m^{-2}, ce qui met en évidence un effet limite des ultrasons dans ces conditions opératoires.

Cependant, il est intéressant de noter que lors de cette augmentation de 7 W à 10 W de puissance, les ultrasons ont tout de même un effet positif sur la filtration, non pas en termes de flux, mais en termes de rapidité d'obtention du flux maximum en régime permanent. En effet, si on compare le temps nécessaire pour obtenir le flux en régime permanent à chaque puissance, il apparaît que ce temps diminue avec la puissance ultrasonore, et ceci pour une même valeur de 10 W. L'augmentation de la puissance provoque une augmentation des contraintes de cisaillement locales qui viennent déstabiliser les couches concentrées. Lorsque ces couches concentrées possèdent des contraintes trop élevées (supérieures à celles imposées par les ultrasons), alors les ultrasons ne peuvent plus avoir

d'effet sur le flux, mais ont plus un effet sur la cinétique de déstabilisation des couches de contraintes inférieures à celles imposées par les ultrasons.

2. Influence de la puissance des US et de la distance Lame-membrane.

Dans une deuxième partie du travail, un nouvel aspect de l'effets des ultrasons est étudié en changeant la distance entre la lame vibrante et la membrane (*Jin et al.*, 2014). Avec ce changement, il a été envisagé d'optimiser les paramètres d'application des ultrasons. Ainsi la distance entre la lame ultrasonore et la membrane est passée de 11 mm à 7 mm. Ce rapprochement de la lame vers la membrane a mis en évidence une augmentation de l'effet des ultrasons dû aux changements de conditions hydrodynamiques dans le canal et un effet plus significatif des ultrasons sur la matière accumulée à la surface de la membrane. Ces effets hydrodynamiques seront mis en évidence dans le Chapitre 5 de ce manuscrit qui étudie les effets hydrodynamiques d'une filtration de NCC couplée aux ultrasons par Micro-PIV.

Il est possible de trouver le facteur E_{US} pour cette optimisation et mieux comprendre le gain en valeurs de flux.

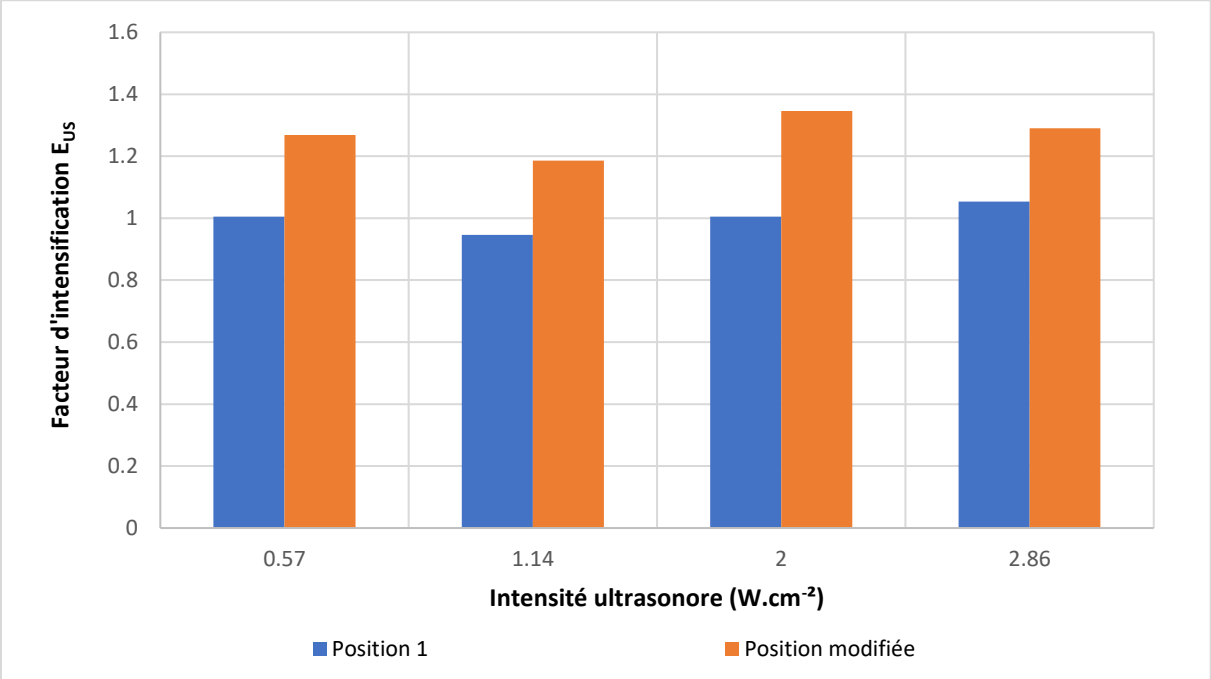


Figure 78 - Facteur d'intensification ultrasonore en fonction de la puissance des US appliquées avant (Position 1) et après modification (Position modifiée au plus proche de la membrane) de la hauteur de lame pour une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt%, Q_v constant de 0.3 L.min^{-1} et PTM constante de 1.2 bars. (T = 25°C ± 1)

Dans la Figure 78, les facteurs montrent bien un effet favorable de cette optimisation avec des valeurs de flux plus élevés pour tous les cas de puissance des ultrasons et un gain maximal de 1.35 pour une intensité de 2 W.cm^{-2} (P_{US} = 7 W) avec le rapprochement de la lame en comparaison à un facteur d'intensification de 1 (sans gain) avant la modification de distance lame-membrane.

Pour cette distance lame-membrane de 7 mm, d'autres essais ont été effectués pour compléter l'étude de l'effet des ultrasons avec différentes concentrations de suspensions et différentes débits (Figure 79).

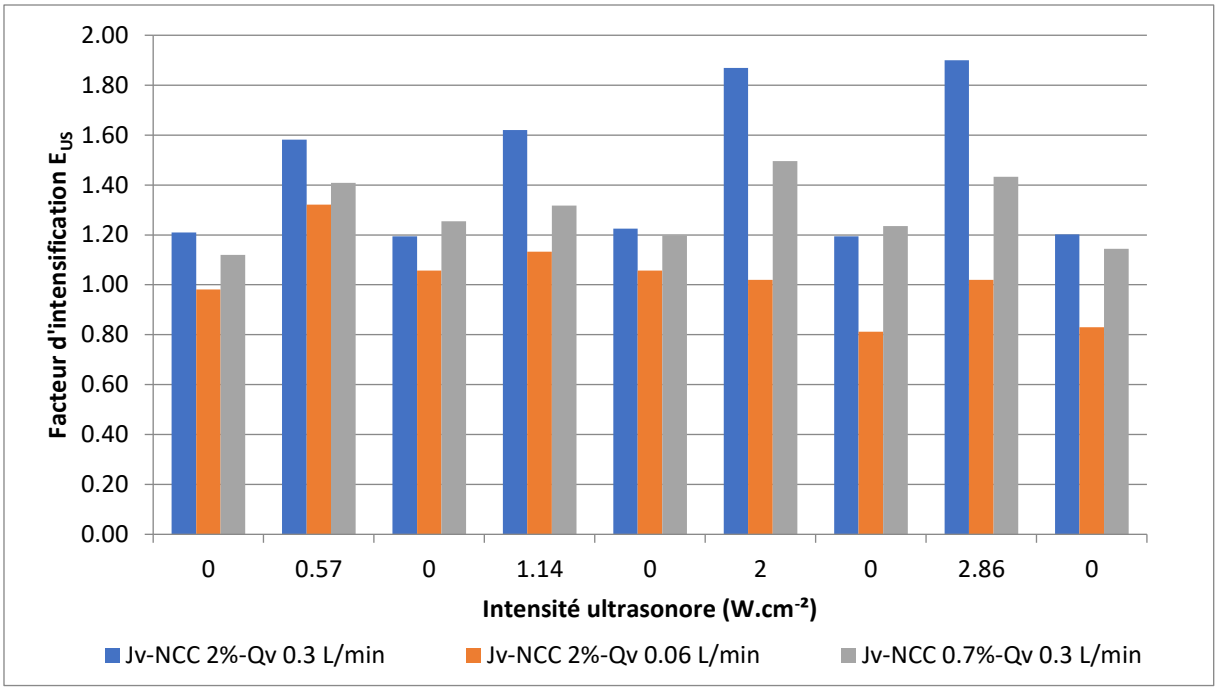


Figure 79 - Facteur d'intensification ultrasonore en fonction de la puissance des US appliquée, en mode curatif pour des suspensions de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% et C_{NCC} = 2 wt%, Q_v = 0.3 L.min^{-1} et 0.06 L.min^{-1} et PTM constante de 1.2 bars (T = 25°C ± 1)

Ainsi, le gain en valeurs de flux grâce aux US est observable dans la Figure 79. Les facteurs sont plus élevés pour une concentration de C_{NCC} = 2 wt% à un débit de Q_v = 0.3 L.min^{-1}. Le fait que ces valeurs soient plus élevées que celles des suspensions à C_{NCC} = 0.7 wt% au même débit, montre que la quantité de matière accumulée sur la membrane qui doit être enlevé par les ultrasons est plus importante à une concentration plus élevée et la différence des flux avec et sans ultrasons est alors également supérieure.

Il est aussi important de noter qu'à un débit faible de 0.06 L.min^{-1} les ultrasons en mode curatif n'ont quasiment pas d'effet positif sur les flux et les facteurs restent proches de 1 ou inferieures.

4. Influence de la variation du débit d'alimentation

Dans cette partie, les effets du débit d'alimentation, Q_v, sur le flux de perméation et sur la compréhension de la stabilité des dépôts ont été aussi investigués.

Les expériences ont été faites à une pression transmembranaire constante de 1.2 bars et à différents débits Q_v en fonction du temps, en commençant par un débit maximal de 0.5 L.min^{-1} et en le réduisant jusqu'une valeur minimale de 0.06 L.min^{-1}.

Dès que la valeur de Q_v minimal est atteinte, le débit est ré-augmenté progressivement et symétriquement jusqu'à la valeur maximale de 0.5 L.min^{-1} afin d'observer si les valeurs de flux reviennent toutes aux valeurs initiales lors de la diminution du débit (Figure 80).

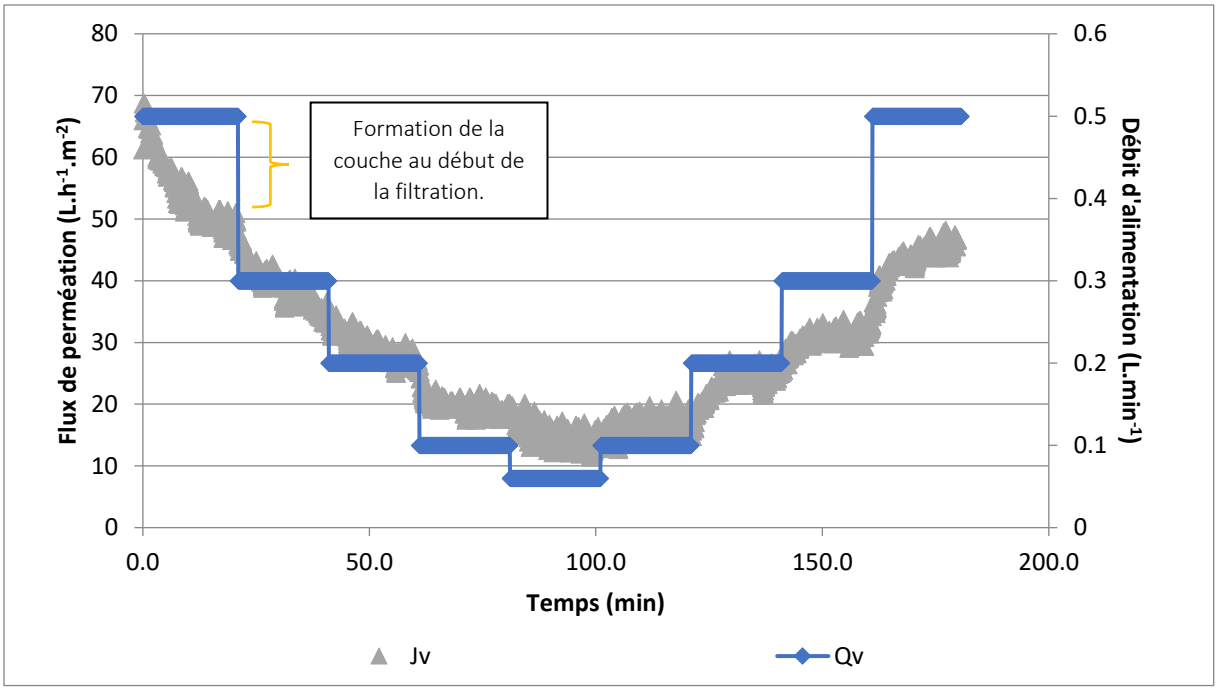


Figure 80 - Variation du flux de perméation en fonction du temps à une PTM constante de 1.2 bars et à différents débits d'alimentation Q_v pour une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% et sans US (T = 25°C ± 1)

La courbe de la Figure 80 peut donner une forme quasiment symétrique si les valeurs de flux ne changent pas à chaque variation de Q_v et si un colmatage irréversible n'est pas atteint sous ces conditions. Si les valeurs de flux de perméation sont inférieures lors de l'augmentation du débit d'alimentation, cela signifie qu'une couche peut être formée pendant le procédé qui n'a pas pu être inversé par les forces hydrodynamiques lors de cette ré-augmentation de débit tangentiel.

La Figure 81 résume ces résultats pour deux concentrations de NCC en présence ou non d'US en fonction du débit. Les numéros indiqués sur la courbe montrent l'étape 1 : la réduction de Q_v, et l'étape 2 : l'augmentation de Q_v.

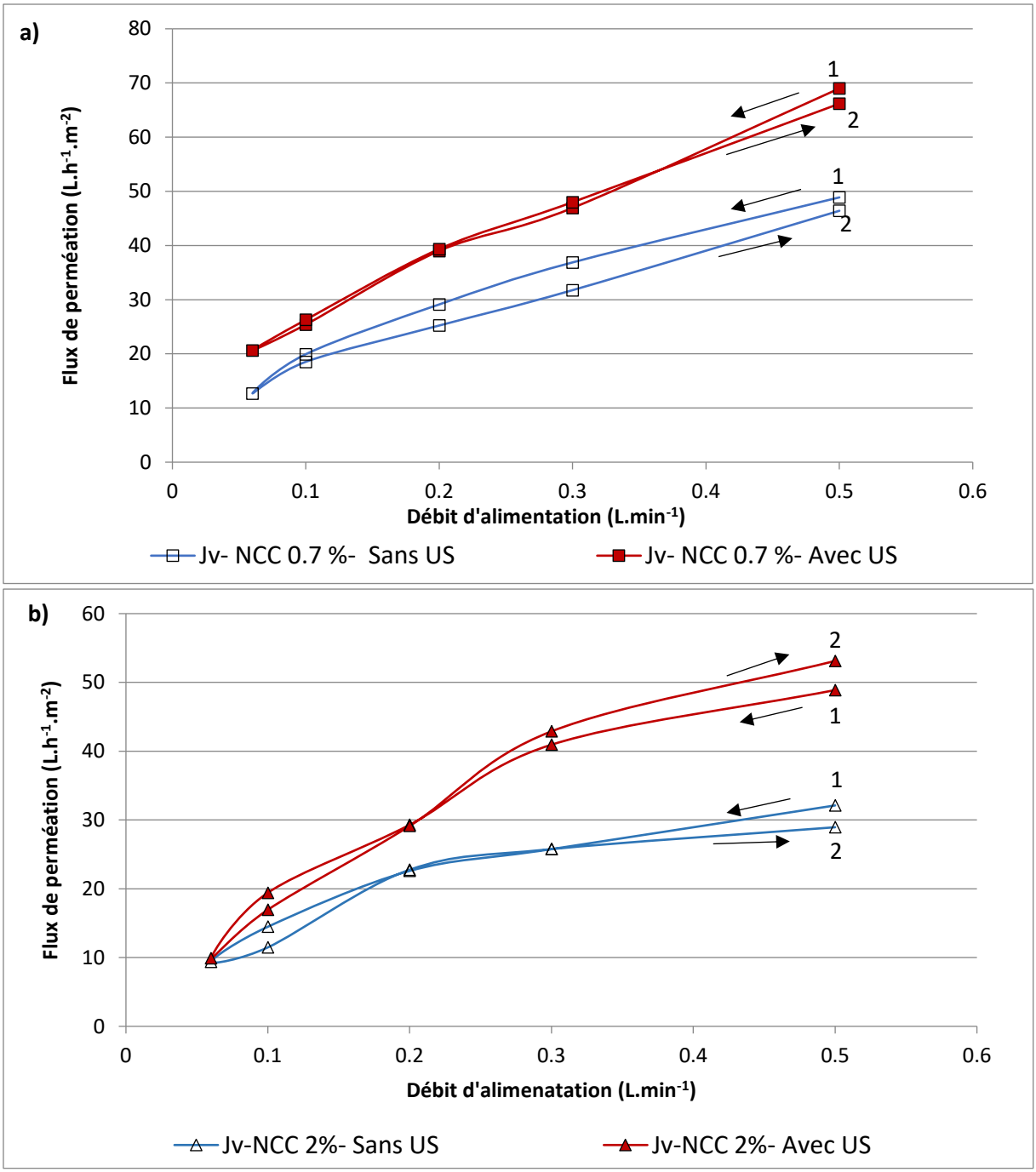


Figure 81 - Variation du flux de perméation en fonction du débit Qv à une PTM constante de 1.2 bars, avec et sans US pour une méthode préventive à une intensité de 2 W.cm⁻² pour une suspension de NCC à a) C_{NCC} = 0.7 wt% et b) C_{NCC} = 2 wt% (T = 25°C ± 1)

Pour une suspension de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% et une pression transmembranaire constante de PTM = 1.2 bars, une différence est observée pour les valeurs de flux sans et avec US d'une puissance de 7 W (Figure 81).

La courbe montre bien que les valeurs de flux sont quasiment symétriques avec ultrasons alors qu'une légère différence de flux est détectée entre la descente et la remontée de débit sans ultrasons. Cependant, il est aussi montré que les différences de valeurs de flux entre les deux courbes, avec et sans ultrason, sont assez significatives. Ceci se traduit par un effet important des ultrasons sur l'augmentation du flux de perméation sur ce système à ces concentrations (Figure 81)

D'autre part, les taux de rétention (TR) de tous les procédés ont été déterminés selon l'équation 3 (Chapitre 1). Dans le Tableau 5, les valeurs de TR pour les suspensions de NCC à C_{NCC} = 0.7 wt% et C_{NCC} = 2 wt% sont observées.

Tableau 5 - Valeurs de taux de rétention pour les procédés de filtration de suspensions de NCC à a) C_{NCC} = 2 wt% et b) C_{NCC} = 0.7 wt% selon les conditions opératoires

C_{NCC} = 2 wt%	
Conditions opératoires	**TR (%)**
Avec US (Mode Curatif) Q_v = 0.3 L.min^{-1}	93.89
Avec US (Mode Curatif) Q_v = 0.06 L.min^{-1}	93.00
Avec US (Mode Préventif) Q_v variable	94.70
Sans US, Q_v variable	96.90

C_{NCC} = 0.7 wt%	
Conditions opératoires	**TR (%)**
Sans US, Q_v = 0.3L.min^{-1}	99.35
Avec US (Mode Préventif) Q_v = 0.3 L.min^{-1}	87.35
Avec US (Mode Curatif) Q_v = 0.3 L.min^{-1}	98.81
Avec US (Mode Curatif) Q_v = 0.06 L.min^{-1}	95.93
Sans US, Q_v variable	96.50
Avec US (Mode Préventif) Q_v variable	95.30

Les résultats indiquent des taux de rétention importants des NCC au cours des différentes conditions imposées généralement autour de 95%. Ces valeurs montrent que les taux de rétention avec ultrasons sont légèrement inférieurs à celles sans ultrasons. De ce fait, nous pouvons faire l'hypothèse que les particules de NCC, soient un peu poussées à traverser la membrane sous l'effet des ultrasons, ou que les ultrasons agissent sur l'orientation des NCC pour faciliter leur transmission. Ceci semble indiquer que l'effet des ultrasons se propage jusque dans le volume du dépôt et au proche voisinage de la membrane. Les variations observées ne sont pas pour autant si élevées ce qui indiquent que l'ultrafiltration couplée aux ultrasons peut être une solution innovante pour produire et concentrer ces nanoparticules.

2. Mesures de SAXS in situ lors de la filtration tangentielle assistée par ultrasons

1. Etude des variations de paramètres lors de la filtration d'une suspension de nanocristaux de cellulose

Les mesures de SAXS doivent permettre de confirmer les effets obtenus en présence ou non d'ultrasons par la mesure des profils de concentration au voisinage des membranes. Les résultats précédents obtenus à l'échelle du procédé montrent que les flux de perméation obtenus sont bien inférieurs au flux que l'on aurait sans couche concentrée (en flux à l'eau) ce qui laisse suggérer que les ultrasons n'éliminent pas complètement les couches de NCC à la surface de la membrane.

Les résultats présentés sont obtenus à partir d'une expérience de filtration avec et sans ultrasons réalisée à l' « European Synchrotron Radiation Facility » de Grenoble sur la ligne ID02. Compte tenu des contraintes de temps allouées, l'expérience n'a pas pu être répétée mais elle apporte des informations importantes sur les effets positifs des ultrasons lors de la filtration des suspensions de NCC.

La Figure 82 présente au cours du temps l'évolution du flux de perméation avec et sans ultrasons sous une pression transmembranaire de 1.2 bars. Différents débits tangentiels ont été appliqués pour permettre de corréler avec les résultats de filtration précédemment obtenus.

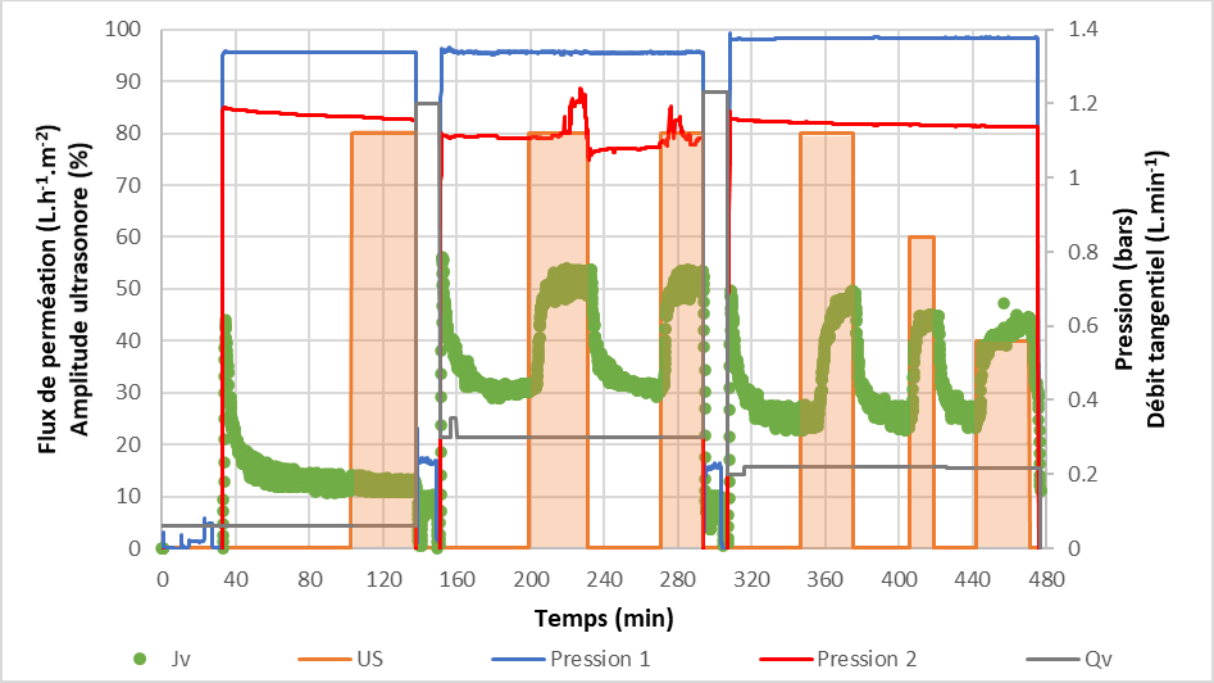


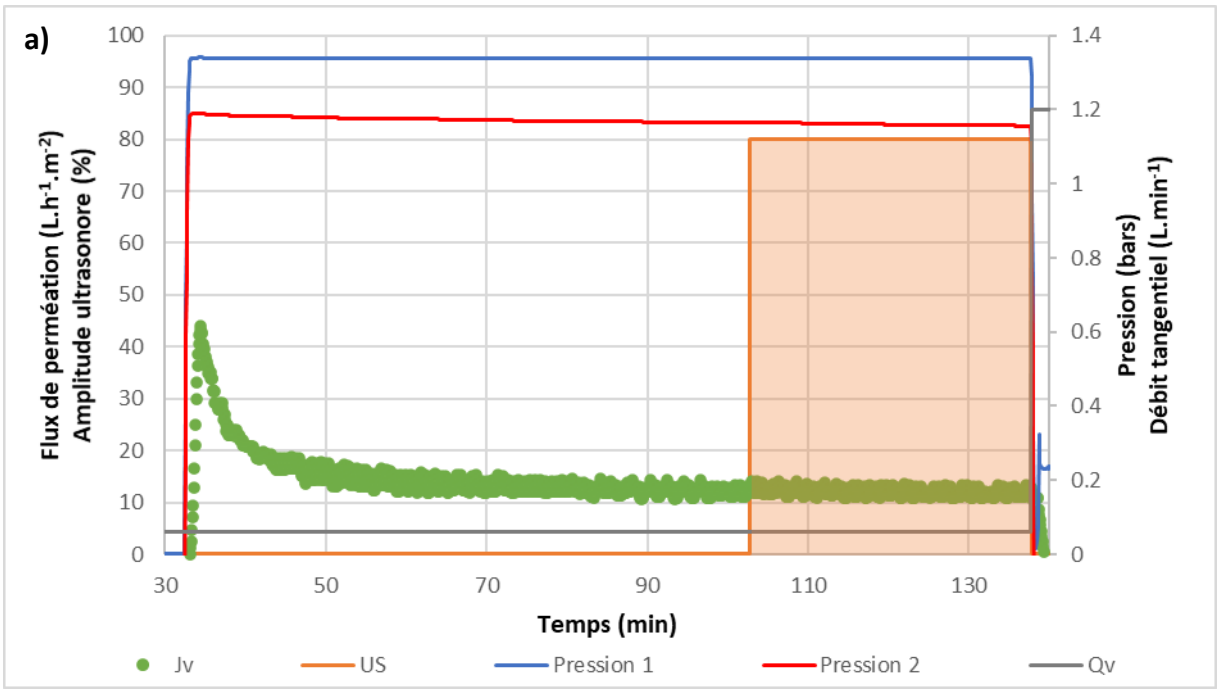
Figure 82 - Filtration de suspension de NCC avec et sans ultrasons sous différentes conditions opératoires d'expériences menées à l'ESRF (C_{NCC} = 0.7 wt%, PTM = 1.2 bars, T = 25°C ± 1, membrane PES 100 kDa, P_{US} = 7 W

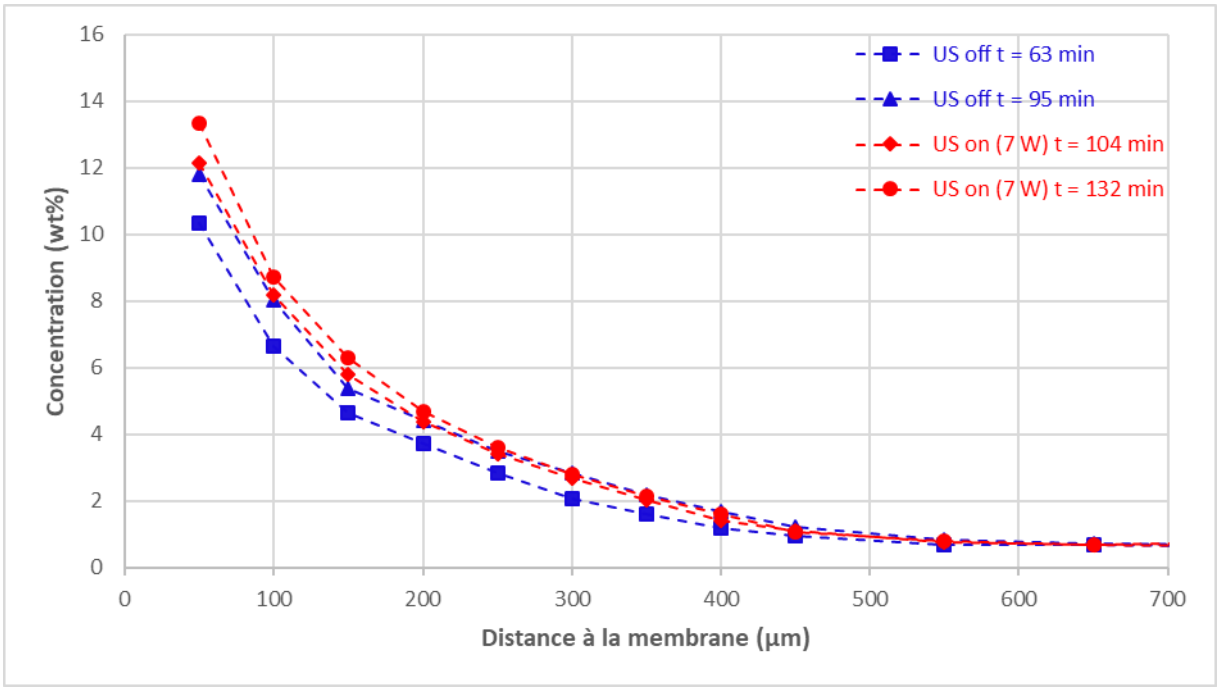
Ces résultats présentent une série de modifications de paramètres opératoires sur une durée de filtration de 8 heures. De 30 min à 140 min, un débit tangentiel de 0.06 L.min^{-1} a été imposé, suivi d'un débit de 0.3 L.min^{-1} jusqu'à 295 min et enfin 0.22 L.min^{-1} pour la dernière partie des expériences. Le flux de perméation sans ultrasons pour le débit de 0.06 L.min^{-1} est beaucoup plus faible que ceux obtenus avec 0.3 et 0.22 L.min^{-1}. Ce résultat est tout à fait logique et rend compte de l'effet des conditions hydrodynamiques au voisinage de la membrane sur les couches concentrées (Rey, 2017). L'augmentation du débit tangentiel permet de réduire l'épaisseur des couches accumulées mais aussi de diminuer la concentration dans le dépôt. Il en résulte ainsi une diminution de la résistance au transfert et une augmentation du flux de perméation.

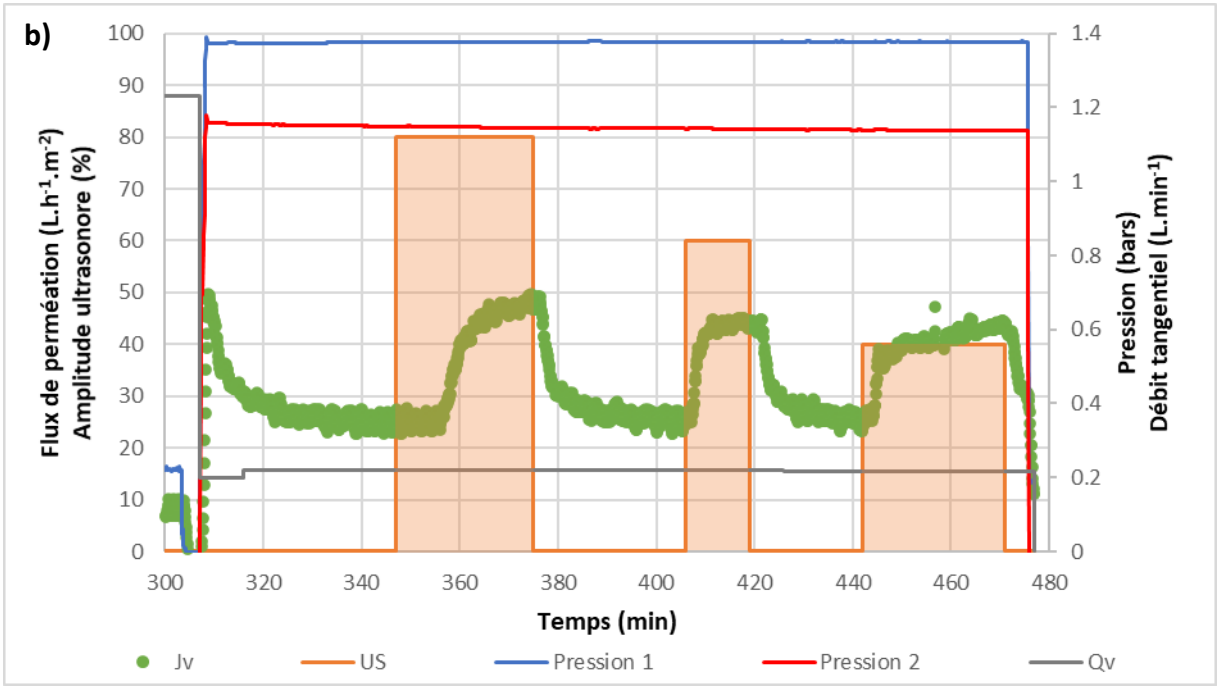
De plus, il apparaît clairement que le débit influence l'effet des ultrasons sur les performances de la filtration. Comme observé dans la Figure 81, l'effet des ultrasons est d'autant plus important que le débit est grand. En effet, pour une puissance ultrasonore donnée, donc une contrainte ultrasonore imposée dans la cellule de filtration, en fonction du débit tangentiel, la couche concentrée est modifiée en termes d'épaisseur mais aussi en termes de niveau de concentration. Ces niveaux de concentration influencent la consistance des dépôts par la modification de leurs propriétés rhéologiques. A faible débit les couches concentrées sont plus denses ce qui réduit l'effet des ultrasons sur le contrôle de la matière accumulée.

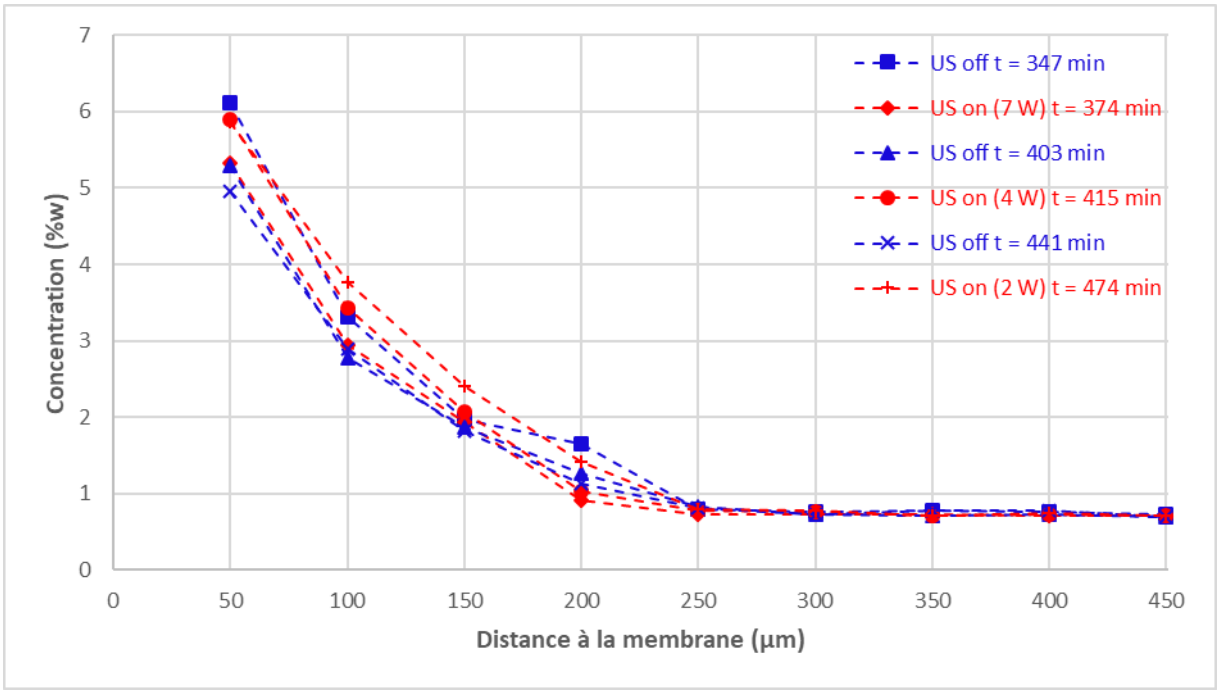
Structuration des couches de polarisation de concentration lors de l'ultrafiltration tangentielle sous ultrasons sondée par SAXS

La Figure 83 permet de mettre en évidence l'effet du débit tangentiel sur la modification des couches en régime permanent avec et sans ultrasons.






b)
Flux de perméation (L.h-1.m-2)
Amplitude ultrasonore (%)
Pression (bars)
Débit tangentiel (L.min-1)
Temps (min)
Jv
US
Pression 1
Pression 2
Qv


Concentration (%w)
Distance à la membrane (µm)
US off t = 347 min
US on (7 W) t = 374 min
US off t = 403 min
US on (4 W) t = 415 min
US off t = 441 min
US on (2 W) t = 474 min

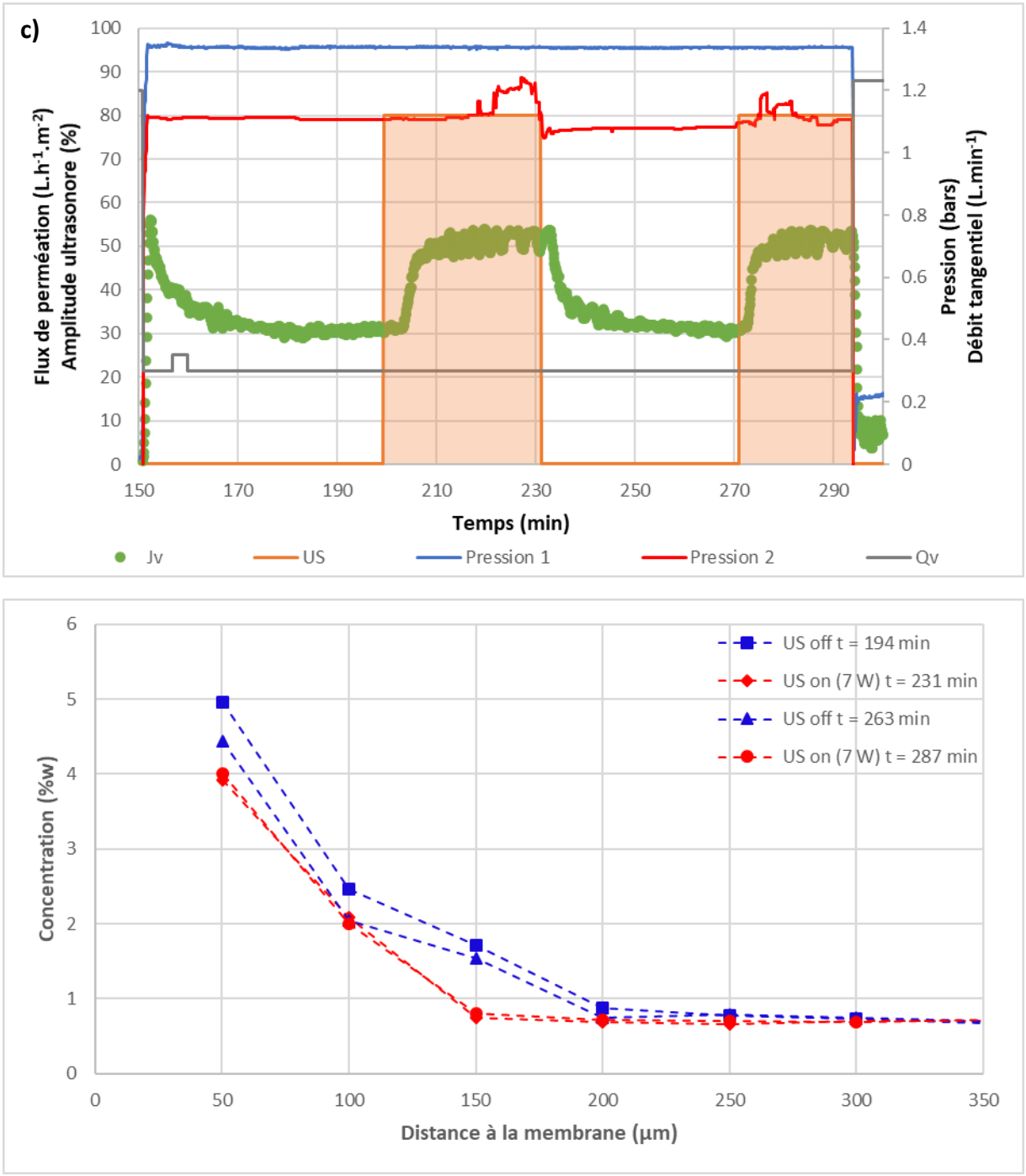


Figure 83 - Flux de perméation au cours du temps et profils de concentration en régime permanent déterminées par SAXS avec et sans ultrasons pour a) Q_v = 0.06 L.min^{-1}, b) Q_v = 0.22 L.min^{-1} et c) Q_v = 0.3 L.min^{-1} (PTM = 1.2 bars, P_{US} = 7, 4 et 2 W, T = 25°C ± 1)

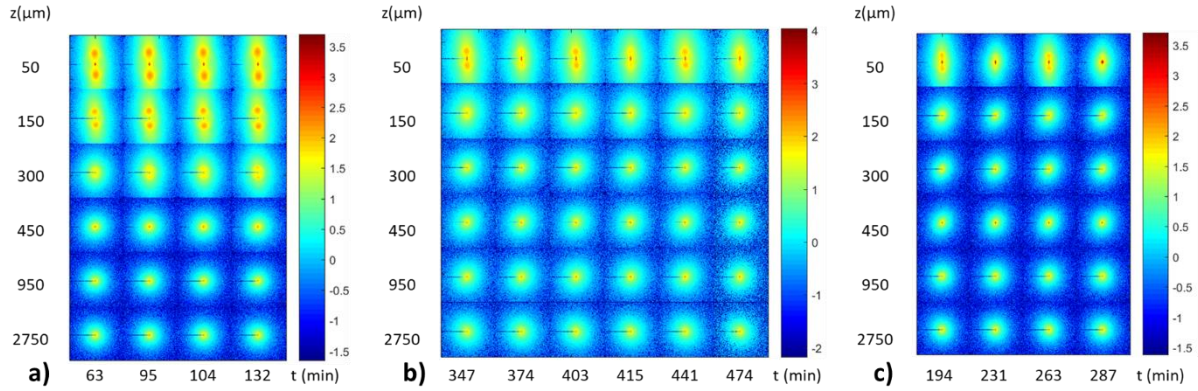


Figure 84 - Spectre SAXS 2D en corrélation avec les profils de concentration en régime permanent avec et sans ultrasons pour a) Q_v = 0.06 L.min^{-1}, b) Q_v = 0.22 L.min^{-1} et c) Q_v = 0.3 L.min^{-1} (PTM = 1.2 bars, P_{US} = 7, 4 et 2 W, T = 25°C ± 1)

La Figure 84 est une représentation des spectres 2D obtenus par SAXS pour cette expérience. Ces spectres mettent en avant la présence de la couche concentrée avec une forte intensité visible au voisinage de la membrane. La Figure 84a) confirme bien que les ultrasons n'ont pas d'effet notable sur la couche et sa concentration. En effet, les spectres 2D ne sont pas modifiés par l'ajout d'ultrasons à la fin de l'expérience (t = 104 min et t = 132 min). En revanche, pour la Figure 84b) et la Figure 84c), on note un effet des ultrasons lorsque ceux-ci sont appliqués : l'intensité des spectres de diffusion diminue, ce qui implique une concentration plus faible en NCC (t = 374 min, t = 415 min, t = 441 min pour b) et t = 231 min, t = 287 min pour c)).

Grâce aux mesures de SAXS et la détermination des profils de concentration, il apparaît clairement que l'hypothèse émise précédemment dans la Figure 82 est vérifiée. Le flux de perméation le plus bas est obtenu dans le cas où la couche est la plus concentrée et la plus épaisse. Ceci s'accompagne d'une anisotropie croissante des spectres de diffusion, mettant en avant une organisation des particules avec leur surface se positionnant parallèlement à la surface de la membrane, induisant aussi une réduction de porosité du dépôt, et donc une réduction du flux de perméation.

De plus ces résultats montrent que même sous ultrasons la couche concentrée reste sur la surface de la membrane ce qui induit une valeur du flux inférieur à celle du flux de perméation que l'on obtiendrait sans dépôt correspondant à celle d'un flux à l'eau.

La Figure 83b) et la Figure 84b) montrent que la modification de la puissance ultrasonore n'a pas d'effet sur l'épaisseur de la couche, ni même sa concentration.

Dans le chapitre suivant de ce manuscrit (Chapitre 5), l'effet des ultrasons sur les conditions hydrodynamiques des écoulements pour plusieurs débits a été étudié afin de mieux comprendre cette augmentation de flux de perméation lors de l'ajout des ultrasons. Il est ainsi discuté des explications possibles d'une augmentation du flux de perméation sous ultrasons : Est-ce que les ultrasons modifient les propriétés d'écoulement, créant ainsi des turbulences au voisinage de la couche, aidant donc au décolmatage ou est-ce que les ultrasons ont un impact sur la couche en elle-même sans modifier l'écoulement induit ?

De plus, le Tableau 6 présente l'épaisseur de la couche concentrée et la concentration au plus proche de la membrane (z = 50 µm).

Tableau 6 : Epaisseur de la couche concentrée et de la concentration au voisinage de la membrane (z = 50 µm) pour différents débits tangentiels et conditions opératoires de la Figure 82

Débit (L.min^{-1})	Epaisseur de la couche (µm)	Concentration à z = 50 µm (wt%)
0.06	600	11
0.22	250	5
0.3	200	4.6

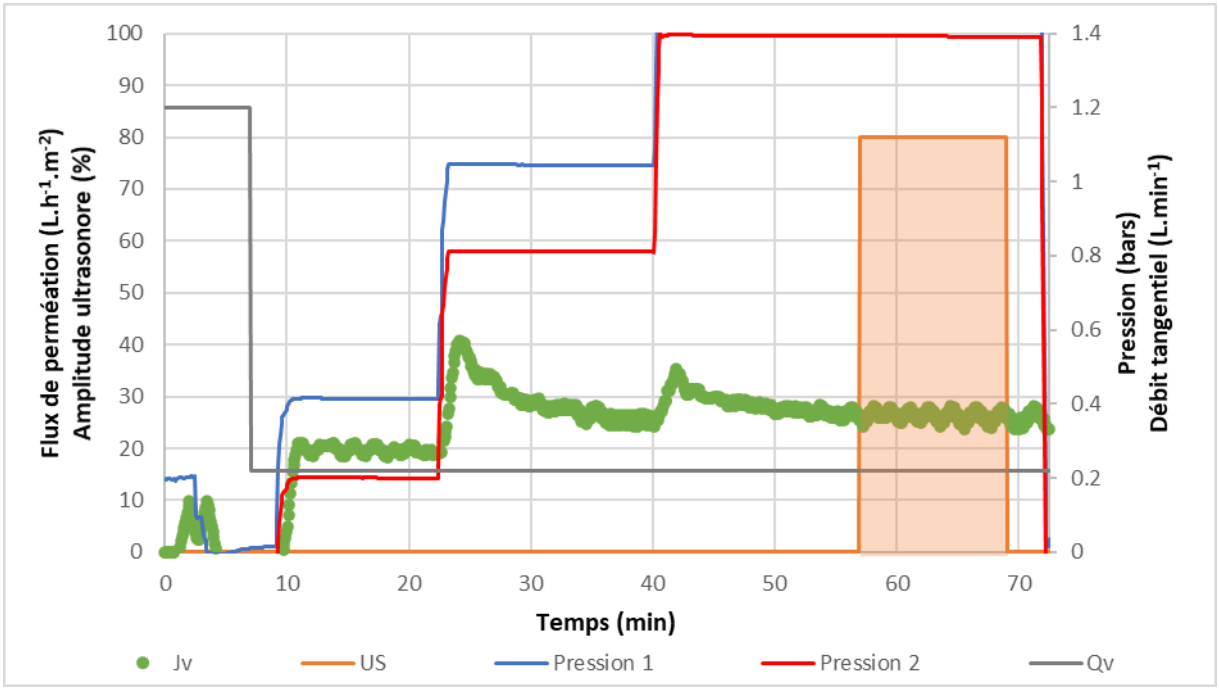
Le Tableau 6 montre effectivement que la modification des conditions d'écoulement au voisinage de la membrane entraîne un changement important de l'accumulation de matière à la surface, responsable des différentes performances de filtration observées. Les valeurs passent de 600 à 200 µm pour une augmentation du débit de 0.06 à 0.3 L.min^{-1} ainsi qu'une réduction de la concentration atteinte à z = 50 µm d'environ moitié moins pour cette même augmentation de débit.

2. Flux limite : Mise en évidence par SAXS et première explication

La notion de flux limite en ultrafiltration a toujours été interprétée. Différentes recherches menées sur ce sujet (Taddei *et al.* 1986), (Howell, 1995), (Gésan-Guiziou *et al.*, 1999) (Romdhane, 2014) indiquent que le flux limite résulte d'une augmentation de l'épaisseur de la couche concentrée ou de sa concentration venant compenser l'augmentation de pression. Ces explications paraissent plausibles mais il apparaît important de pouvoir vérifier cela expérimentalement. Dans des travaux précédents sur des suspensions d'argiles (Pignon *et al.*, 2012), l'apparition d'un flux critique a été corrélé avec la formation d'une couche concentrée révélée par SAXS in situ, et les propriétés de réversibilité de cette couche ont été mises en évidence.

Les résultats présentés ci-dessous ont permis pour la première fois de donner de premières explications sur l'apparition du flux limite pour l'ultrafiltration de suspensions de NCC.

La Figure 85 présente les résultats d'une expérience réalisée à l'ESRF au cours de laquelle à débit tangentiel constant, la pression transmembranaire a été augmentée au cours du temps.



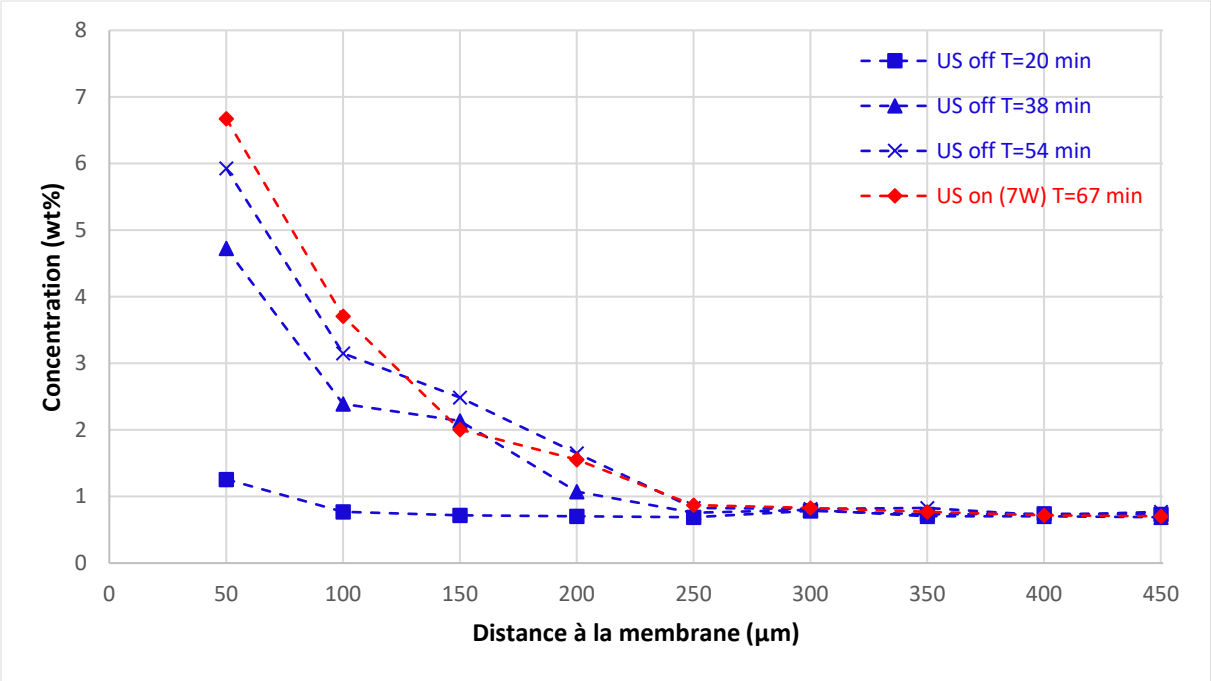


Figure 85 - Flux de perméation au cours du temps et profils de concentration en régime permanent déterminées par SAXS avec et sans ultrasons pour un débit tangentiel Q_v = 0.22 L.min^{-1}, à une valeur de pression transmembranaire variable (PTM = 0.3 bars (t = 20 min), PTM = 0.9 bars (t = 38 min) et PTM = 1.2 bars (t = 54 min)) (T = 25°C ± 1)

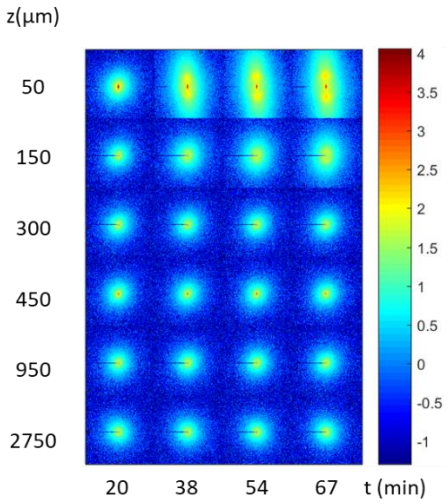


Figure 86- Spectre SAXS 2D en corrélation avec les profils de concentration en régime permanent avec et sans ultrasons pour un débit tangentiel Qv = 0.22 L.min^{-1}, à une valeur de pression transmembranaire variable (PTM = 0.3 bars, PTM = 0.9 bars et PTM = 1.2 bars) (T = 25°C ± 1)

A faible pression transmembranaire de 0.3 bars, le flux de perméation est de 20 L.h^{-1}.m^{-2} et passe à 25 L.h^{-1}.m^{-2} pour les pressions transmembranaires de 0.9 et 1.2 bars, valeur égale au flux limite sous ses conditions de filtration. Dès la seconde pression imposée, le flux limite est atteint. Sous ses conditions et grâce aux mesures de SAXS, la couche concentrée la plus fine est obtenue à 0.3 bars avec une épaisseur de 100 µm et une concentration de C_{NCC} = 1.3 wt% à z = 50 µm au plus proche de la membrane. Sous ces conditions opératoires un flux de 20 L.h^{-1}.m^{-2} est atteint. Lorsque la pression est augmentée, la quantité de matière accumulée fait augmenter l'épaisseur de la couche concentrée jusqu'à une épaisseur de 250 µm comme observé Figure 83. Lorsque la pression augmente sous le régime de flux limite, seule la concentration au sein de la couche augmente, passant de C_{NCC} = 4.8 wt% à C_{NCC} = 6 wt% à z = 50 µm.

Ainsi, il semblerait qu'au flux limite, l'augmentation de la concentration au sein de la couche concentrée compense l'augmentation de pression transmembranaire et donc de force motrice induisant un flux constant.

Conclusions

L'étude de la filtration des suspensions de NCC sous champs ultrasonores montre que les ultrasons modifient les performances de la filtration, et donc la manière dont la matière est accumulée à la surface de la membrane.

Les effets observés sur les performances de filtration peuvent varier en fonction des conditions opératoires mises en œuvre.

L'effet des ultrasons sous mode préventif se montre plus efficace et permet d'éviter ou de diminuer l'accumulation de matière à la surface de la membrane. En effet, il a été observé que le flux de perméation continu à augmenter au cours du temps à pressions transmembranaires croissantes et sa valeur limite n'a pas encore été observée aux pressions maximales explorées dans ce travail (1.5 bars). Par ailleurs, la méthode curative de type Méthode Espinasse-Simplifiée mise en œuvre, a montré un effet d'augmentation de la perméabilité sous ultrasons pour des débits élevés (Q_v = 0.3 L.min^{-1}) et peu de modifications à un débit inférieur de Q_v = 0.06 L.min^{-1}. Néanmoins, en utilisant une méthode curative en alternance des conditions avec ou sans ultrasons, les résultats montrent une meilleure efficacité d'augmentation de flux de perméation jusqu'à une puissance limite de 7 W avec des facteurs d'intensification ultrasonore d'environ 1.5. Ces résultats ont aussi révélé que les effets des ultrasons pour augmenter la performance de la filtration, à un même débit élevé de 0.3 L.min^{-1}, sont plus marqués à une concentration plus élevée en NCC de C_{NCC} = 2 wt%.

Dans une deuxième partie du travail cherchant à optimiser les effets des ultrasons, la modification de la position de la distance lame-membrane a produit des différences considérables dans les valeurs de flux. De ce fait, la distance de la source ultrasonore à la membrane de filtration est un facteur à prendre en compte pour augmenter l'efficacité des ultrasons et améliorer les flux de perméation. Ces résultats confirment les conclusions précédentes à savoir que plus la lame est proche de la membrane, et donc de la couche concentrée, plus les ultrasons sont efficaces, permettant d'agir au cœur de l'accumulation des particules. Par ailleurs, il a été montré récemment que pour des suspensions concentrées de NCC au voisinage de C_{NCC} = 9 wt% à C_{NCC} = 10 wt%, les ultrasons pouvaient induire des orientations des particules suivant la direction verticale correspondant à la direction de propagation des ondes ultrasonores (Pignon et al., 2021). Ces niveaux de concentrations de C_{NCC} = 9 à C_{NCC} = 10 wt% correspondent à ceux atteints dans les couches concentrées lors de la filtration. Il serait alors intéressant d'étudier un effet de rapprochement de la lame vibrante vers la membrane, pour évaluer si une modification d'orientation des NCC, non pas parallèlement à la membrane comme montré jusqu'ici, mais perpendiculairement à la membrane, pourrait être induite par ces ondes ultrasonores à proximité de la membrane. Une telle orientation des NCC verticalement pourrait ainsi engendrer une forte augmentation des flux de perméation de par l'organisation verticale des NCC favorisant la formation de canaux dans le sens de la pression transmembranaire.

Dans l'étude des variations de débits, le système se montre quasiment réversible en valeurs de flux, sans et avec ultrasons. En revanche, avec l'application des ultrasons, les valeurs de flux augmentent de manière importante à débits tangentiels croissants. Les ultrasons ont bien un effet bénéfique sur la filtration de nanoparticules de cellulose, ce qui permettrait d'envisager une solution intéressante pour l'application industrielle de séparation et concentration des NCC.

L'augmentation de la puissance des ultrasons pour observer des effets plus importants reste une voie à explorer pour optimiser l'efficacité de la filtration. Ainsi, plusieurs études en faisant varier les conditions opératoires, tels que la pression transmembranaire, le débit d'alimentation, la concentration des suspensions et les modes d'applications des ultrasons sur ces variations permettront d'obtenir de nouveaux résultats pour améliorer notre compréhension des phénomènes impliqués. Ces nouvelles approches permettront d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes responsables de la réduction des flux de perméation, afin d'être utilisés dans de nombreuses applications industrielles.

Chapitre 5 :

Caractérisation hydrodynamique par Micro-PIV

1. CARACTERISATION ET ETABLISSEMENT DE L'ECOULEMENT POUR DIFFERENTS DEBITS 135
2. CARACTERISATION DE L'ECOULEMENT INDUIT PAR LES ULTRASONS 139
3. ETUDE DES EFFETS DES ULTRASONS EN ECOULEMENT 142
4. MESURE DE CHAMP DE VITESSE EN PRESENCE DE COUCHES CONCENTREES 144

Ce chapitre résume les principaux résultats obtenus en Micro-PIV dans la cellule de filtration pour des conditions silencieuses ou sous ultrasons, avec ou sans filtration des suspensions de NCC. Une première partie a été dédiée à la détermination des régimes d'écoulement au sein du canal de filtration sous différentes valeurs de débits tangentiels présentés dans le chapitre 4 précédent. A partir de ces données références, les effets hydrodynamiques des ultrasons sans écoulement ni filtration ont pu être révélés pour la première fois, et montrent que les ondes ultrasonores induisent des écoulements turbulents dans le canal de filtration, s'intensifiant avec l'amplitude imposée. Ensuite, afin de mieux comprendre l'effet positif des ultrasons observés dans le chapitre 4 durant la filtration, des résultats en Micro-PIV sous les mêmes conditions ont été obtenus. Ils révèlent principalement que lorsque l'écoulement tangentiel est imposé, ces forces hydrodynamiques l'emportent sur celles des ultrasons, sans pour autant perturber et réduire l'effet des ultrasons sur les couches concentrées au voisinage des membranes induisant une augmentation du flux de perméation. Des effets locaux de streaming ou de cavitation, plus que des effets mécaniques (contraintes de cisaillement) semblent être à l'origine de l'intensification du transfert dans l'ultrafiltration des suspensions de NCC.

1. Caractérisation et établissement de l'écoulement pour différents débits

Les mesures du champ de vitesse ont été réalisées sur le plan transversal médian de la cellule correspondant au centre de celle-ci (sur une longueur de 3 cm). Ces mesures ont été effectuées sur une plage de débits présentés dans le tableau ci-dessous dont les nombres de Reynolds correspondent à des régimes laminaires (Re<2000) :

Tableau 7 : Détails des paramètres d'écoulements

Q_v (L.min^{-1})	Q_v (m^3.s^{-1})	U_{moy} (m.s^{-1})	U_{max} (m.s^{-1})	Re	Δt (µs)
0.018	3.00E-07	9.38E-03	1.88E-02	50	11594
0.06	1.00E-06	3.13E-02	6.25E-02	167	3478
0.2	3.33E-06	1.04E-01	2.08E-01	556	1043
0.3	5.00E-06	1.56E-01	3.13E-01	833	696
0.6	1.00E-05	3.13E-01	6.25E-01	1667	348

Deux séries de mesures ont été obtenues avec des cellules différentes. La première série correspond à des essais réalisés sans lame US en partie haute de la cellule mais en présence d'une paroi supérieure en forme de T mimant la position géométrique de la lame vibrante. Néanmoins, cette première cellule (C1) présentant un défaut d'opacité en partie basse (ce qui est gênant pour les visualisations de couche accumulée lors de l'ultrafiltration des suspensions de NCC), il a donc été décidé de construire une nouvelle cellule (C2) qui a été utilisée en présence de la lame US en partie haute et avec membrane en partie basse.

Les débits explorés sont identiques pour les deux séries, et la reproductibilité a été testée pour chacune des cellules en effectuant systématiquement trois essais pour chaque débit et pour chaque configuration. Les champs d'observation horizontaux le long de la membrane au milieu de la cellule, sont respectivement de 53 mm pour la première cellule C1 et de 30 mm pour la seconde C2 (Figure 87).

La Figure 88 montre les iso-contours de vitesse longitudinale et sur la Figure 89 une extraction de profils de vitesse en partie centrale de la cellule est présentée, afin de les comparer dans un premier temps au profil théorique de Poiseuille et de mettre en évidence l'évolution du champ de vitesse en fonction de l'augmentation du débit et de la cellule utilisée.

La Figure 88 présente également à gauche les résultats obtenus pour C1 et à droite ceux pour C2. Les iso-contours de vitesse montrent globalement un comportement attendu avec en zone centrale une vitesse maximale répartie de manière homogène pour les faibles débits. En revanche, lorsque le nombre de Reynolds augmente l'écoulement est perturbé présentant des zones de recirculation en parties haute et basse de la cellule. Les écoulements présentent également une accélération de fluide, celle-ci se stabilisant au milieu de la zone observée.

De plus, les anomalies de champ de vitesse sont plus prononcées avec la seconde cellule C2 pour laquelle la présence de la lame US engendre de perturbations non négligeables.

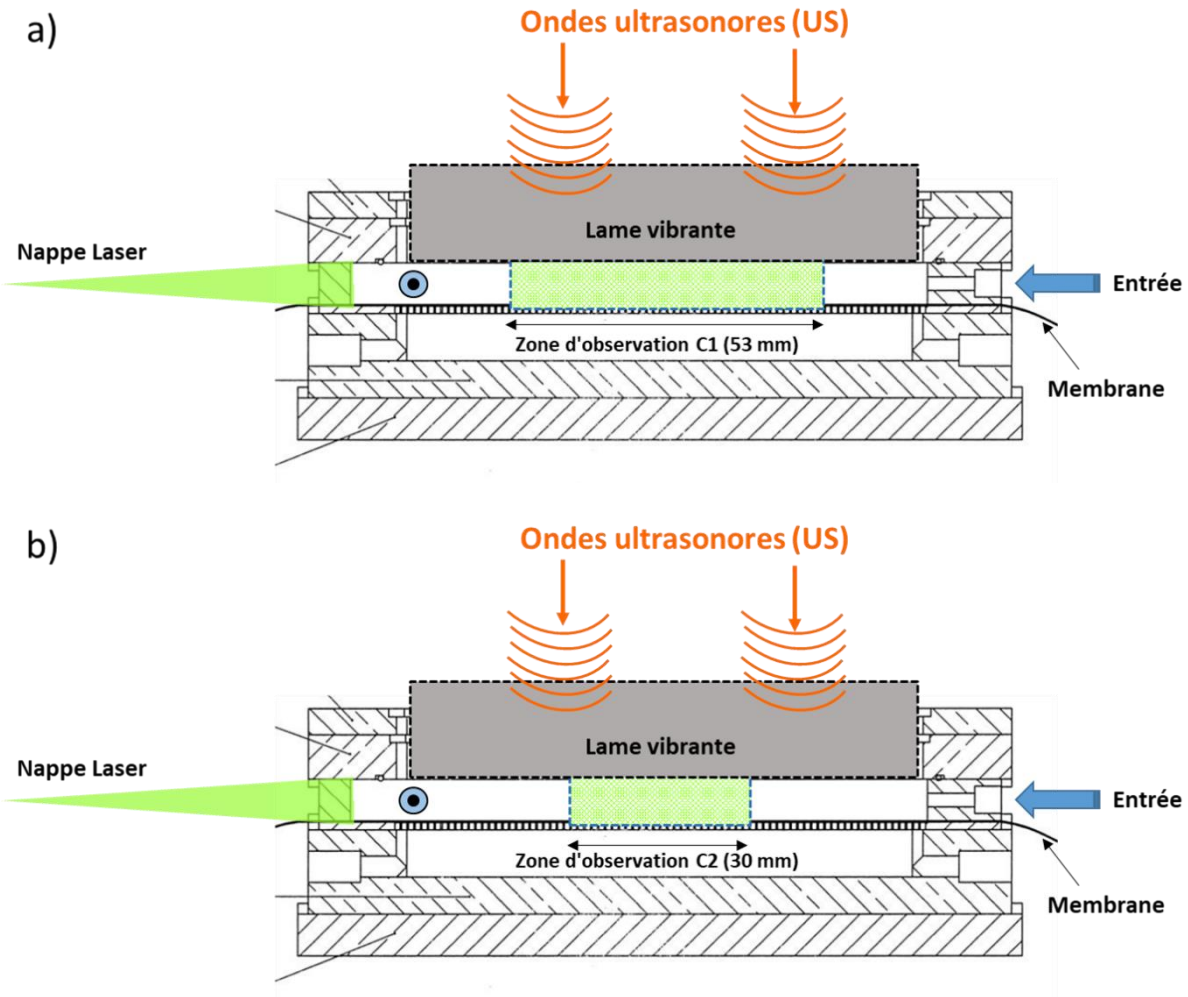


Figure 87 - Schéma de la cellule de filtration couplée aux ultrasons détaillant les zones d'observation de a) la cellule C1 et b) la cellule C2

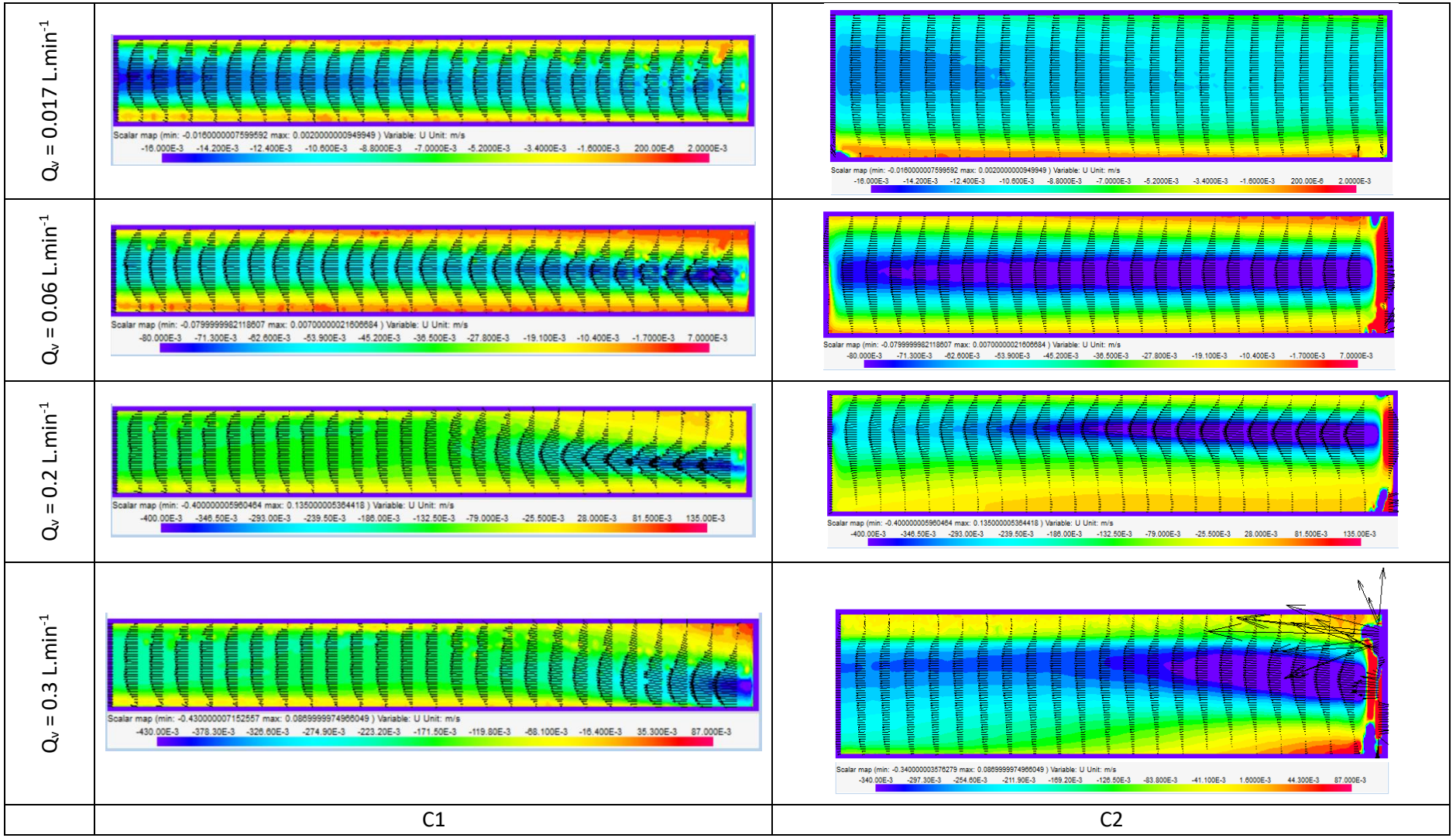


Figure 88 - Comparaison pour les cellules C1 et C2 des iso-contours des vitesses U pour différents débits appliqués (sans membrane) (T = 25°C ± 1)

Sur les Figure 89 a) et b), il a été choisi de représenter les profils de vitesse adimensionnées par la vitesse maximale ainsi qu'un profil théorique de type Poiseuille. Pour la cellule C1, les mesures en proche paroi basse ne sont pas cohérentes. Ceci est principalement dû au fait que les bords de la cellule présentent des zones de polissage imparfaites et donc d'opacité qui engendrent des erreurs sur le calcul du champ de vitesse. De plus, pour des forts débits, l'écoulement est très sensible aux perturbations géométriques à l'intérieur de la cellule et aux conditions d'entrée et de sortie du fluide. Concernant la cellule C2, les régimes de faibles débits restent cohérents avec le profil théorique de Poiseuille mais la présence de la lame US perturbe l'écoulement en partie haute. Il est supposé que le fluide remonte le long de la lame en entrée de cellule engendrant en partie basse un déficit de vitesse comme le profil correspondant à un débit de 0.2 L.min^{-1} le montre. Cette remontée du fluide autour de la lame est due au fait que la cavité qui contient la lame a une largeur (4 mm) supérieure à l'épaisseur de la lame (3 mm). Il reste donc 0.5 mm de part et d'autre de la lame sur une hauteur d'environ 1 cm et sur la largeur des 10 cm de lame qui créée une cavité dans laquelle le fluide peut s'écouler. Ceci provoque donc une variation locale de la vitesse (une réduction de la vitesse, car le volume disponible est plus grand) pour un débit d'écoulement donné.

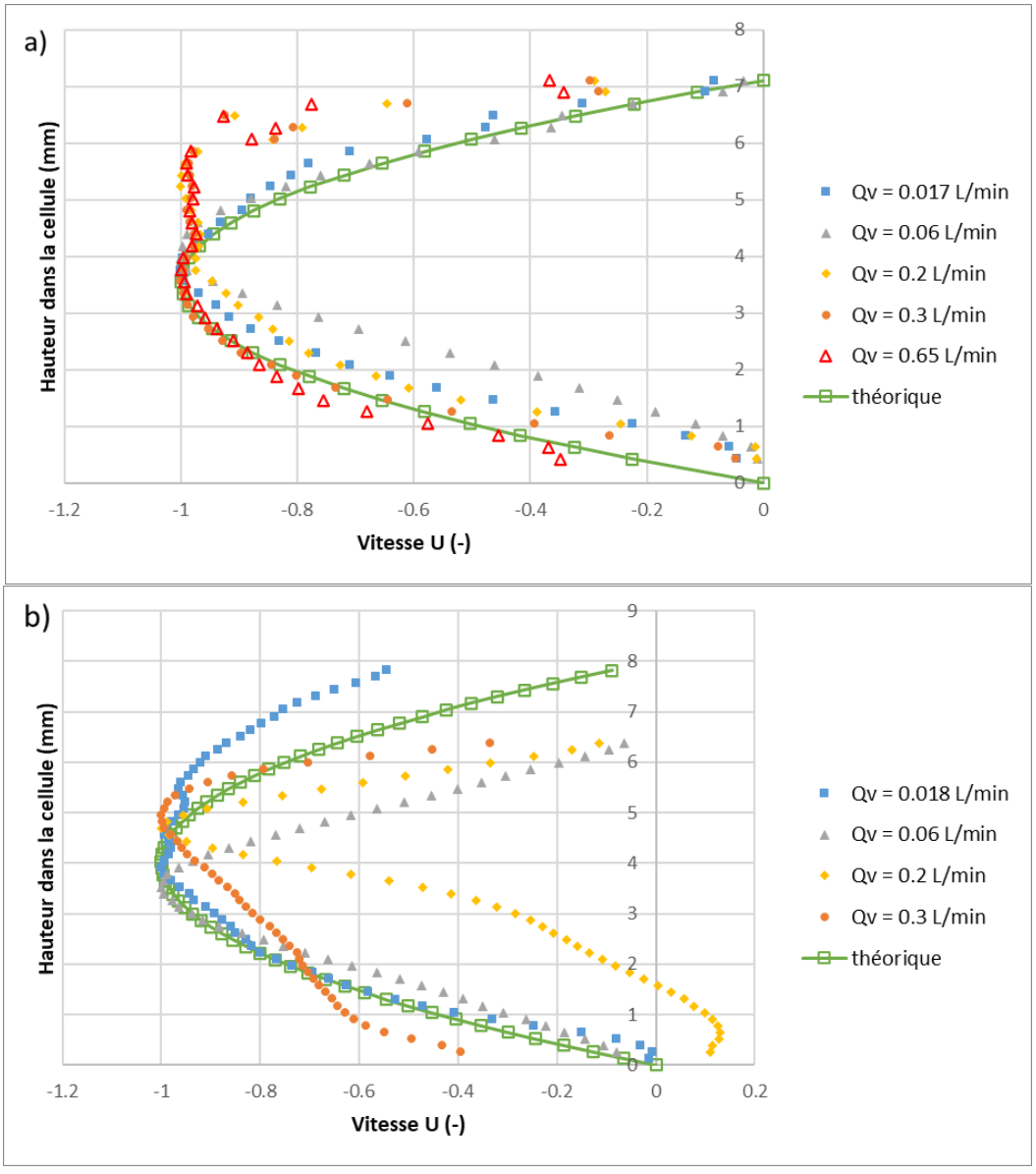


Figure 89 - Profils de vitesse U adimensionnés pour différents débits tangentiels pour la cellule C1 (a)) et pour la cellule C2 (b)) (T = 25°C ± 1)

2. Caractérisation de l'écoulement induit par les ultrasons

Dans un premier temps, les mouvements de fluide engendrés par les ultrasons pour différentes valeurs de puissance 4, 7 et 10 W correspondant aux valeurs d'intensités ultrasonore 1.14, 2.00 et 2.86 $W.cm^{-2}$ (notées respectivement US60, US80 et US100) sont montrés. Les iso-contours de vitesse U et V ainsi que les iso-contours des normes de vitesse sont présentés sur les Figure 90. La vitesse U est celle de l'écoulement tangentiel, tandis que V est la vitesse verticale. On note que pour les puissances de 4 et 7 Watts, les US engendrent une structure tourbillonnaire correspondant à un mouvement vertical descendant majoritaire et un écoulement de retour pour la vitesse longitudinale, cette structure est similaire à un dipôle, comme le montre les lignes de courant sur les Figure 91.

Les valeurs de vitesse sont de l'ordre de 6 $mm.s^{-1}$ pour la vitesse longitudinale et de 4 $mm.s^{-1}$ pour la vitesse verticale. Concernant la puissance maximale correspondant à US100, on constate trois structures tourbillonnaires engendrées par les US dont les vitesses maximales sont du même ordre de grandeur que précédemment. Les courbes d'iso-vorticité ne sont pas présentées car les mesures n'étant pas résolues en temps et les structures étant apériodiques, il est difficile, en moyennant, de visualiser correctement le phénomène.

La Figure 91 montre les profils horizontaux de vitesse verticale le long de la ligne centrale de la cellule. De forts gradients de vitesse verticale sont observés à des positions dépendantes de la puissance des ultrasons, ceci correspondants à des courants acoustiques avec formation de cellules de convection à de faibles vitesses. Ces effets mécaniques des ondes ultrasonores au sein de la cellule de filtration sont ainsi révélés. A basse fréquence, plusieurs effets sont susceptibles d'être générés comme la cavitation, des courants acoustiques, ou du streaming localisé. Pour la première fois à l'aide de la Micro-PIV, il est possible de mettre en évidence l'effet des ultrasons dans une cellule de filtration.

Pour une puissance maximale, il semblerait qu'une cellule de convection qui a été générée au centre soit scindée en deux partie essentiellement dû à la petite hauteur de la cellule.

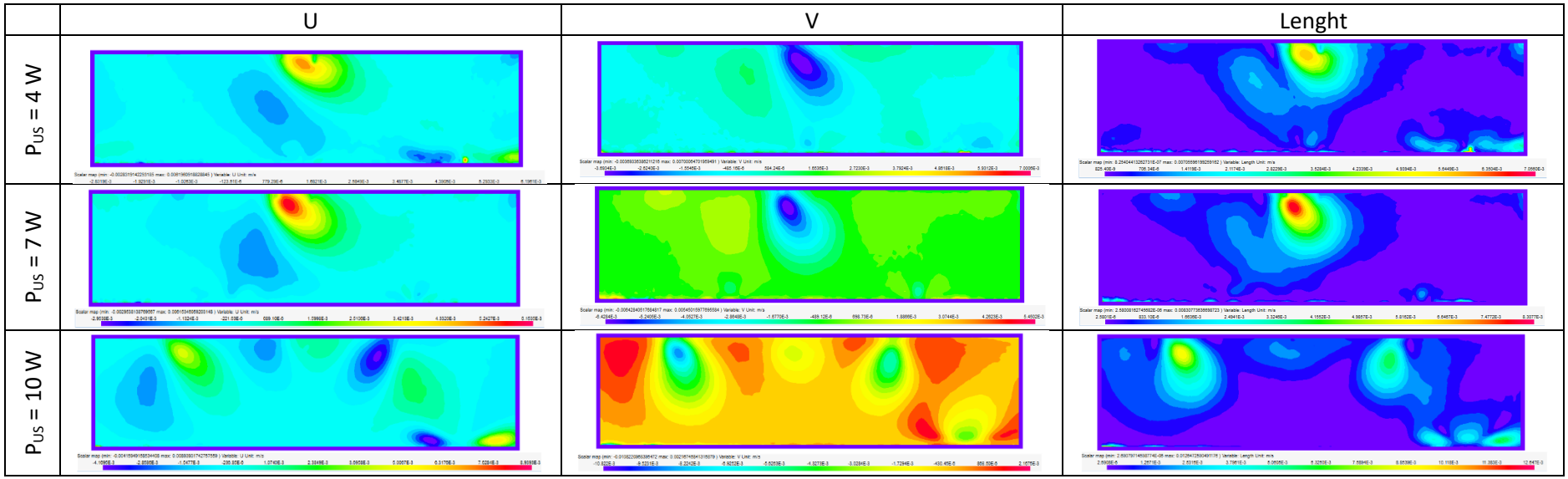


Figure 90 - Iso-contours des écoulements induits par les ultrasons pour différentes puissances ultrasonores (T = 25°C ± 1)

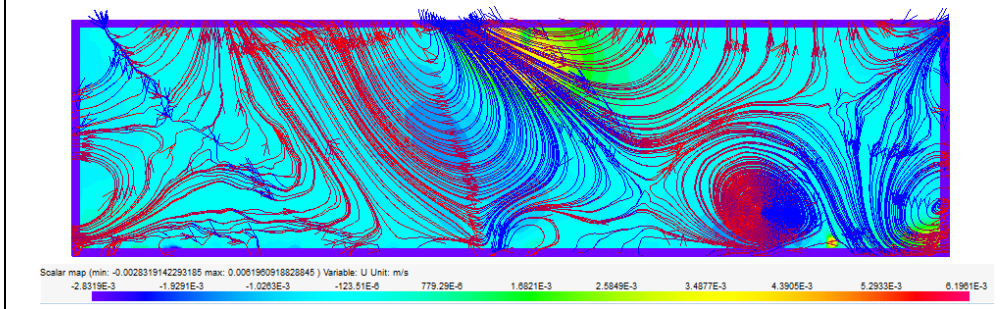
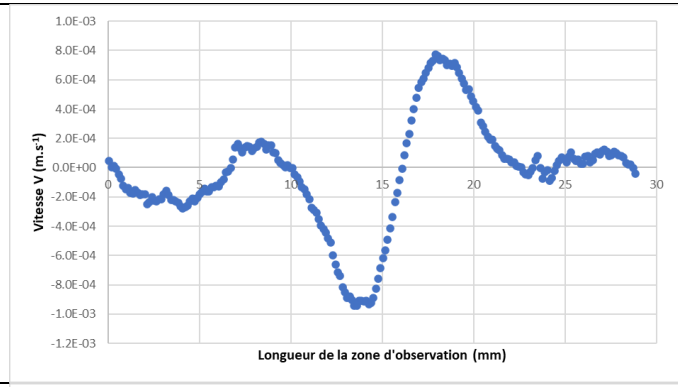
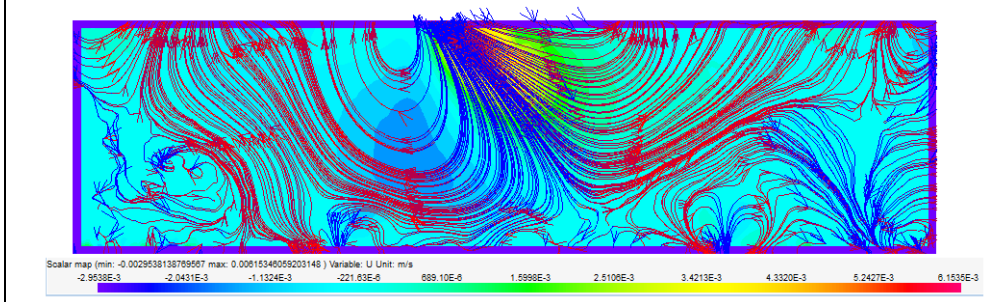
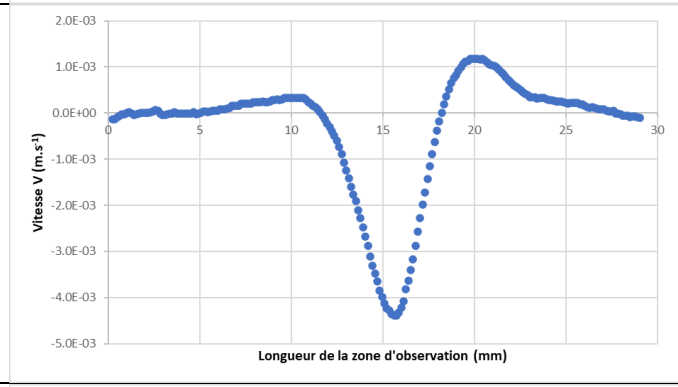
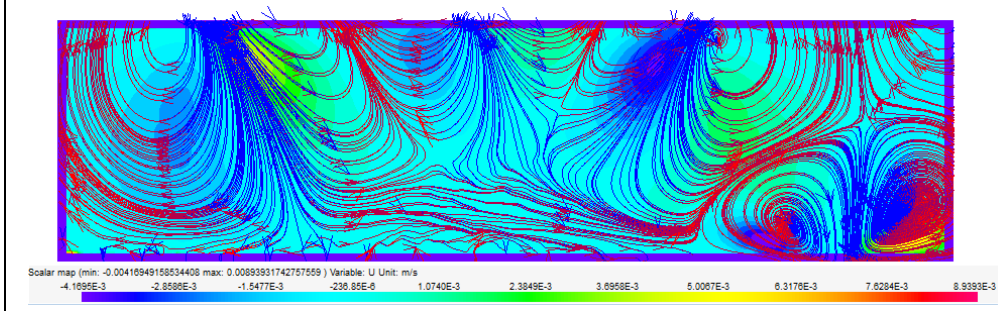
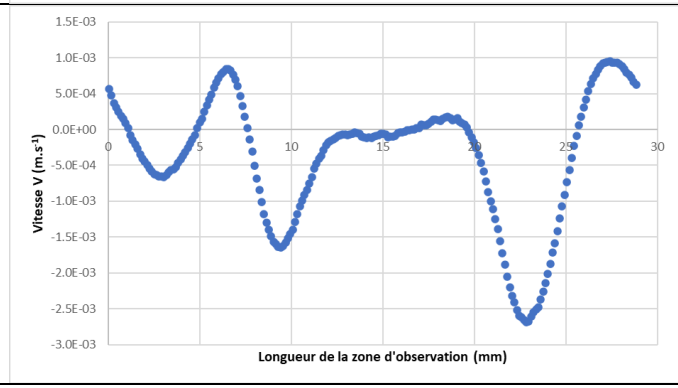
	U et lignes de courant	Profil horizontal de V
P_{US} = 4 W		
P_{US} = 7 W		
P_{US} = 10 W		

Figure 91 - Isco-contours de la vitesse U assimilés aux lignes de courants pour différentes puissances ultrasonores et profil de vitesse V associés (T = 25°C ± 1)

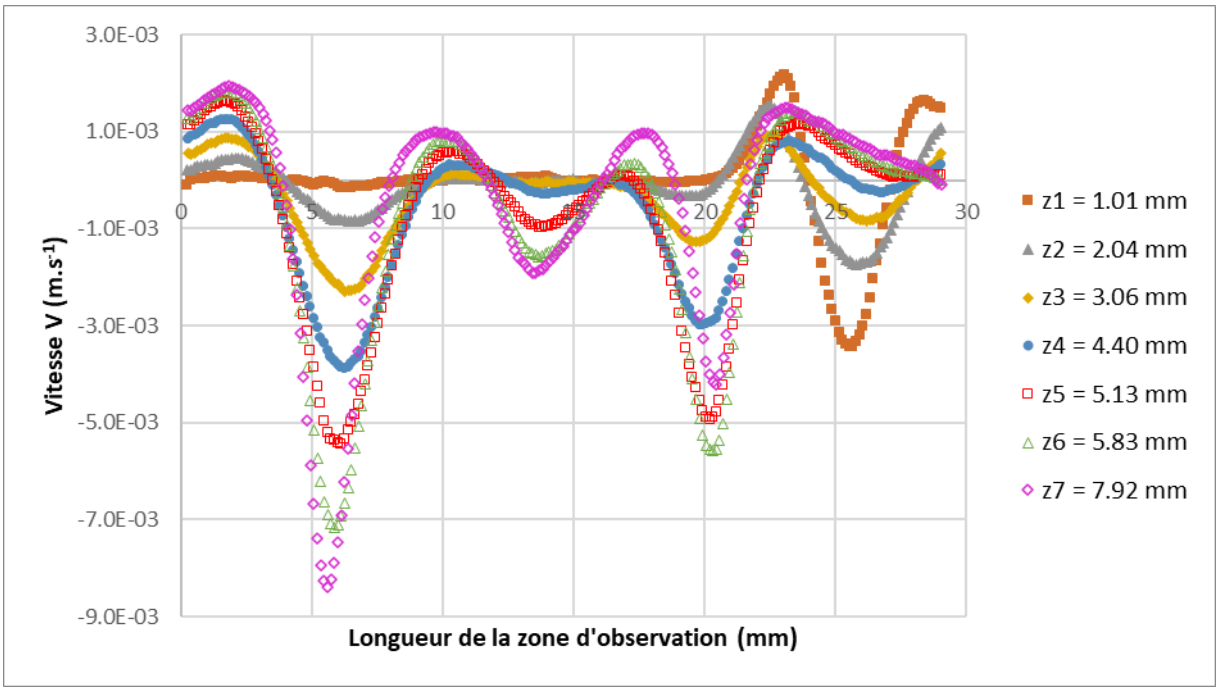


Figure 92 - Profils de vitesse V induit par les ultrasons à une puissance P = 10 W à différentes hauteurs dans la cellule (T = 25°C ± 1)

La Figure 92 montre une évolution sur toute la hauteur de la cellule de la vitesse verticale engendrée par les ultrasons et ainsi les effets de la présence de la paroi basse sur la formation des structures convectives. Au plus proche de la lame ultrasonore (position z7), les effets des ultrasons et l'écoulement induit sont très visible avec des zones ascendantes et descendantes qui créent du cisaillement. Au contraire, au voisinage de la membrane de filtration (position z1), la vitesse des particules induite par les ultrasons est nulle sur deux tiers de la zone d'observation et leur effet est plus localisé autour de cette ligne moyenne de non écoulement. A distance croissante de la lame vibrante (z décroissant) les variations de vitesses verticales depuis la lame vers la membrane ou inversement, se réduit de manière continue, mettant en évidence une réduction de l'effet des ultrasons à des distances croissantes de la lame vibrante. Il semblerait que l'effet des ultrasons soit atténué dans le milieu, voir complètement annulé. Cependant, comme indiqué dans le Chapitre 4, les ultrasons permettent de réduire les couches concentrées et d'intensifier le transfert. Les effets mécaniques étant réduits, la cavitation en proche paroi ou des courants acoustiques peuvent expliquer la déstructuration des couches concentrées.

3. Etude des effets des ultrasons en écoulement

Dans ce paragraphe, les effets des ultrasons sur le champ de vitesse et ce pour différents débits et pour différentes puissances sont présentés.

Le plus faible débit obtenu correspond à 0.016 $L.min^{-1}$ et les effets des US sur cet écoulement sont montrés sur les différentes figure ci-dessous. Pour une puissance maximale de 10 W, soit une intensité de 2.86 $W.cm^{-2}$ (US 100), la création d'une onde superposée au champ de vitesse longitudinale (Figure 94) est observable. La Figure 95 montre l'amplitude de la composante verticale de vitesse générée par les ultrasons de l'ordre de 6 $mm.s^{-1}$. La formation des deux cellules de convection est notablement visible sur la Figure 96 représentant les normes de vitesse et les vecteurs associés.

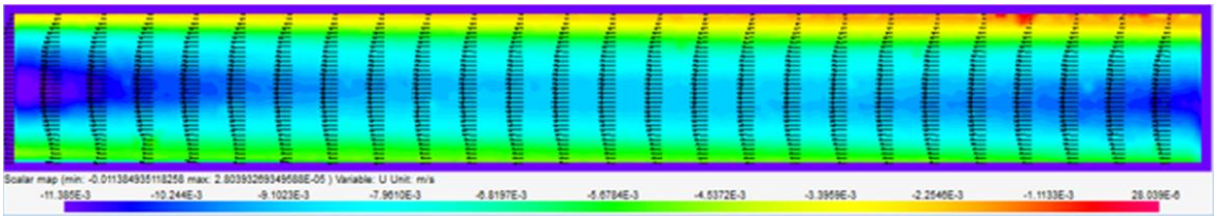


Figure 93 - Iso-contours de la vitesse U induite par un débit Q_v = 0.016 L.min^{-1} dans la cellule (T = 25°C ± 1)

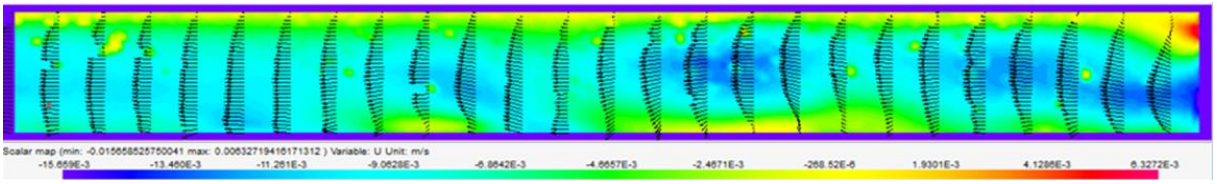


Figure 94 - Iso-contours de la vitesse U induite par un débit Q_v = 0.016 L.min^{-1} dans la cellule sous ultrasons à une puissance de P = 10 W (T = 25°C ± 1)

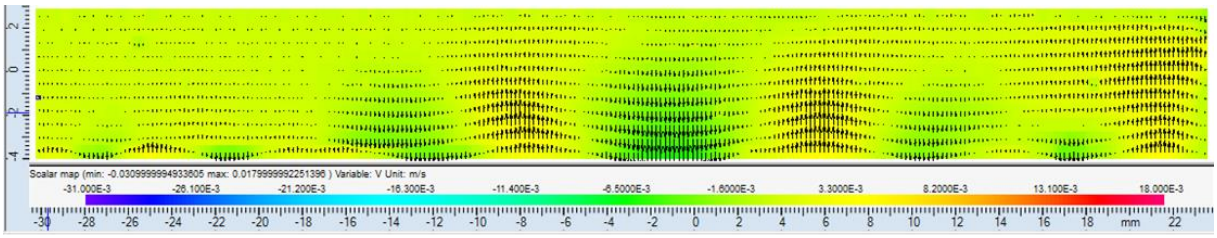


Figure 95 - Iso-contours de la vitesse V induite par un débit Q_v = 0.016 L.min^{-1} dans la cellule sous ultrasons à une puissance de P = 10 W (T = 25°C ± 1)

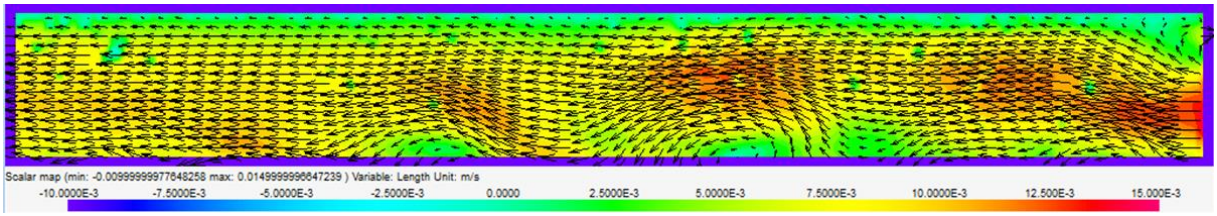


Figure 96 - Iso-contours de la norme de vitesse induite par un débit Q_v = 0.016 L.min^{-1} dans la cellule sous ultrasons à une puissance de P = 10 W (T = 25°C ± 1)

La Figure 97 ci-dessous montre l'effet des ultrasons sur les écoulements de vitesse plus importante en iso-contours de vitesse ou en extraction de profil au centre de la cellule. Aucune influence notable pour tous les débits supérieurs à 0.016 L.min^{-1} n'est constatée. En effet, l'écoulement devenant prépondérant les faibles perturbations de l'ordre de 4-6 mm.s^{-1} sont insuffisantes et les cellules convectives sont disloquées par l'écoulement moyen.

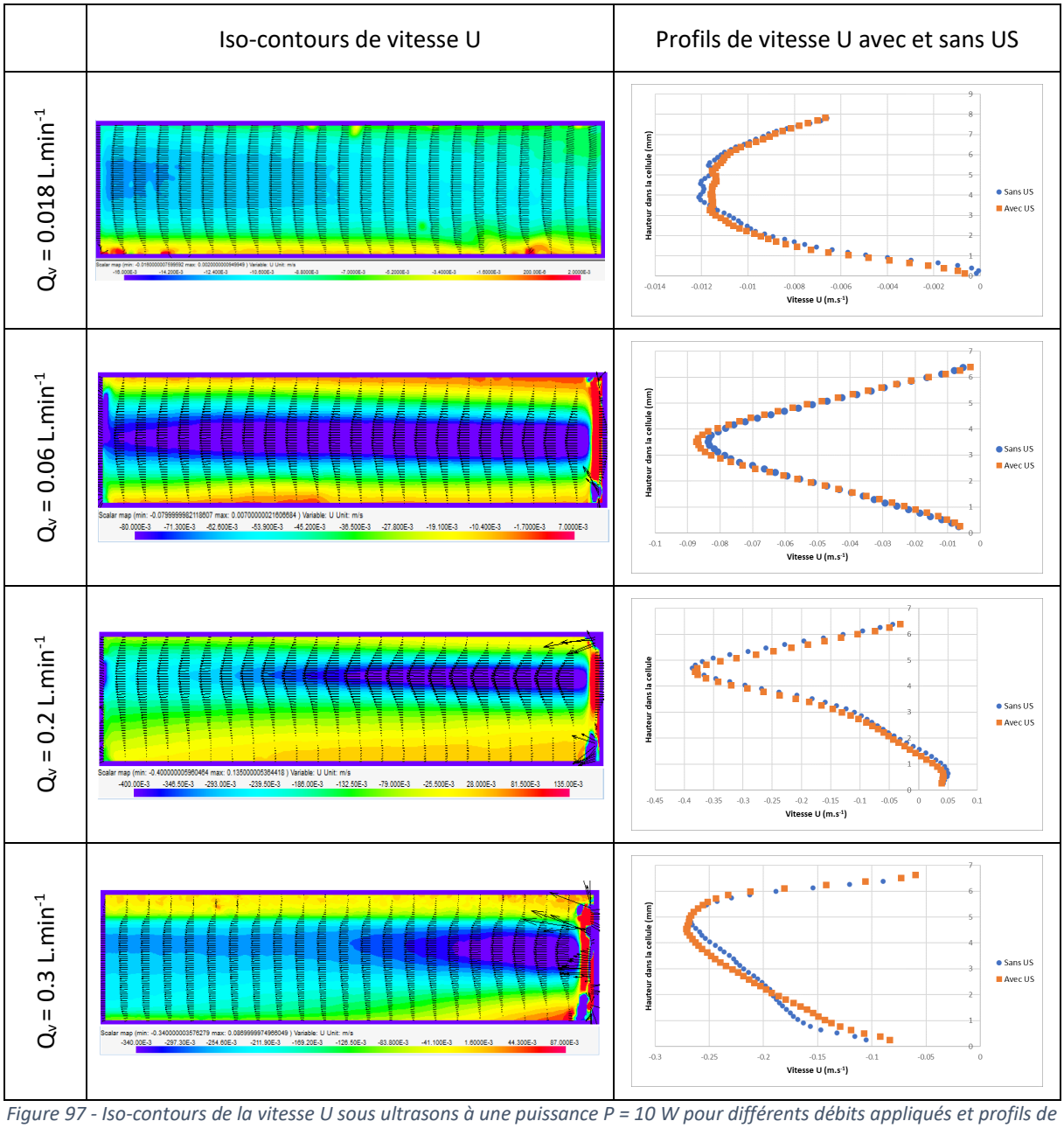


Figure 97 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance P = 10 W pour différents débits appliqués et profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance P = 10 W associés (T = 25°C ± 1)

4. Mesure de champ de vitesse en présence de couches concentrées

Ici les profils de vitesse longitudinale sous filtration pour caractériser les effets de la couche sur le champ de vitesse seront présentés. Ces profils sont couplés aux évolutions des paramètres de filtration (flux de perméation, pression transmembranaire et ultrasons) pour chaque débit étudié. Seuls les trois temps de filtration les plus caractéristiques (début, milieu et fin de filtration) seront montrés sachant que des mesures du champ de vitesse par Micro-PIV ont été réalisées toutes les

10 min. Pour rappel, les débits utilisés pour la filtration correspondent à ceux étudiés dans le chapitre 4 pour lesquels nous avons également des données de structure et profils de concentrations déduits de mesures de SAXS in situ.

Les deux procédés de filtration (curative et préventive) ont été appliqués, en suivant la même dynamique pour le décolmatage/nettoyage afin de pouvoir effectuer une comparaison dans les résultats. Les processus sont les suivants :

- Mode curatif : application des ultrasons au temps t = 88 min
- Mode préventif : application des ultrasons dès le temps t = 0 min
- Diminution de la pression transmembranaire de moitié au temps t = 104 min (transition de 1.2 bars à 0.6 bars)
- Augmentation du débit au débit maximal de la pompe (0.6 $L.min^{-1}$) au temps t = 109 min

1. Filtration avec application des ultrasons en mode curatif

La Figure 98 présente, pour chacun des débits tangentiels, les flux de perméation en coïncidence avec les profils de vitesse U pour les différentes étapes de filtration. Il est rappelé que pour ces expériences la pression transmembranaire a été fixée à 1.2 bars et la puissance ultrasonore imposée est égale à 10 W ($I_{in,e}$ = 2.86 $W.cm^{-2}$). Concernant l'évolution du flux de perméation, il est observé que celui-ci diminue en début de filtration jusqu'à se stabiliser pour atteindre une valeur limite, variable en fonction du débit tangentiel imposé. Les oscillations observées pour les valeurs du flux de perméation correspondent au manque de précision de la balance (0.1 g) utilisée ici et qui ne permet pas d'avoir un suivi continu de la mesure avec une bonne résolution en masse, étant donné les faibles quantités de perméat mesurées au cours du temps et qui s'écoulent en goutte à goutte.

Aucune modification notable du profil de vitesse dans la veine fluide loin de la paroi membranaire, induite par la filtration pour les temps t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min n'est observée pour le débit le plus faible de 0.06 $L.min^{-1}$. Il en est de même pour le débit tangentiel de 0.3 $L.min^{-1}$ mais, en revanche, des modifications pour le débit intermédiaire de 0.2 $L.min^{-1}$ sont observées. Par ailleurs, une diminution de la vitesse correspondant à la formation d'une couche concentrée, comme mis en évidence au chapitre 4 par les mesures de SAXS in situ, est visible dans la région proche membrane pour chaque débit. Les caractéristiques de la hauteur de couche sont présentées sur les Figure 103 dans la partie relative à la comparaison des deux modes de filtration.

En fin de séquence, le flux de perméation revient à sa valeur initiale, ceci correspondant à un décollement efficace de la couche et donc à un nettoyage complet de la membrane grâce à l'action combinée i) des ultrasons au temps t = 88 min, ii) de la réduction de la pression de moitié au temps t = 104 min et iii) de l'augmentation du débit à 0.6 $L.min^{-1}$ au temps t = 109 min.

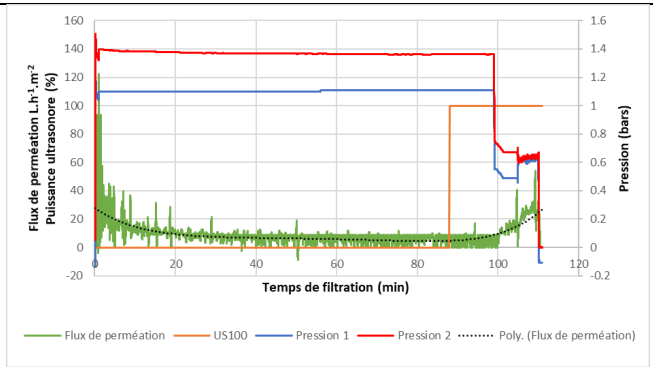
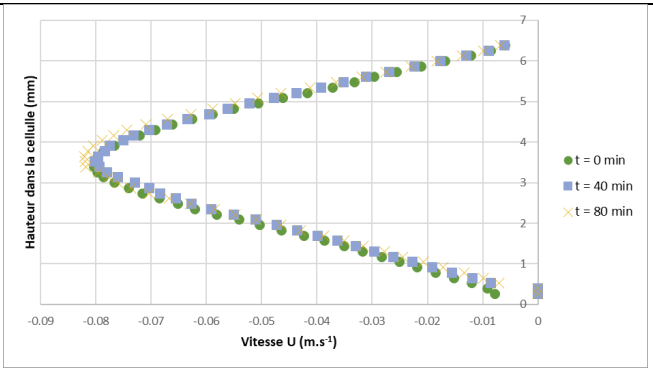
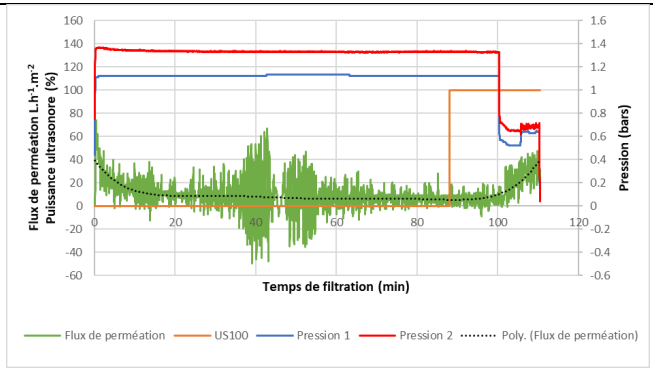
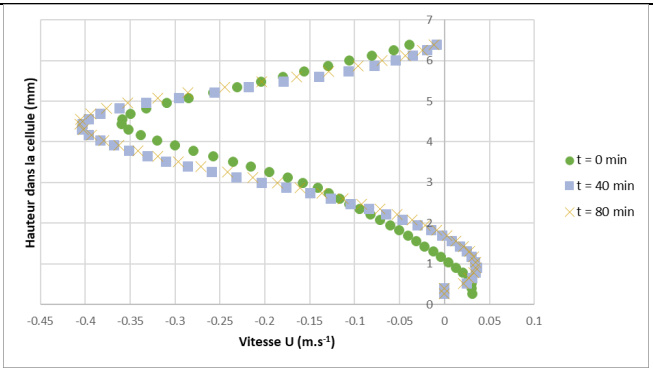
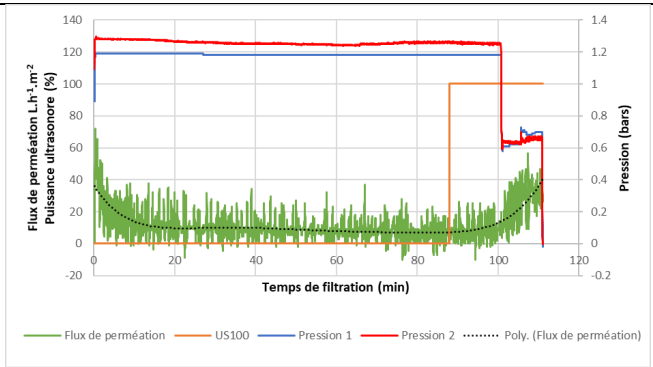
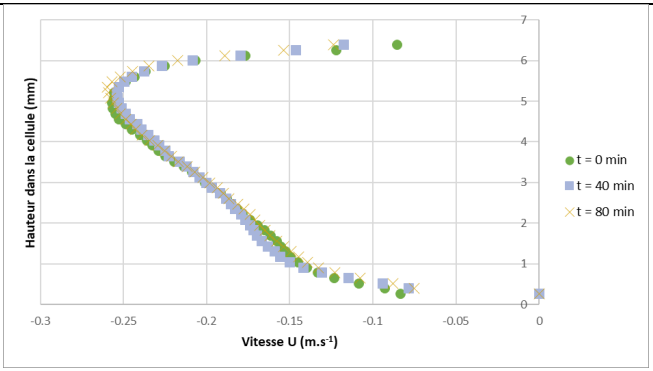
	Paramètres de filtration	Profils de vitesse U
Q_v = 0.06 L.min^{-1}		
Q_v = 0.2 L.min^{-1}		
Q_v = 0.3 L.min^{-1}		

Figure 98 - Evolution des données de filtrations pendant la filtration en mode curatif pour différents débits tangentiels et profils de vitesse U au temps de filtration t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min associés (T = 25°C ± 1)

La Figure 99 présente en détail le nettoyage de la membrane qui se fait sous puissance ultrasonore de 10 W, dans un premier temps par diminution de la pression à 0.6 bars puis par l'augmentation du débit à 0.6 $L.min^{-1}$, correspondant au débit maximal atteignable par la pompe utilisée.

Pour un débit de 0.06 $L.min^{-1}$ la présence des ultrasons au temps t = 88 mm ne modifie pas le profil de vitesse et n'impacte pas la couche concentrée. Ceci n'aide pas au décolmatage et le flux de perméation reste fixe. Ces observations par Micro-PIV sont en accord avec les profils de concentrations mesurées par SAXS in situ (Figure 83a) du chapitre 4. Lorsque la pression diminue on observe une augmentation de flux de perméation impliquant une amorce à la destruction de la couche avec une légère augmentation de la vitesse en proximité de la membrane, à nouveau en accord avec les observations structurales (Figure 85) du chapitre 4. L'augmentation du débit à une valeur de 0.6 $L.min^{-1}$ engendre une nette modification du profil de vitesse, ceci finalisant le nettoyage de la membrane sans pour autant modifier le flux de perméation. On peut donc conclure que les ultrasons ont peu d'effet sur la remise en suspension ou déstabilisation de la couche de polarisation de concentration aux conditions initiales de filtration (Q_v = 0.06 $L.min^{-1}$ et 1.2 bars de pression transmembranaire). En revanche lors de la diminution de pression et/ou l'augmentation du débit ils permettent d'apporter une énergie suffisante pour permettre un nettoyage complet de la membrane (retour au flux de perméation initial).

Pour les autres débits tangentiels imposés on constate que les ultrasons sont d'une faible efficacité sur le nettoyage de la membrane mais qu'en revanche la diminution de pression et/ou l'augmentation du débit sont très efficaces. De plus, on constate que lors de la diminution de pression, le profil de vitesse est similaire à un profil turbulent ou de type « bouchon ». Ceci est probablement dû à la rediffusion de la couche concentrée dans le canal augmentant ainsi de manière locale la concentration de la solution et donc sa viscosité au début de cette remise en suspension des particules, qui correspond aussi au moment où la mesure du profil dans ces conditions de fort débit et plus faible pression a été effectuée. On pourrait s'attendre à ce que pour des temps plus longs, après l'imposition de ces conditions de nettoyage, on puisse retrouver un profil de concentration identique à celui du début de l'expérience, lorsque toutes les particules re-suspendues au début de cette phase de nettoyage, se soient à nouveau mélangées à l'ensemble de la solution. Auquel cas cette modification de concentration locale et temporaire n'aura plus lieu d'être.

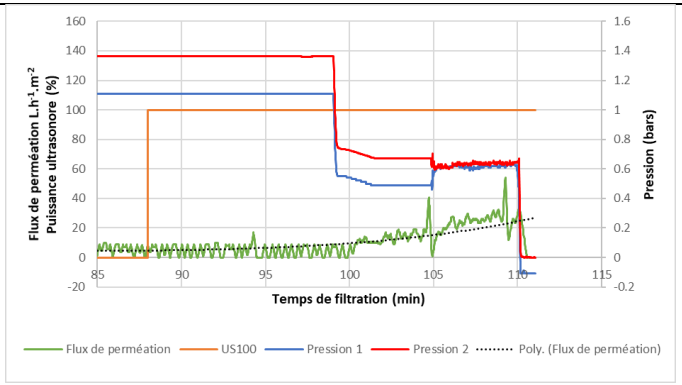
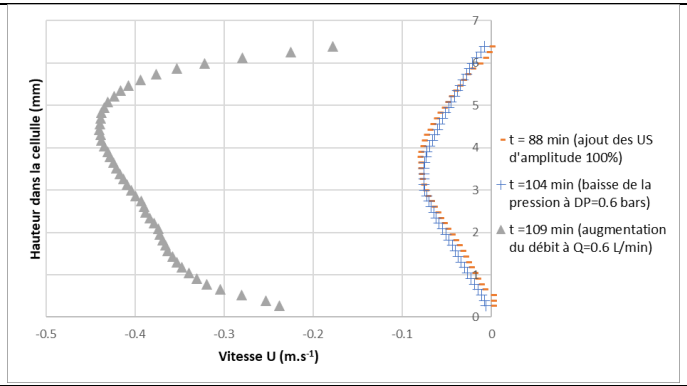
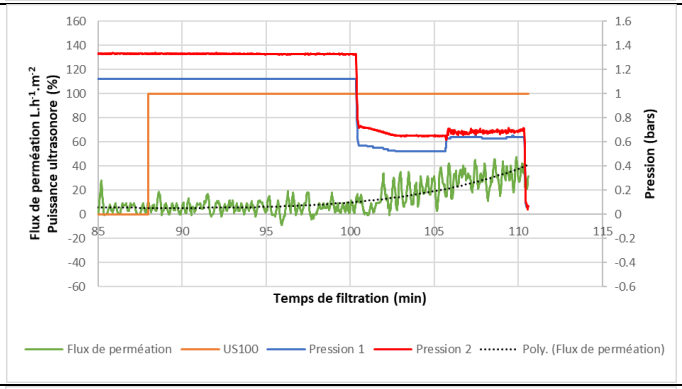
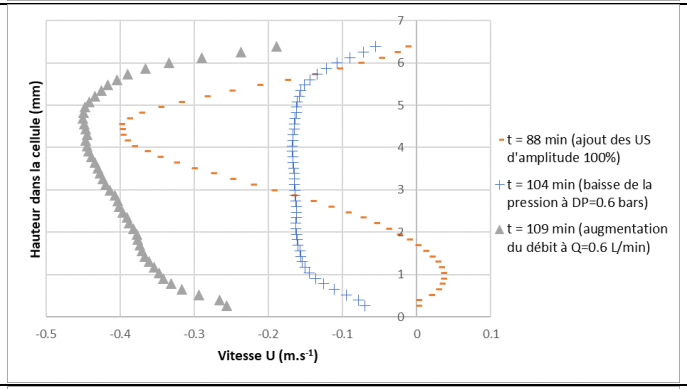
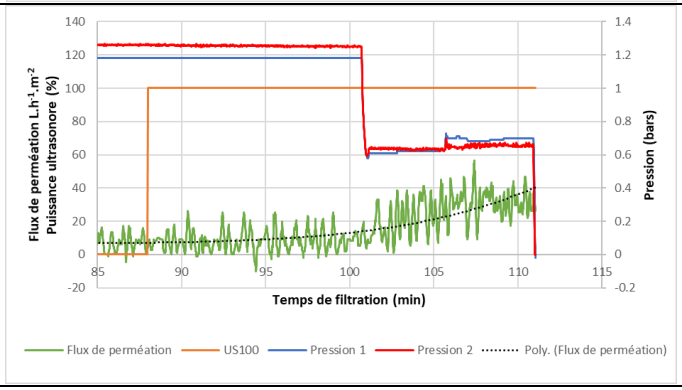
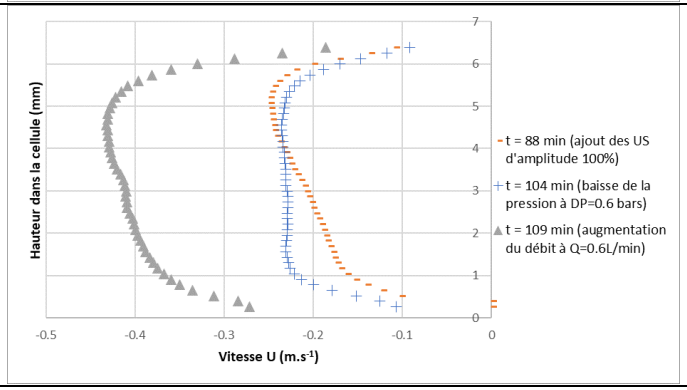
	Zoom sur les paramètres de filtration	Profils de vitesse
Q_v = 0.06 L.min^{-1}		
Q_v = 0.2 L.min^{-1}		
Q_v = 0.3 L.min^{-1}		

Figure 99 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour différents débits tangentiels et profils de vitesse U au temps de filtration t = 88 min, t = 104 min et t = 109 min associés (T = 25°C ± 1)

2. Filtration avec application des ultrasons en mode préventif

La présentation des résultats est identique à celle de la configuration de filtration en mode curatif. Le mode préventif consiste à appliquer les ultrasons en début sans pression transmembranaire, puis tout au long du processus de filtration.

Les ultrasons engendrent une légère augmentation du flux de perméation limite pour les hauts débits, ceci étant dû au mouvement induit par la présence des cellules convectives qui pourraient réduire l'accumulation des particules à la membrane. Concernant les profils de vitesse, les ultrasons ne sont toujours pas efficaces et n'ont aucun effet excepté que la couche créée serait moins dense ou moins épaisse. Ceci est montré sur la Figure 103 relative aux comparaisons de hauteur de couche pour les deux modes de filtration lors des conditions de nettoyage. Il est clairement mis en évidence que le mode préventif aboutit à des épaisseurs de couches inférieures à celles du mode curatif. On observe également en mode préventif en région proche de la membrane, la formation de la couche correspondante à une légère diminution de vitesse assez clairement observée en Figure 100 pour le débit 0.3 $L.min^{-1}$.

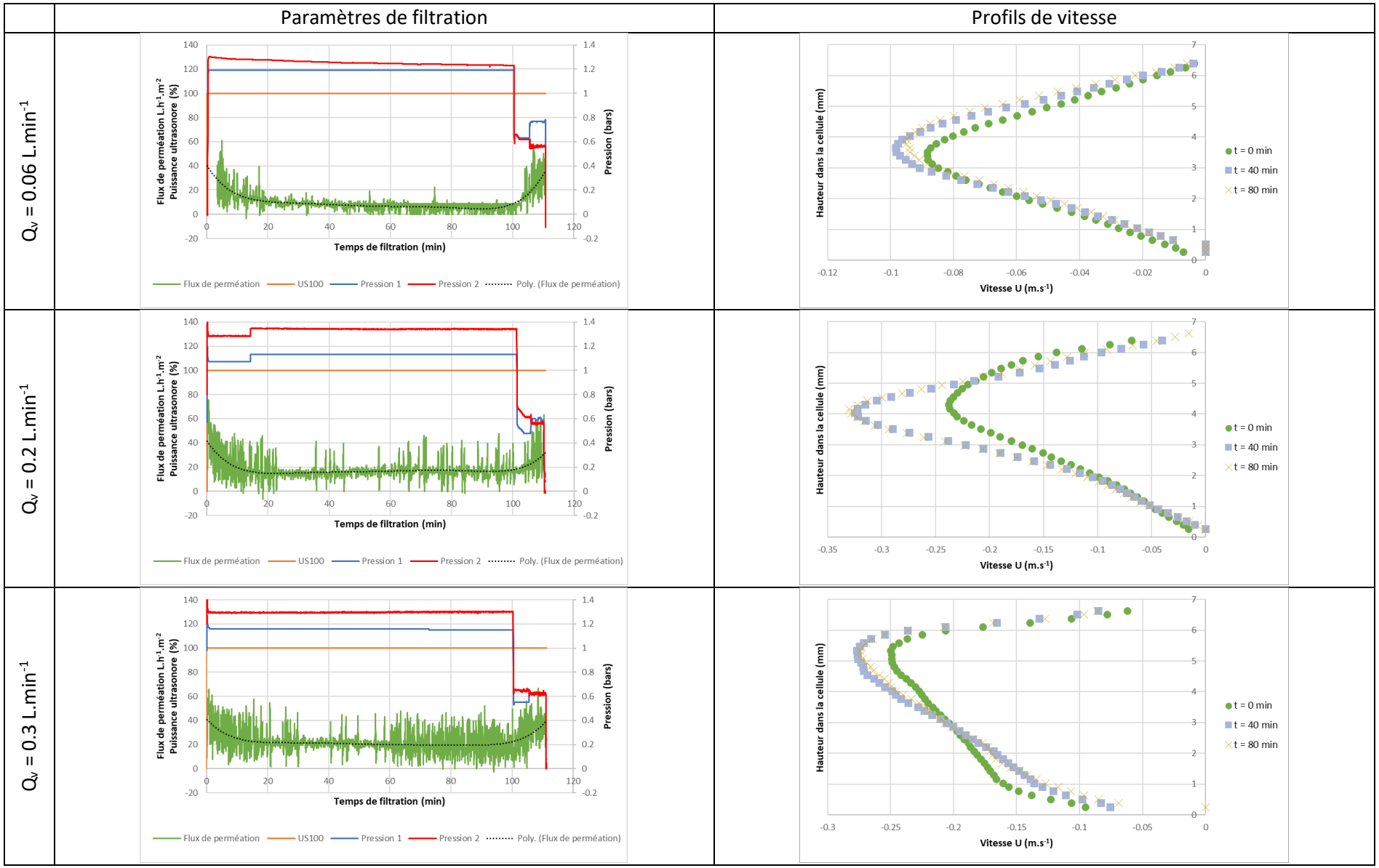


Figure 100 - Evolution des données de filtrations pendant la filtration en mode préventif pour différents débits tangentiels et profils de vitesse U au temps de filtration t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min associé (T = 25°C ± 1)

La Figure 101 présente également en détail le nettoyage de la membrane qui se fait dans un premier temps par diminution de la pression à 0.6 bars puis par l'augmentation du débit à 0.6 $L.min^{-1}$, correspondant au débit maximal atteignable par la pompe utilisée.

L'analyse des résultats des profils de vitesse est très similaire à ce qui peut se produire en mode curatif. La diminution de pression et/ou l'augmentation du débit permettent un nettoyage complet de la membrane (retour au flux de perméation initial). On retrouve également un profil de vitesse de type « bouchon » et ceci se produisant avec des valeurs identiques de vitesse et donc de concentration/viscosité.

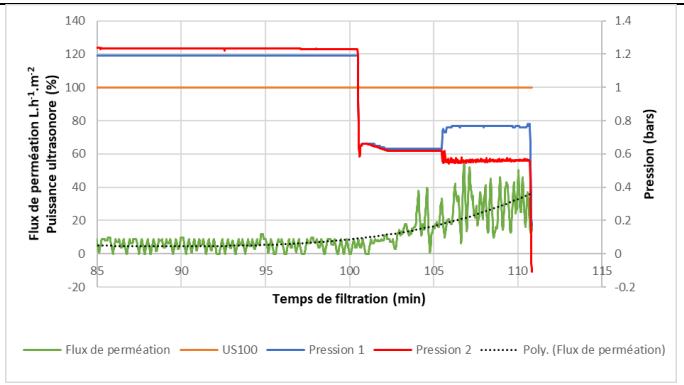
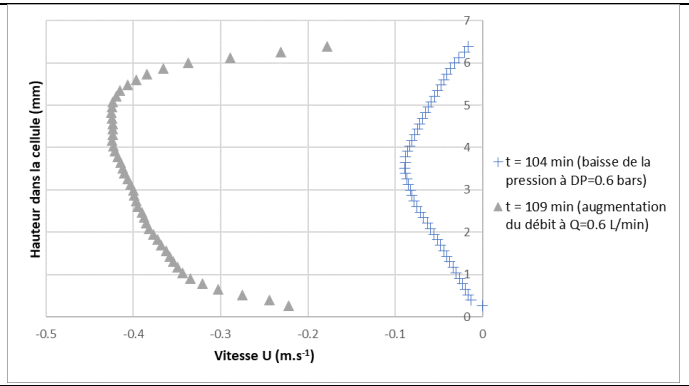
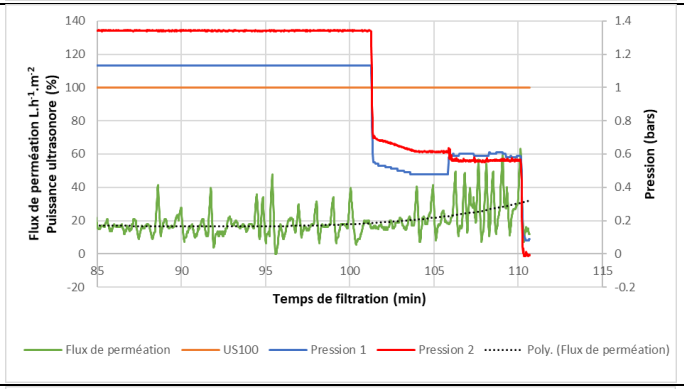
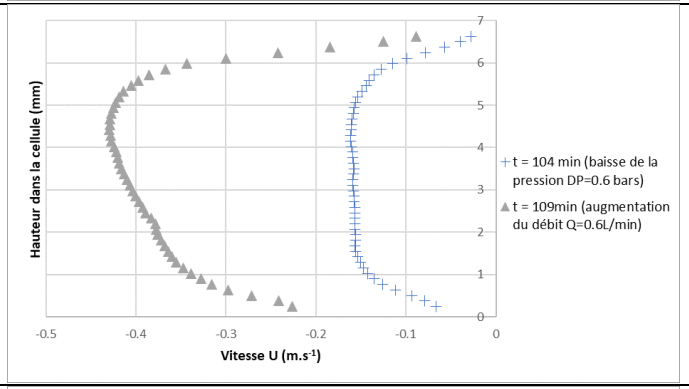
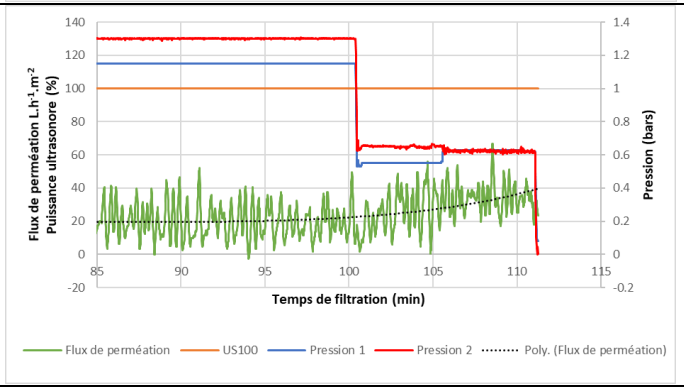
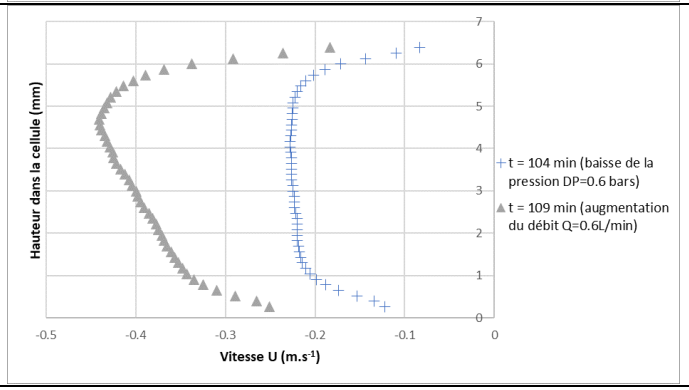
	Zoom sur les paramètres de filtration	Profils de vitesse
Q_v = 0.06 L.min^{-1}		
Q_v = 0.2 L.min^{-1}		
Q_v = 0.3 L.min^{-1}		

Figure 101 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour différents débits tangentiels et profils de vitesse U au temps de filtration t = 104 min et t = 109 min associés (T = 25°C ± 1)

3. Comparaison de la hauteur de couche pour les deux types de filtration

Les figures ci-dessous présentent les hauteurs de couche en mode curatif et préventif pour les trois débits considérés. Ces hauteurs de couche ont été estimées à partir des images brutes obtenues par Micro-PIV et on montre ici leur évolution en fonction du temps de filtration. De manière générale, on constate une augmentation de la hauteur de couche en fonction du temps de filtration pour les trois débits tangentiels considérés. Globalement la couche se forme pour les trois débits de manière homogène présentant une valeur constante d'environ 300 µm pour le temps t = 20 min (Figure 102 et Figure 103).

Cette couche augmente très fortement dans les 20 premières minutes, puis évolue plus lentement voir semble se stabiliser par la suite. On peut remarquer que pour le débit tangentiel le plus faible à 0.06 $L.min^{-1}$, la couche continue de croître lentement pour atteindre 600 µm d'épaisseur après 100 minutes de filtration (Figure 102). En revanche, pour les débits tangentiels plus élevés de 0.2 $L.min^{-1}$ et 0.3 $L.min^{-1}$ (Figure 103), la stabilisation de l'épaisseur de la couche est atteinte plus rapidement, notamment en mode préventif. Par ailleurs, les épaisseurs de couches à ces deux débits plus élevés sont fortement réduites et tombent aux environs de 250 µm. Il est très intéressant de noter que ces valeurs d'épaisseurs de couches mesurées par Micro-PIV pour les mêmes débits tangentiels et pressions transmembranaires sont très proches de celles mesurées lors des expériences de SAXS in situ (Figure 83). Ce qui montre la reproductibilité de ces mesures. Ces résultats d'épaisseurs de couches sont aussi en bon accord avec les évolutions des valeurs de flux montrées dans les Figure 98 et Figure 100. Dès l'application de la diminution de pression et de l'augmentation du débit, les hauteurs de couche chutent brutalement correspondant ainsi à un nettoyage complet.

1. *Débit tangentiel Q_v = 0.06 $L.min^{-1}$*

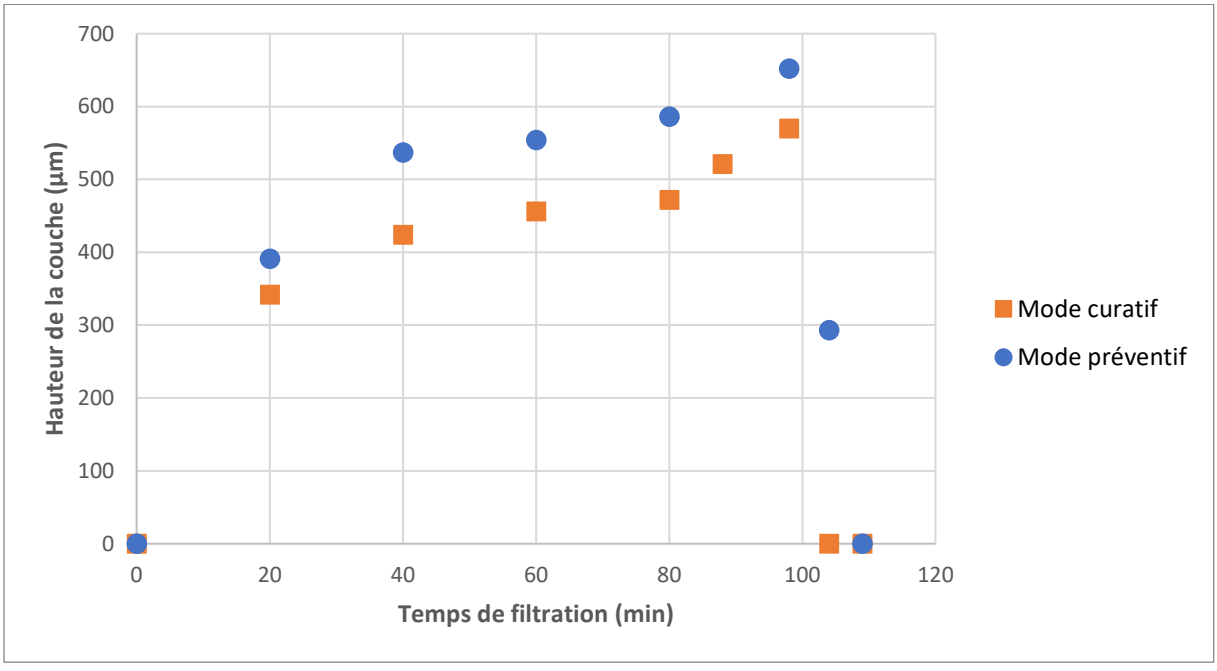


Figure 102 - Comparaison pour le mode de filtration curatif et le mode de filtration préventif de l'évolution de la hauteur de la couche concentrés au cours du temps de filtration pour un débit tangentiel de Q_v = 0.06 $L.min^{-1}$ (T = 25°C ± 1)

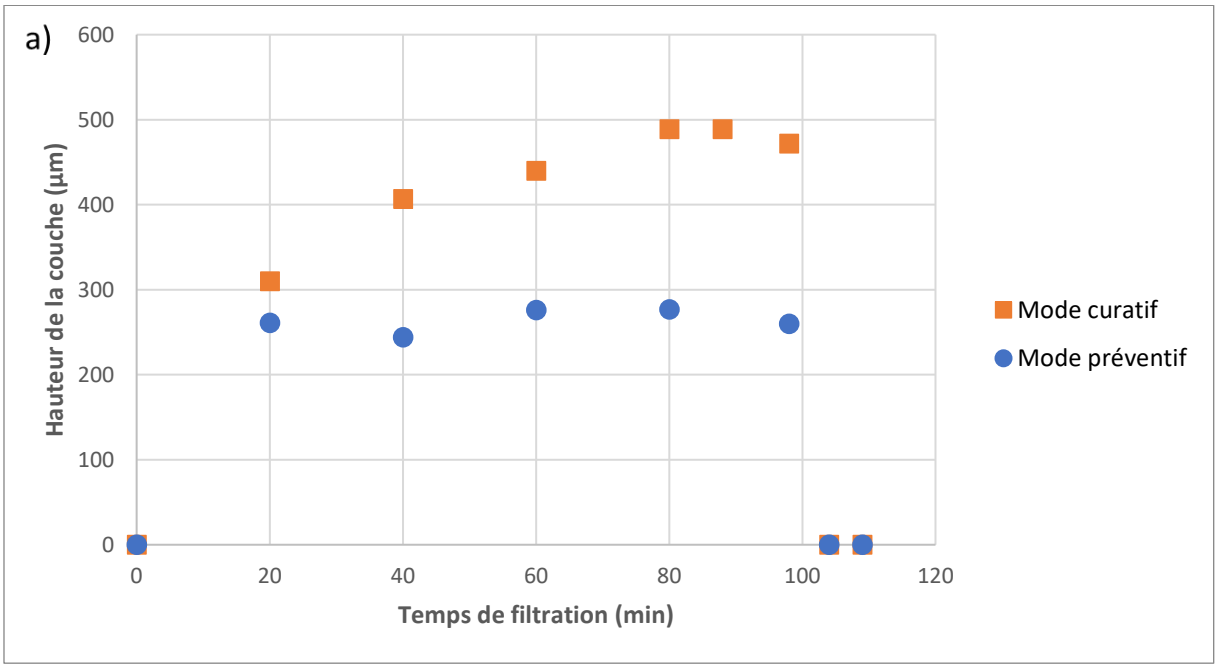
Pour le débit tangentiel le plus faible de 0.06 $L.min^{-1}$, la hauteur maximale atteint une valeur de 650 µm au temps le plus long avant l'application de la baisse de pression transmembranaire et l'augmentation du débit. La valeur maximale atteinte en mode curatif est de 570 µm. En mode

préventif (application des ultrasons en début et tout au long de la filtration), les ultrasons en présence inhibent la formation stable de la couche mais le débit étant faible les particules de NCC en couche superficielle ne sont pas convectées et sont accumulées vers la paroi de la membrane sous l'effet de la pression transmembranaire. Il semblerait que cela puisse expliquer la raison pour laquelle la hauteur de couche soit plus faible en mode curatif pour lequel il n'y a pas d'ultrasons sur l'application de ce débit qu'en mode préventif pour lequel les ultrasons peuvent avoir un effet de réduction de la densité d'accumulation et permettent la formation d'une couche plus épaisse mais moins dense.

L'utilisation de la Micro-PIV permet de remonter à la dynamique de construction et destruction des couches de polarisation de concentration sous différentes conditions opératoires. Cependant, l'accès aux profils de concentration apporte de nouvelles informations nécessaires à la compréhension des phénomènes responsables de l'apparition du colmatage et de la polarisation de concentration.

2. *Débit tangentiel Q_v = 0.2 L.min^{-1} et Q_v = 0.3 L.min^{-1}*

Pour les débits tangentiels plus importants à 0.2 et 0.3 L.min^{-1}, tous deux soumis aux ultrasons dès l'application de ces conditions d'écoulement, la couche en mode préventif est plus petite qu'en mode curatif (ici équivalent à sans ultrasons à ces temps de filtration). Pour une même puissance ultrasonore, si on considère le fait que à l'étape d'avant Q_v = 0.06 L.min^{-1} le mode préventif a permis de faire une couche moins dense que celle formée par le mode curatif, il est logique de constater que l'application successive de débits croissants permet une meilleure re-dispersion de la couche initialement moins dense (donc formée en mode préventif). Ce qui conduit à des couches en mode préventif plus faible en épaisseur que celles des couches en mode curatif, pour un même débit tangentiel. Ceci est en corrélation avec le fait que le flux de perméation limite est plus élevé en mode préventif qu'en mode curatif. Pour le débit tangentiel de 0.3 L.min^{-1}, cette réduction de la hauteur de la couche sous application constante d'ultrasons en mode préventif comparativement au mode curatif (sans ultrasons) confirme ce qui a été mis en évidence par SAXS in situ (Figure 10c du chapitre 4), où on peut constater une réduction de l'épaisseur de la couche et une diminution de la concentration dans l'évolution du profil de concentration lors du changement de conditions (sans ultrasons puis avec ultrasons).



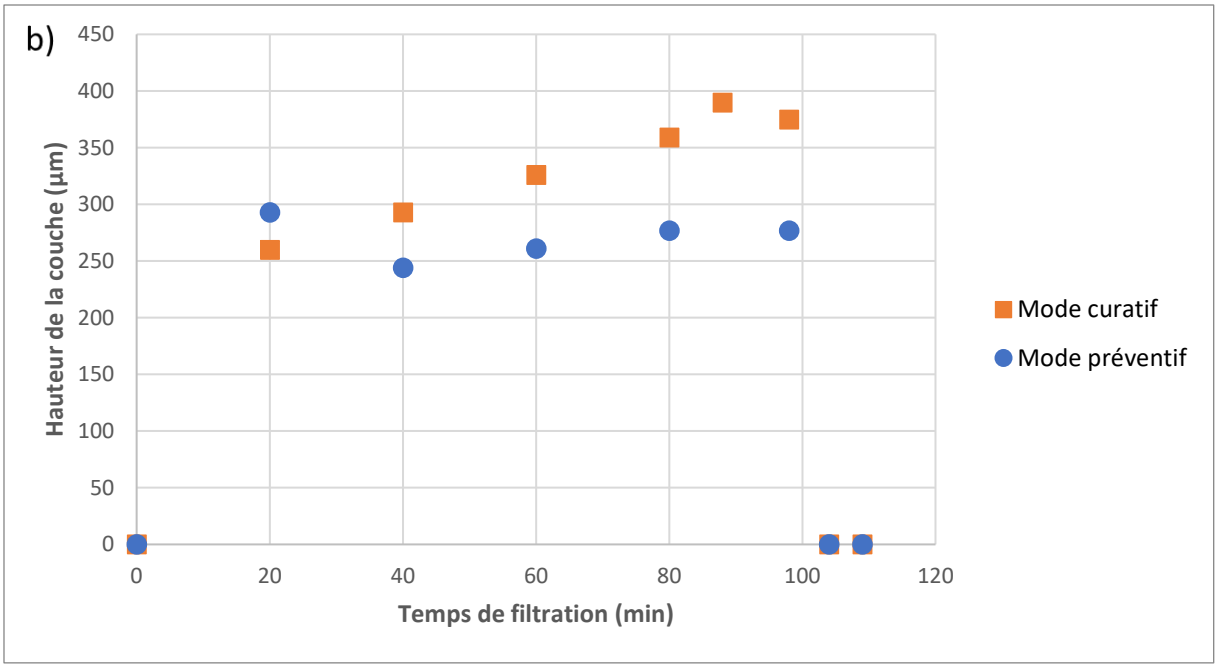


Figure 103 - Comparaison pour le mode de filtration curatif (équivalent à une condition sans ultrasons à ce temps de filtration) et le mode de filtration préventif (équivalent à une condition avec ultrasons à ce temps de filtration) de l'évolution de la hauteur de la couche concentrés au cours du temps de filtration pour un débit tangentiel de a) Q_v = 0.2 L.min^{-1} et b) Q_v = 0.3 L.min^{-1} (T = 25°C ± 1)

D'un point de vue de l'application industrielle et de l'utilisation des ultrasons dans les procédés membranaires d'ultrafiltration, l'irradiation d'ondes ultrasonores en mode préventif semble être la solution à privilégier comme condition opératoire, pour intensifier le transfert.

Conclusions

En conclusion, les profils de vitesse obtenus par Micro-PIV sont en bon accord avec la théorie de régime d'écoulement en canal. Néanmoins, l'écoulement est très sensible à la géométrie de la cellule et à la présence de la membrane de filtration en partie basse ainsi qu'à la lame ultrasonore en partie haute de la cellule. De manière générale les ultrasons n'ont pas d'effets notables sur les écoulements à fort débit tangentiel au-delà d'une valeur de l'ordre de 0.018 L.min^{-1}. Le mouvement induit par la présence de cellules acoustiques convectives est de l'ordre de 3 à 6 mm.s^{-1} pour une puissance maximale de 10 W, ceci ne semble pas suffisant pour perturber des écoulements dont les vitesses sont de l'ordre de la dizaine de cm.s^{-1}.

En ce qui concerne le décolmatage, l'application simultanée des ultrasons associée à un débit tangentiel croissant et une réduction de pression, permet un nettoyage complet de la membrane ce qui est mis en évidence par la recouvrance du flux de perméation initial avant formation de la couche de polarisation lors de filtrations à débits tangentiels de 0.06 L.min^{-1} et pressions transmembranaires de 1.2 bars qui engendrent des couches de polarisation concentrées et des réductions drastiques du flux de perméation.

L'impact des ultrasons sur la formation des couches de polarisation de concentration a pu être mis en évidence grâce au développement original de ces méthodologies de mesure Micro-PIV in situ. Il a été montré que l'impact des ultrasons est limité pour les faibles débits, mais que pour des débits plus élevés, ils permettent la formation d'une couche moins dense et moins épaisse.

Ces résultats obtenus par Micro-PIV sont en bons accord avec ceux obtenus sur le suivi des profils de concentrations mesurés par SAXS in situ. Ils pourront servir de base à une analyse plus approfondie des phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage. Pour cela, ils pourront, dans un premier temps, être confortés par des expériences supplémentaires en explorant plus de conditions de pressions transmembranaires, de débits tangentiels et de puissances ultrasonores. Dans un deuxième temps, ils pourront servir de base à des analyses plus approfondies comme les calculs des contraintes au sein des couches de polarisation de concentrations déduites des gradients de vitesse et de la connaissance du comportement rhéologique des suspensions concentrées. Enfin, ils pourront alimenter des modèles prédictifs théoriques incluant la prise en compte de ces phénomènes de polarisation de concentration ainsi que ceux induits par la présence des ultrasons.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

Ce travail de thèse a pour but de révéler et de comprendre l'influence des champs ultrasonores sur les performances de l'ultrafiltration de nanocristaux de cellulose (NCC), suspensions modèles choisies pour cette étude.

Pour cela 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-PIV d'autre part. Ces mesures effectuées in situ lors de l'ultrafiltration tangentielle assistée par ultrasons de suspensions de NCC, ont permis de caractériser l'organisation structurale et le champ hydrodynamique au sein des couches de polarisation, ainsi que leurs modifications spatio-temporelles induites par la compétition entre les forces de pression, de cisaillement et ultrasonores.

Chapitre 3 : propriétés d'écoulement des NCC

Dans une première partie l'étude des propriétés rhéologiques et de structure des suspensions de NCC sous écoulement de cisaillement a été effectuée dans le régime de coexistence de phases isotrope et cholestérique, avec une approche multi échelles, depuis la taille des NCC élémentaires (par Rhéo-SAXS) à celle de leurs assemblages en organisations cholestériques (par SALS sous écoulement). L'objectif était de comprendre si les suspensions de NCC à différentes concentrations pouvaient évoluer, soumises à différentes contraintes, afin de mieux appréhender l'accumulation de la matière à la surface de la membrane durant l'ultrafiltration tangentielle sous ultrasons.

Grâce aux données de SALS sous écoulement, les changements dans l'organisation chirale nématique, ainsi que la disparition et la réapparition du pitch sous écoulement et pendant la relaxation, respectivement, ont été décrits pour la première fois.

La combinaison avec les résultats de Rhéo-SAXS en modes d'observation radiale et tangentielle a permis de clarifier les évolutions structurales induites par le cisaillement et les changements dynamiques dans l'organisation chirale nématique correspondants à la courbe d'écoulement à trois régimes, typique des cristaux liquides.

Une première avancée importante est qu'aux gradients de cisaillement les plus faibles dans le régime I de rhéofluidification, une rupture progressive des grands domaines de la phase cristal liquide vers des domaines microniques plus petits sous formes de tactoïdes cholestériques a lieu. Il a aussi été montré que ces microdomaines cholestériques s'orientent avec leur axe hélicoïdal aligné perpendiculairement à la direction de la vitesse.

Deuxièmement, la présence de tactoïdes allongés de taille sub-micrométrique, s'écoulant de manière orientée le long de la vitesse a été clairement mise en évidence dans le régime II du plateau de viscosité. La disparition de la distance reliée au pitch dans ce domaine a été révélée pour la première fois, ce qui démontre que les tactoïdes allongés se fragmentent en tailles inférieures à la taille du pitch.

Troisièmement, les mécanismes de restructuration après l'arrêt d'un fort cisaillement correspondant au régime III, ont été mis en évidence pour la première fois à l'échelle pertinente du micromètre. Lors de l'arrêt de l'écoulement, trois étapes ont été mises en évidence : i) un réassemblage rapide des NCC individuels en une organisation de type nématique établie jusqu'à des échelles du micromètre, ii) une formation plus lente de grands domaines cholestériques orientés et iii) leur redistribution isotrope.

Chapitre 4 et 5 : Propriétés de filtration tangentielle assistés par ultrasons des NCC

- Etude par SAXS in situ

L'étude de la filtration des suspensions de NCC sous champs ultrasonores montre que les ultrasons intensifient les performances de la filtration, et donc la manière dont la matière est accumulée à la surface de la membrane. Les effets observés sur les performances de filtration peuvent varier en fonction des conditions opératoires mises en œuvre.

L'effet des ultrasons sous mode préventif se montre plus efficace et permet d'éviter ou de diminuer l'accumulation de matière à la surface de la membrane. Par ailleurs, la méthode curative de type Méthode Espinasse-Simplifiée mise en œuvre, a montré un effet d'augmentation de la perméabilité sous ultrasons pour des débits élevés (Q_v = 0.3 L.min^{-1}) et peu de modification a un débit inférieur de 0.06 L.min^{-1}. Néanmoins, en utilisant une méthode curative en alternance des conditions avec ou sans ultrasons, les résultats montrent une meilleure efficacité d'augmentation de flux de perméation jusqu'à une puissance limite de 7 W avec des facteurs d'intensification ultrasonore d'environ 1.5. Ces résultats ont aussi révélé que les effets des ultrasons pour augmenter la performance de la filtration, sont plus marqués à un débit élevé de 0.3 L.min^{-1} et ceci aussi avec une concentration plus élevée en NCC de C_{NCC} = 2 wt%.

Dans une deuxième partie du travail cherchant à optimiser les effets des ultrasons, la modification de la position de la distance lame-membrane a produit des différences considérables dans les valeurs de flux. Ces résultats confirment les conclusions précédentes à savoir que plus la lame est proche de la membrane, et donc de la couche concentrée, plus les ultrasons sont efficaces, permettant d'agir au cœur de l'accumulation des particules.

Dans l'étude des variations de débits, le système se montre quasiment réversible en valeurs de flux, sans et avec ultrasons. En revanche, avec l'application des ultrasons, les valeurs de flux augmentent de manière importante à débits tangentiels croissants. Les ultrasons ont bien un effet bénéfique sur la filtration de nanoparticules de cellulose, ce qui permettrait d'envisager une solution intéressante pour l'application industrielle de séparation et concentration des NCC.

- Étude par Micro-PIV

Pour la première fois dans le domaine de l'ultrafiltration tangentielle assistée par ultrasons, il a été révélé de manière expérimentale par Micro-PIV l'effet des ultrasons sur les couches de polarisation de concentration.

Dans un premier temps, il a été montré que les profils de vitesse obtenus par Micro-PIV sont en bon accord avec la théorie de régime d'écoulement en canal. Néanmoins, l'écoulement est très sensible à la géométrie de la cellule et à la présence de la membrane de filtration en partie basse ainsi qu'à la lame ultrasonore en partie haute de la cellule. De manière générale les ultrasons n'ont pas d'effets notables sur les écoulements à fort débit tangentiel au-delà d'une valeur de l'ordre de 0.018 L.min^{-1}. Le mouvement induit par la présence de cellules acoustiques convectives est de l'ordre de 3 à 6 mm.s-1 pour une puissance maximale de 10 W, ceci ne semble pas suffisant pour perturber des écoulements dont les vitesses sont de l'ordre de la dizaine de cm.s^{-1}.

En ce qui concerne le décolmatage, l'application simultanée des ultrasons associé à un débit tangentiel croissant et une réduction de pression permet un nettoyage complet de la membrane ce qui est mis en évidence par la recouvrance du flux de perméation initial avant formation de la couche de polarisation.

L'impact des ultrasons sur la formation des couches de polarisation de concentration a pu être mis en évidence grâce au développement original de ces méthodologies de mesure Micro-PIV in situ. Il a été montré que l'impact des ultrasons est limité pour les faibles débits, mais que pour des débits plus élevés, ils permettent la formation d'une couche moins dense et moins épaisse.

Ces résultats obtenus par Micro-PIV sont en bons accord avec ceux obtenus sur le suivi des profils de concentrations mesurés par SAXS in situ.

Perspectives

Sur le plan des propriétés d'écoulement et de la maîtrise de l'organisation des NCC

L'approche multi-échelle développée et les résultats d'organisation sous écoulement mis en évidence, pourrait être étendus sur un plan applicatif dans le développement de matériaux à base de nanocelluloses. En effet le contrôle de l'organisation induite par cisaillement devrait permettre d'améliorer les propriétés structurelles et fonctionnelles telles que les propriétés conductrices, barrières, mécaniques ou optiques recherchées pour ces composites biosourcés.

Sur le plan des propriétés de filtrations tangentielles assistées par ultrasons

L'augmentation de la puissance des ultrasons pour observer des effets plus importants reste une voie à explorer pour optimiser l'efficacité de la filtration. Il faut toutefois respecter l'intégrité de la membrane pour en assurer ses propriétés sélectives. Ainsi, plusieurs études en faisant varier les conditions opératoires, telles que la pression transmembranaire, le débit d'alimentation, la concentration des suspensions et les modes d'applications des ultrasons sur ces variations permettront d'obtenir de nouveaux résultats. Ces nouvelles approches permettront d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes responsables de la réduction des flux de perméation, afin d'être utilisés dans de nombreuses applications industrielles.

Approfondissement sur les méthodes

Une amélioration de la géométrie d'écoulement avec la lame vibrante pourrait être étudiée afin que celle-ci n'engendre pas de changement de débit dû à la cavité entourant la lame vibrante. Des simulations numériques avec différents modèles de cellules pourraient être effectuées afin de trouver cette géométrie.

Approfondissement des données

Les résultats obtenus en Micro-PIV pourront servir de base à une analyse plus approfondie des phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage. Pour cela, ils pourront, dans un premier temps, être confortés par des expériences supplémentaires en explorant plus de conditions de pressions transmembranaires, de débits tangentiels et de puissances ultrasonores. Notamment les effets de relaxation de pression suite à la formation d'un dépôt dense concentré, en présence ou non des ultrasons, devraient permettre d'apporter des informations sur la manière dont les ultrasons agissent dans le volume des dépôts. Les ultrasons agissent ils plutôt en surface des dépôts par un mécanisme de type érosion ou sont-ils plutôt efficaces jusque dans le volume du dépôt et jusqu'à quelle distance de la membrane.

Par ailleurs, il serait intéressant d'explorer l'effet des ultrasons sur les mécanismes de filtration sur d'autres systèmes colloïdaux en faisant varier les tailles et formes des particules ainsi que les types d'interactions colloïdales (attractives ou répulsives). Ceci permettrait d'évaluer dans quelle mesure le couplage système filtré/conditions de filtration sous ultrasons, conserve un caractère générique, ou pas. Dans un deuxième temps, ils pourront servir de base à des analyses plus approfondies comme les

calculs des contraintes au sein des couches de polarisation de concentrations déduites des gradients de vitesse et de la connaissance du comportement rhéologique des suspensions concentrées. Enfin, ils pourront alimenter des modèles prédictifs théoriques incluant la prise en compte de ces phénomènes de polarisation de concentration ainsi que ceux induits par la présence des ultrasons.

Nomenclature

Symboles latins

A	Amplitude de déplacement d'une onde ultrasonore	**m**
A1(q)	Amplitude de diffusion totale d'une particule seule	-
A_H	Intensité sur un volume annulaire des spectres de diffusions discrétisées en N volumes	-
A_m	Amplitude de déplacement maximal d'une onde ultrasonore	m
c	Vitesse de propagation de l'onde ultrasonore	$m.s^{-1}$
C(z)	Concentration de la solution dans la couche limite	$kg.m^{-3}$
C_a	Concentration limite de la phase cholestérique	wt%
C_b	Concentration de la substance dans l'alimentation	$kg.m^{-3}$
C_g	Concentration de la couche gel	$kg.m^{-3}$
C_i	Concentration limite de la phase isotrope	wt%
C_m	Concentration à la surface de la membrane	$kg.m^{-3}$
C_{NCC}	Concentration massique en particule de NCC	wt%
C_p	Concentration de la substance dans le perméat	$kg.m^{-3}$
d	Distance interparticulaire	m
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
d_p	Diamètre des particules d'ensemencement	m
e_m	Épaisseur apparente de la membrane	m
F	Force exercée sur une section	N
f	Fréquence de l'onde ultrasonore	Hz
I	Intensité acoustique	$W.m^{-2}$
I_H	Intensité diffusée le long de l'axe horizontal des spectres	m^{-1}
I_m	Intensité diffusée absolue	m^{-1}
I_n	Intensité du $n^{ième}$ volume discrétisé des spectres	m^{-1}
I_V	Intensité diffusée le long de l'axe vertical des spectres	m^{-1}
I(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	-
I_i	Flux incident du faisceau rayon X	-
L_p	Perméabilité hydraulique de la membrane	$m^3.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$
M	Coefficient de transfert de masse	$m.s^{-1}$
n	Indice de comportement rhéologique	-
N	Nombre de particules	-
N_p	Nombre de pores par unité de surface	$Pores.m^{-2}$
P	Amplitude de pression acoustique	Pa
P(q)	Facteur de forme	-
P_a	Pression en alimentation	bars ou Pa
P_m	Amplitude maximale de pression acoustique	Pa
p_n	Moyenne de l'intensité du volume discrétisé concerné	-
P_p	Pression dans le perméat	bars ou Pa
Pr	Pression dans le rétentat	bars ou Pa
PTM	Pression transmembranaire	bars ou Pa
PTM_{eff}	Pression transmembranaire efficace	bars ou Pa
P_{US}	Puissance ultrasonore	W
q	Vecteur d'onde	m^{-1}
Q_v	Débit d'alimentation	$m^3.s^{-1}$
r	Rayon des pores d'une membrane	m

$\mathbf{R_{cp}}$	Résistance de la couche de polarisation de concentration	m^{-1}
$\mathbf{R_g}$	Résistance de la couche gélifié	m^{-1}
$\mathbf{R_{if}}$	Résistance du colmatage interne	m^{-1}
$\mathbf{R_m}$	Résistance hydraulique de la membrane	m^{-1}
$\mathbf{R_t}$	Résistance totale	m^{-1}
S	Surface de l'échantillon	m^2
S(q)	Facteur de structure	-
t	Temps	s
T	Température	K/°C
TR	Taux de rejet d'une membrane	%
U	Vitesse horizontale suivant l'axe x	$m.s^{-1}$
V	Vitesse verticale suivant l'axe y	$m.s^{-1}$
z	Distance au-dessus de la membrane	m
Z	Impédance acoustique	$N.s.m^{-3}$
Δ**t**	Temps écoulé lors du déplacement d'une particule lors de traitement PIV	s
Δ**x**	Déplacement horizontal d'une particule lors de traitement PIV	m

Symboles grecs

$\dot{\gamma}$	Gradient de cisaillement	$\mathbf{s^{-1}}$
Π	Pression osmotique	bar ou Pa
δ	Épaisseur de la couche limite de polarisation	m
η	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
λ	Longueur d'onde	m
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
τ	Contrainte au sein du liquide	Pa
τ_0	Contrainte seuil du liquide	Pa
ω	Fréquence angulaire d'une onde ultrasonore	Hz

Abréviations

MWCO	Seuil de poids moléculaire
NCC	Nanocristaux de cellulose
PES	Polyethersulfone
PIV	Vélocimétrie par image de particules
PTM	Pression transmembranaire
Ra	Position radiale pour le Rhéo-SAXS
SALS	Diffusion de lumière aux petits angles
SAXS	Diffusion de rayons-X aux petits angles
Ta	Position tangentielle pour le Rhéo-SAXS
US	Ultrasons
vol%	Concentration en pourcentage volumique
wt%	Concentration en pourcentage massique

Références

A

Adrian R.J. (2005). Twenty years of particle image velocimetry - Experiments in fluids. Springer

Ahmad, A.L., Lah, N.F.C., Ismail, S., Ooi, B.S. (2012). Membrane Antifouling Methods and Alternatives: Ultrasound Approach. *Sep. Purif. Rev., 41*, 318–346.

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.

Alizadehgiashi, M., Khabibullin, A., Li, Y., Prince, E., Abolhasani, M., Kumacheva, (2018). E. Shear-Induced Alignment of Anisotropic Nanoparticles in a Single-Droplet Oscillatory Microfluidic Platform. *Langmuir, 34*, 322-330.

Azzam, F. (2012). Assemblages thermostimulables de nanocristaux de cellulose décorés de chaînes de polymère. Université Grenoble Alpes.

B

Bacchin, P. (2005). Principes de base des Technologies à Membranes. (Monastir, Tunisie)

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.

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., 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.

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).

Bercea, M., Navard, P. (2000). Shear dynamics of aqueous suspensions of cellulose whiskers. *Macromolecules, 33*, 6011–6016.

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., 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.

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.)*, pp. 47–97.

Bonggotgetsakul, Y.Y.N., Ashokkumar, M., Cattrall, R.W., Kolev, S.D. (2010). The use of sonication to increase extraction rate in polymer inclusion membranes. An application to the extraction of gold(III). *J. Membr. Sci., 365*, 242–247.

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.R., Kingdon, R.S., Sabuni, H.A.M. (1989). Electrically enhanced separation processes: the basis of in situ intermittent electrolytic membrane cleaning (IIEMC) and in situ electrolytic membrane restoration (IEMR). *J. Membr. Sci., 40*, 219–229.

Brumberger, H. (1994). Modern Aspects of Small Angle Scattering (Brumberger H.).

Bulliard-Sauret, O. (2016). Étude expérimentale de l'Intensification des transferts thermiques par les ultrasons en convection forcée. Université Grenoble Alpes.

C

Cai, M., Wang, S., Zheng, Y., Liang, H. (2009). Effects of ultrasound on ultrafiltration of Radix astragalus extract and cleaning of fouled membrane. *Sep. Purif. Technol., 68*, 351–356.

Chai, X., Kobayashi, T., Fujii, N. (1999). Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment. *Sep. Purif. Technol., 15*, 139–146.

Cheeke, J.D.N. (2002). Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves. CRC Press.

Chen, J.C., Li, Q., Elimelech, M., 2004. In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. *Adv. Colloid Interface Sci., 107*, 83–108.

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.

Collis, J., Manasseh, R., Liovic, P., Tho, P., Ooi, A., Petkovic-Duran, K., Zhu, Y. (2010). Cavitation microstreaming and stress fields created by microbubbles. *Ultrasonics, 50*, 273–279.

D

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., Gésan-Guiziou, 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.

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.

Derakhshandeh, B., Petekidis, G., Shafiei-Sabet, S., Hamad, W.Y., Hatzikiriakos, S.G. (2013). Ageing, yielding, and rheology of nanocrystalline cellulose suspensions. *J. Rheol., 57*, 131–148.

Domingues, R.M.A., Gomes, M.E., Rei, R.L. (2014). The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies. *Biomacromolecules, 15*, 2327–2346.

Dong, X.M., Kimura, T., Revol, J.-F., Gray, D.G. (1996). Effects of ionic strength on the isotropic−chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir, 12*, 2076–2082.

Doudiès F. (2019) Filtration de dispersions de micelles de caséine. : Propriétés physiques, rhéologiques et cohésives des couches concentrées accumulées à la surface de la membrane. Agrocampus Ouest

Doudiès, F., Loginov, M., Hengl, N., Karrouch, M., Leconte, N., Garnier-Lambrouin, F., Pérez, J., Pignon, F., Gésan-Guiziou, G. (2021) Build-up and relaxation of membrane fouling deposits produced during crossflow ultrafiltration of casein micelle dispersions at 12 °C and 42 °C probed by in situ SAXS. *J. Memb. Sci., 618*, 118700.

Dufresne, A. (2012). Nano-cellulose: from nature to high performance tailored materials (Berlin: De Gruyter).

Dufresne, A. (2017). Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials, 2nd ed., Walter de Gruyter GmbH: Berlin/Boston.

Dufresne, A., and Belgacem, M.N. (2013). Cellulose-reinfroced Composites: From Micro- to Nanoscale. *Polimeros, 23*, 277–286.

E

Ebeling, T., Paillet, M., Borsali, R., Diat, O., Dufresne, A., Cavaillé, J.-Y., Chanzy, H. (1999). Shear-induced orientation phenomena in suspensions of cellulose microcrystals, revealed by small angle X-ray scattering. *Langmuir, 15*, 6123–6126.

Eichhorn S. J. Young R.J., and Davies G. D. (2005). Modeling crystal and molecular deformation in regenerated cellulose fibers. *Biomacromolecules, 6*, 507–513.

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., 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., Bird, M.R. (2006). Solute-Membrane Fouling Interactions During the Ultrafiltration of Black Tea Liquor. *Food Bioprod. Process., 84*, 292–301.

F

Frka-Petesic, B., Radavidson, H., Jean, B., Heux, L. (2017). Dynamically controlled iridescence of cholesteric cellulose nanocrystal suspensions using electric fields. *Adv. Mater., 29*, 1606208.

G

Gebhard, S. (1998). A Practical Approach to Rheology and Rheometry (Karlsruhe, Federal Republic of Germany).

Gésan-Guiziou, 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-Guiziou, 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.

Gicquel, E., Bras, J., Rey, C., Putaux, J.-L., Pignon, F., Jean, B., Martin, C. (2019). Impact of sonication on the rheological and colloidal properties of highly concentrated cellulose nanocrystal suspensions. *Cellulose, 26*, 7619–7634.

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. ACADEMIC PRESS.

Gollin, D., Brevis, W., Bowman, E.T., and Shepley, P. (2017). Performance of PIV and PTV for granular flow measurements. *Granul. Matter, 19*, 42.

Gonzalez-Avila, S.R., Prabowo, F., Kumar, A., Ohl, C.-D. (2012). Improved ultrasonic cleaning of membranes with tandem frequency excitation. *J. Membr. Sci., 415*, 776–783.

Gray, D.G., Mu, X. (2016). Twist–bend stage in the relaxation of sheared chiral nematic suspensions of cellulose nanocrystals. *ACS Omega, 1*, 212–219.

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.

H

Haywood, A.D., Weigandt, K.M., Saha, P., Noor, M., Green, M.J., Davis V.A. (2017). New insights into the flow and microstructural relaxation behavior of biphasic cellulose nanocrystal dispersions from RheoSANS. *Soft Matter, 13*, 8451–8462.

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.

Hubbell, J., and Overbo, I. (1979). Relativistic Atomic Form-Factors and Photon Coherent Scattering Cross-Sections. *J. Phys. Chem. Ref., Data 8*, 69–105.

J

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., 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., Gésan-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., Sztucki, M., Romdhane, A., Guillet, A., and Aurousseau, M. (2015). Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions : Characterization at multi-scales. *Carbohydr. Polym., 124*, 66–76.

Juang, R.-S., Lin, K.-H. (2004). Flux recovery in the ultrafiltration of suspended solutions with ultrasound. *J. Membr. Sci., 243*, 115–124.

K

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.

Kallioinen, M., Manttari, M. (2011). Influence of Ultrasonic Treatment on Various Membrane Materials: A Review. *Sep. Sci. Technol., 46*, 1388–1395.

Kargarzadeh, H., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Mariano, M., Dufresne, A., Thomas, S., Gałęski, A. (2018). Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Prog. Polym. Sci., 87*, 197−227.

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.

Kobayashi, T., Chai, X., Fujii, N. (1999). Ultrasound enhanced cross-flow membrane filtration. *Sep. Purif. Technol., 17*, 31–40.

Kobayashi, T., Kobayashi, T., Hosaka, Y., Fujii, N. (2003). Ultrasound-enhanced membrane- cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments. *Ultrasonics, 41*, 185–190.

Kulbe, K.C., Feng, C.Y., and Matsuura, T. (2008). Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.

Kyllönen, H., Pirkonen, P., Nystrom, M., Nuortila-Jokinen, J., Gronroos, A. (2006). Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater. *Ultrason. Sonochem., 13*, 295–302.

L

Lagerwall, J.P.F., Schütz, C., Salajkova, M., Noh, J., Park, J.H., Scalia, G., Bergstrom, L. (2014). Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films. *Npg Asia Materials, 6*, 80.

Lamminen, M.O., Walker, H.W., Weavers, L.K. (2004). Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes. *J. Membr. Sci., 237*, 213–223.

Lamminen, M.O., Walker, H.W., Weavers, L.K. (2006). Effect of Fouling Conditions and Cake Layer Structure on the Ultrasonic Cleaning of Ceramic Membranes. *Sep. Sci. Technol., 41*, 3569–3584.

Latt, K.K., Kobayashi, T. (2006). Ultrasound-membrane hybrid processes for enhancement of filtration properties. *Ultrason. Sonochem., 13*, 321–328.

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.

Legay, M., Gondrexon, N., Le Person, S., phane, Boldo, P., Bontemps, A. (2011). Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances. *Int. J. Chem. Eng., 2011*.

Leighton, T.G. (1994). The Acoustic Bubble. Elsevier.

Leighton, T.G. (2007). What is ultrasound? *Prog. Biophys. Mol. Biol., 93*, 3–83.

Lenfant, G., Heuzey, M.-C., van de Ven, T.G.M., Carreau, P.J. (2017). A comparative study of ECNC and CNC suspensions: effect of salt on rheological properties. *Rheol. Acta, 56*, 51–62.

Lettinga, M.P., Kang, K., Imhof, A., Derks, D., Dhont, J. K G. (2015). Kinetic pathways of the nematic–isotropic phase transition as studied by confocal microscopy on rod-like viruses. *J. Phys.: Condens. Matter, 17*, S3609–S3618.

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.

Li, J., Sanderson, R., Jacobs, E. (2002). Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent. *J. Membr. Sci., 205*, 247–257.

Li, X., Yu, J., Nnanna, A.G.A. (2011). Fouling mitigation for hollow-fiber UF membrane by sonication. *Desalination, 281*, 23–29.

Lighthill, S.J. (1978). Acoustic streaming. *J. Sound Vib., 61*, 391–418.

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, 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.

Liu, Y., Schütz, C., Salazar-Alvarez, G., Bergström, L. (2019). Assembly, gelation, and helicoidal consolidation of nanocellulose dispersions. *Langmuir, 35*, 3600–3606.

Loginov, M., Doudiès, F., Hengl, N., Karrouch, M., Leconte, N., Garnier-Lambrouin, F., Pérez, J., Pignon, F., Gésan-Guiziou, G. (2021) On the reversibility of membrane fouling by deposits produced during crossflow ultrafiltration of casein micelle suspensions. *J. Membr. Sci., 630*, 119289.

Loginov, M., Doudiès, F., Hengl, N., Pignon, F., Gésan-Guiziou, G. (2020) Influence of membrane resistance on swelling and removal of colloidal filter cake after filtration pressure release. *J. Membr. Sci., 595*, 117498.

Loh, B.-G., Hyun, S., Ro, P.I., Kleinstreuer, C. (2002). Acoustic streaming induced by ultrasonic flexural vibrations and associated enhancement of convective heat transfer. *J. Acoust. Soc. Am., 111*, 875–883.

M

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.D., Munro, P.A., Trägårdh, 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.

Maskooki, A., Kobayashi, T., Mortazavi, S.A., Maskooki, A. (2008). Effect of low frequencies and mixed wave of ultrasound and EDTA on flux recovery and cleaning of microfiltration membranes. *Sep. Purif. Technol., 59*, 67–73.

Mason, T.J. (1991). Practical sonochemistry: user's guide to applications in chemistry and chemical engineering. *E. Horwood*.

Mason, T.J. (1999). Sonochemistry. Oxford University Press.

Mason, T.J., Lorimer, J.P. (1988). Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry. *Ellis Horwood*.

Masselin, I., Chasseray, X., Durand-Bourlier, L., Lainé, J.-M., Syzaret, P.-Y., Lemordant, D. (2001). Effect of sonication on polymeric membranes. *J. Membr. Sci., 181*, 213–220.

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.

Michaels, A.S., and Bixler, H.J. (1968). Membrane permeation: theory and practice. *Prog. Sep. Purif.,* 143–186.

Mirzaie, A., Mohammadi, T. (2012). Effect of ultrasonic waves on flux enhancement in microfiltration of milk. *J. Food Eng., 108*, 77–86.

Mitov, M. (2017). Chlolesteric liquid crystals in living matter. *Soft Matter, 13*, 4176–4209.

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., Prévost, S., Orglmeister, R., Gradzielski, M. (2013). SASET: A program for series analysis of small-angle scattering data. *J. Appl. Crystal, 46*, 1187–1195.

Muthukumaran, S., Kentish, S.E., Ashokkumar, M., Stevens, G.W. (2005). Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration. *J. Membr. Sci., 258*, 106–114.

Muthukumaran, S., Kentish, S.E., Stevens, G.W., Ashokkumar, M., Mawson, R. (2007). The application of ultrasound to dairy ultrafiltration: The influence of operating conditions. *J. Food Eng., 81*, 364–373.

N

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.

Narayanan, T., Sztucki, M., Van Vaerenbergh, P., Léonardon, J., Gorini, J., Claustre, L., Sever, F.,Morse, J., Boesecke, P. (2018). A multipurpose instrument for time-resolved ultra-small-angle and coherent X-ray scattering. *J. Appl. Crystal., 51*, 1–14.

Neppiras, E.A. (1980). Acoustic cavitation. *Phys. Rep., 61*, 159–251.

Ng, K.-K., Wu, C.-J., Yang, H.-L., Panchangam, C., Lin, Y.-C., Hong, P.-K.A., Wu, C.-H., Lin, C.-F. (2012). Effect of Ultrasound on Membrane Filtration and Cleaning Operations. *Sep. Sci. Technol., 48*, 215–222.

Nomura, S., Yamamoto, A., Murakami, K. (2002). Ultrasonic Heat Transfer Enhancement Using a Horn-Type Transducer. *Jpn. J. Appl. Phys., 41*, 3217–3222.

Nyborg, W.L. (1982). Ultrasonic microstreaming and related phenomena. *Br. J. Cancer. Suppl., 5*, 156–160.

Nyborg, W.L. (2005). Acoustic Streaming near a Boundary. *J. Acoust. Soc. Am., 30*, 329–339.

O

Okahata, Y., Noguchi, H. (1983). Ultrasound-responsive permeability control of bilayer-coated capsule membranes. *Chem. Lett.,* 1517–1520.

Onogi, S., Asada, T. (1980). Rheology and rheo-optics of polymer liquid crystals. In: Astarita G., Marrucci G., Nicolais L. (eds) Rheology. *Springer, Boston*, MA.127–147.

Orts, W.J., Godbout, L., Marchessault, R.H., Revol, J.-F. (1998). Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study. *Macromolecules, 31*, 5717–5725.

P

Panine, P., Gradzielski, M., Narayanan, T. (2003). Combined rheometry and small-angle X-ray scattering. *Rev. Sci. Instrum., 74*, 2451–2455.

Park, J.H., Noh, J., Schütz, C., Salazar-Alvarez, G., Scalia, G., Bergström, L. and Lagerwall, J.P.F. (2014). Macroscopic Control of Helix Orientation in Films Dried from Cholesteric Liquid-Crystalline Cellulose Nanocrystal Suspensions. *ChemPhysChem., 15*, 1477-1484.

Pétrier, C., Gondrexon, N., Boldo, P. (2008). Ultrasons et sonochimie. Tech. Ing. AF6310.

Philippe, A.M., Baravian, C., Imperor-Clerc, M., De Silva, J., Paineau, E., Bihannic, I., Davidson, P.; Meneau, F., Levitz, P., 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.

Piau, J.M., Dorget, M., Palierne, J.F. (1999). Shear elasticity and yield stress of silica–silicone physical gels: Fractal approach. *J. Rheol., 43*, 305–314.

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. (2000). 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-Guiziou, G. (2004). Structure and rheological behavior of casein micelle suspensions during ultrafiltration process. *J. Chem. Phys., 12*1, 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.

Pignon, F., Challamel, M., De Geyer, A., Elchamaa, M., Semeraro, E., Hengl, N., Jean, B., Putaux, J-L., Gicquel, E., Bras, J., Prevost, S., Sztucki, M., Narayanan, T., Djeridi, H., (2021). Breakdown and buildup mechanisms of cellulose nanocrystal suspensions under shear and upon relaxation probed by SAXS and SALS. *Carbohydrate Polymers, Volume 260*, 117751.

Pignon F., Semeraro E.F., Chèvremont W., Bodiguel H., Hengl N., Karrouch, M., Sztucki M., (2021) "Orientation of Cellulose Nanocrystals Controlled in Perpendicular Directions by Combined Shear Flow and Ultrasound Waves Studied by Small-Angle X-ray Scattering". *J. Phys. Chem. C, 125*, 18409-18419.

Q

Qi, W., Yu, J., Zhang, Z., Xu, H-N. (2019). Effect of pH on the aggregation behavior of cellulose nanocrystals in aqueous medium. *Mater. Res. Express, 6*, 125078.

Qiu, X., and Hu, S. (2013). “Smart” Materials based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials*, 738–781.

R

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.

Rey, C. (2017) Conditions hydrodynamiques et organisation structurale dans le dépôt formé lors de l'ultrafiltration tangentielle : application à la bioraffinerie. Université Grenoble Alpes,

Rey, C., Hengl, N., Baup, S., Karrouch, M., Gicquel, E., Dufresne, A., Djeridi, H., Dattani, R., Jin, Y., Pignon, F. (2019). Structure, rheological behavior and in situ local flow-fields of cellulose nanocrystal dispersions during cross-flow ultrafiltration. *ACS Sustain. Chem. Eng., 7*, 10679−10689.

Rey, C., Hengl, N., Baup, S., Karrouch, M., Gicquel, E., Dufresne, A., Djeridi, H., Dattani, R., Pignon, F. (2019) Velocity, stress and concentration fields revealed by Micro-PIV and SAXS within concentration polarization layers during cross-flow ultrafiltration of colloidal Laponite clay suspensions. *J. Membr. Sci., 578*, 69-84.

Romdhane, A. (2014). Procédés de séparation membranaires pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation. Université de Grenoble.

Rooney, J.A. (2005). Shear as a Mechanism for Sonically Induced Biological Effects. J. Acoust.

Rosén, T, Wang, R., Zhan C., He, H., Chodankar, S., Benjamin, S., Hsiao, B.S. (2020). Cellulose nanofibrils and nanocrystals in confined flow: Single-particle dynamics to collective alignment revealed through scanning small-angle x-ray scattering and numerical simulations. *Phys. Rev. E, 101*, 032610.

Rouessac, V., van der Lee, A., Bosc, F., Durand, J., and Ayral, A. (2008). Three characterization techniques coupled with adsorption for studying the nanoporosity of supported films and membranes. *Microporous Mesoporous Mater., 111*, 417–428.

S

Sanchez-Botero, L., Dimov, A.V., Li, R., Smilgies, D.-M., Hinestroza, J.O. (2018). In situ and real-time studies, via synchrotron X-ray scattering, of the orientational order of cellulose nanocrystals during solution shearing. *Langmuir, 34*, 5263−5272

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.

Schütz, C., Agthe, M., Fall, A. B., Gordeyeva, K., Guccini, V., Salajková, M., Plivelic, T. S., Lagerwall, J. P. F., Salazar-Alvarez, G., Bergström, L. (2015). Rod packing in chiral nematic cellulose nanocrystal dispersions studied by small-angle X-ray scattering and laser diffraction. *Langmuir, 31*, 6507–6513.

Semeraro, E.F., Hengl, N., Karrouch, M., Michot, L.J., Paineau, E., Jean, B., Putaux, J.-L., Lancelon-Pin, C., Sharpnack, L., Pignon, F. (2020). Layered organization of anisometric cellulose nanocrystals and beidellite clay particles accumulated near the membrane surface during cross-flow ultrafiltration: In situ SAXS and ex situ SEM/WAXD characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 584*, 124030.

Sendekie, Z.B., and Bacchin, P. (2016). Colloidal Jamming Dynamics in Microchannel Bottlenecks. *Langmuir, 32*, 1478–1488.

Shafiei-Sabet, S., Hamad, W.Y., Hatzikiriakos, S.G. (2012). Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Langmuir, 28*, 17124–17133.

Shafiei-Sabet, S., Hamad, W.Y., 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., Iritani, E. (1979). Blocking filtration laws for filtration of power-law non-Newtonian fluids. *J. Chem. Eng. Jpn., 12*, 162–164.

Simon, A., Gondrexon, N., Taha, S., Cabon, J., Dorange, G. (2000). Low-frequency ultrasound to improve dead-end ultrafiltration performance. *Sep. Sci. Technol., 35*, 2619–2637.

Simon, A., Penpenic, L., Gondrexon, N., Taha, S., Dorange, G. (2000). A comparative study between classical stirred and ultrasonically-assisted dead-end ultrafiltration. *Ultrason. Sonochem., 7*, 183–186.

Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers, 2*, 728–765.

Son, Y. (2007). Determination of shear viscosity and shear rate from pressure drop, and flow rate relationship in a rectangular channel. *Polymer, 48*, 632–637.

Spengler, J.F., Coakley, W.T., Christensen, K.T. (2003). Microstreaming effects on particle concentration in an ultrasonic standing wave. *AIChE J., 49*, 2773–2782.

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.

Suslick, K.S. (1988). Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects. VCH Publishers.

Sztucki M., Narayanan T. (2007). Development of an ultra-small-angle X-ray scattering instrument for probing the microstructure and the dynamics of soft matter. *J. Appl. Cryst., 40*, 459–462.

T

Taddei, C., Aimar, G., Daufin, G, Sanchez, V. (1986) Etude du transfert de matière lors de l'ultrafiltration de lactosérum doux sur membrane. *Lait 66 (4)*, 371-390

Tang A., Li, J., Li, J., Zhao, S., Liu, W., Liu, T., Wang, J., Liu, Y. A. (2019). Nanocellulose/PEGDA aerogel scaffolds with tunable modulus prepared by stereolithography for three-dimensional cell culture. *Biomater. Sci. Polym., 30*, 797–814.

Thomas, B., Raj, M.C., Athira, K.B., Rubiyah, M.H, Joy, J., Moores, A., Drisko, G.L., Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chem. Rev., 118*, 11575–11625.

Tracey, E., and Davis, R. (1994). Protein Fouling of Track-Etched Polycarbonate Microfiltration Membranes. *J. Colloid Interface Sci., 167*, 104–116.

Tran, A., Hamad, W.Y., MacLachlan, M.J. (2018). Tactoid Annealing improves order in self-assembled cellulose nanocrystal films with chiral nematic structures. *Langmuir, 34 (2)*, 646–652.

U

Ureña-Benavides, E.E., Ao, G., Davis, V.A., Kitchens, C.L. (2011). Rheology and phase behavior of lyotropic cellulose nanocrystal suspensions. *Macromolecules, 44*, 8990–8998.

V

Viguié-Simon, A. (1999). Contribution à l'étude de l'ultrafiltration en présence d'un champ ultrasonore basse fréquence (Rennes 1).

Villamiel, M., de Jong, P. (2000). Influence of High-Intensity Ultrasound and Heat Treatment in Continuous Flow on Fat, Proteins, and Native Enzymes of Milk. *J. Agric. Food Chem., 48*, 472–478.

W

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.

Wang, P., Hamad, W., MacLachlan, (2016). M. Structure and transformation of tactoids in cellulose nanocrystal suspensions. *Nat. Commun., 7*, 11515.

Wang, P.-X., MacLachlan, M.J. (2018). Liquid crystalline tactoids: ordered structure, defective coalescence and evolution in confined geometries. *Phil. Trans. R. Soc. A, 376*, 20170042.

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.

Williams, A.R., Slade, J.S. (1971). Ultrasonic dispersal of aggregates of Sarcina lutea. *Ultrasonics, 9*, 76–80.

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.

X

Xu, H.-N., Tang, Y.-Y., Ouyang, X.-K. (2017). Shear-induced breakup of cellulose nanocrystal aggregates. *Langmuir, 33*, 235–242.

Xu, Y., Atrens, A., Stokes, J.R. (2020). A review of nanocrystalline cellulose suspensions: Rheology, liquid crystal ordering and colloidal phase behaviour. *Adv. Colloid Interface Sci., 275*, 102076.

Listes des publications

Présentations orales :

[1] M. Challamel, F. Pignon, N. Hengl, S. Baup, H. Djeridi. *Micrometric length scale structural organization of Cellulose NanoCrystal suspensions under shear flow probes by 2D – Static Light scattering.* The European Polysaccharide Network of Excellence (**EPNOE 2019**). 21-25 Octobre 2019, Aveiro, Portugal

[2] M. Challamel, F. Pignon, N. Hengl, S. Baup, H. Djeridi*. Ultrafiltration de suspensions de nanocristaux de cellulose assistée par ultrasons*. Journée scientifique Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes (**CODEGEPRA 2019**). 21 Novembre 2019, Lyon, France

[3] M. Challamel, V. Avalos, S. Baup, F. Pignon. H. Djeridi, N. Hengl. *Cross flow ultrafiltration of cellulose nanocrystal suspensions assisted by ultrasound: multi-scale approach (SAXS, MicroPIV).* 12th International Congress on Membrane Processes (**ICOM 2020**). 7-11 Décembre 2020, Online

Présentations de posters :

[1] M. Challamel, V. Avalos, S. Baup, F. Pignon. H. Djeridi, N. Hengl, S. Manneville, T. Guibaud, M. Sztucki. *Ultrafiltration de suspensions de nanocristaux de cellulose assistée par ultrasons*. Journées Scientifiques Ultrasons et Procédés (**JSUP 2019**). 19-21 Mai 2019, Orange, France

[2] M. Challamel, V. Avalos, S. Baup, F. Pignon. H. Djeridi, N. Hengl, S. Manneville, T. Guibaud, M. Sztucki. *Ultrafiltration de suspensions de nanocristaux de cellulose assistée par ultrasons*. Journées des doctorants de l'Ecole Doctorale I-MEP². 27 Juin 2019, Grenoble, France

[3] M. Challamel, V. Avalos, S. Baup, F. Pignon. H. Djeridi, N. Hengl, S. Manneville, T. Guibaud, M. Sztucki. *Cross flow ultrafiltration of cellulose nanocrystal suspensions assisted by ultrasound: multi-scale approach.* The European Polysaccharide Network of Excellence (**EPNOE 2019**). 21-25 Octobre 2019, Aveiro, Portugal

[4] M. Challamel, V. Avalos, S. Baup, F. Pignon. H. Djeridi, N. Hengl, S. Manneville, T. Guibaud, M. Sztucki. *Cross flow ultrafiltration of cellulose nanocrystal suspensions assisted by ultrasound: multi-scale approach*. Journée scientifique Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes (**CODEGEPRA 2019**). 21 Novembre 2019, Lyon, France

Articles :

[1] Pignon, F., Challamel, M., De Geyer, A., Elchamaa, M., Semeraro, E., Hengl, N., Jean, B., Putaux, J-L., Gicquel, E., Bras, J., Prevost, S., Sztucki, M., Narayanan, T., Djeridi, H., (2021). Breakdown and buildup mechanisms of cellulose nanocrystal suspensions under shear and upon relaxation probed by SAXS and SALS, *Carbohydrate Polymers, 260*, 117751.

ANNEXES

Figure 104 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.017 L.min^{-1} pour la cellule C1 191
Figure 105 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} pour la cellule C1 191
Figure 106 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} pour la cellule C1 191
Figure 107 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} pour la cellule C1 191
Figure 108 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.017 L.min^{-1} pour la cellule C2 192
Figure 109 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} pour la cellule C2 192
Figure 110 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Qv = 0.2 L.min-1 pour la cellule C2 192
Figure 111 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} pour la cellule C2 192
Figure 112 - Iso-contours de la vitesse U induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2} 193
Figure 113- Iso-contours de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2} 193
Figure 114- Iso-contours de la norme de vitesse induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2} 193
Figure 115- Iso-contours de la vitesse U induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2} 194
Figure 116- Iso-contours de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2} 194
Figure 117- Iso-contours de la norme de vitesse induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2} 194
Figure 118- Iso-contours de la vitesse U induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} 195
Figure 119- Iso-contours de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} 195
Figure 120- Iso-contours de la norme de vitesse induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} 195
Figure 121- Profil horizontale de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2} 196
Figure 122- Profil horizontale de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2} 196
Figure 123- Profil horizontale de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} 197
Figure 124 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.018 L.min^{-1} 198
Figure 125 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} 198
Figure 126 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} 198
Figure 127 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} 198
Figure 128 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.018 L.min^{-1} 199
Figure 129 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} 199
Figure 130 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} 200
Figure 131 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} 200
Figure 132 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} 201
Figure 133 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} 201
Figure 134 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 88 min, t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} 202
Figure 135 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} 202

Figure 136 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} 203
Figure 137 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 88 min, t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} 203
Figure 138 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}..... 204
Figure 139 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} 204
Figure 140 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 88 min, t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} 205
Figure 141 - Evolution des données de filtrations en mode préventif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}..... 205
Figure 142 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} 206
Figure 143 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} 206
Figure 144 - Evolution des données de filtrations en mode préventif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}..... 207
Figure 145 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} 207
Figure 146 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} 208
Figure 147 - Evolution des données de filtrations en mode préventif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}..... 208
Figure 148 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} 209
Figure 149 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} 209

Annexes Chapitre 5

1. Caractérisation et établissement de l'écoulement pour différents débits

1. Iso-contours pour la cellule C1

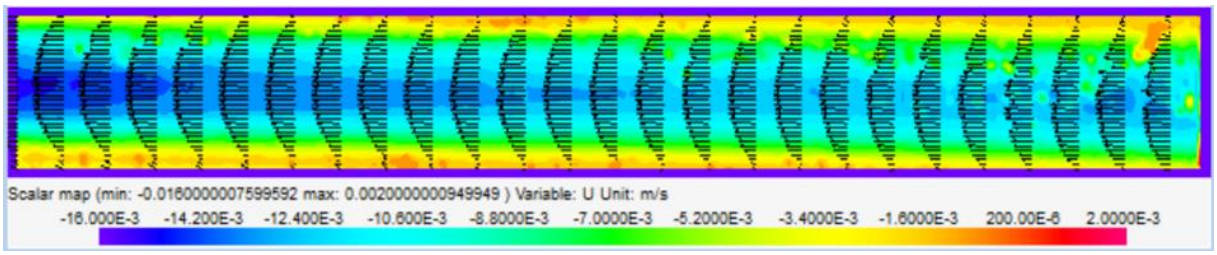


Figure 104 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.017 L.min^{-1} pour la cellule C1

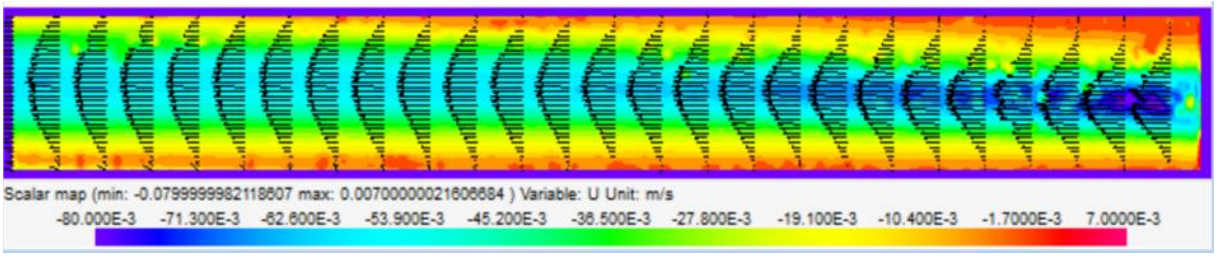


Figure 105 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} pour la cellule C1

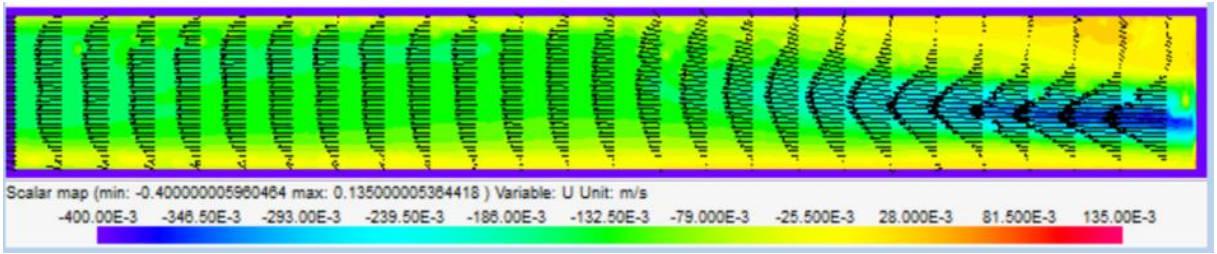


Figure 106 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1} pour la cellule C1

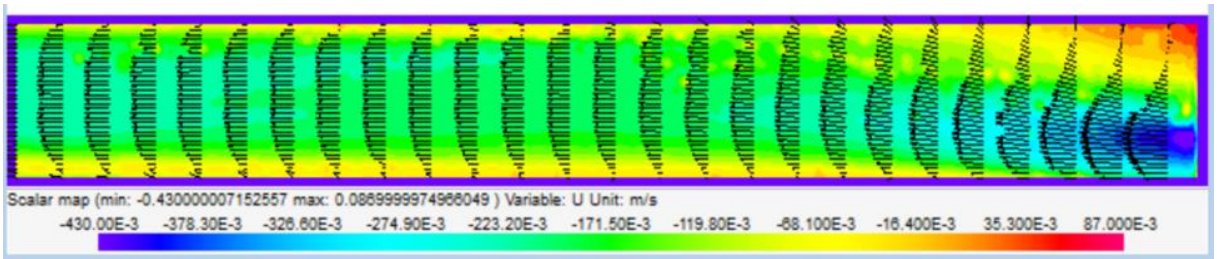


Figure 107 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} pour la cellule C1

2. *Iso-contours pour la cellule C2*

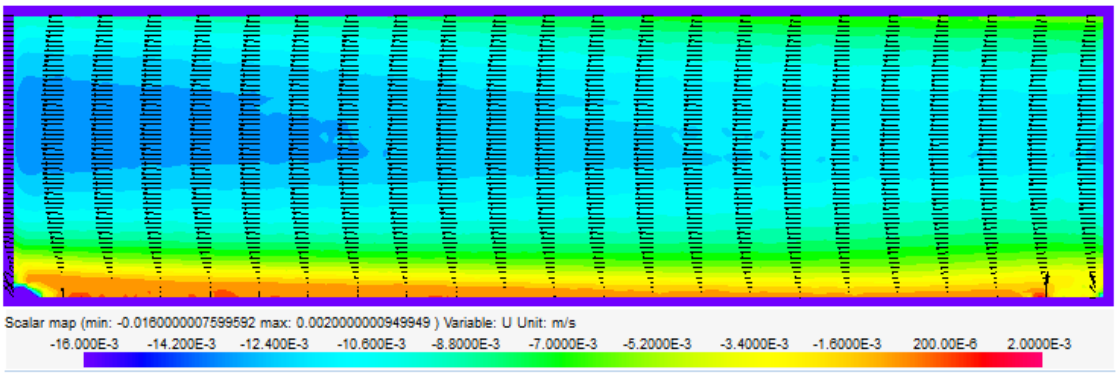


Figure 108 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.017 L.min^{-1} pour la cellule C2

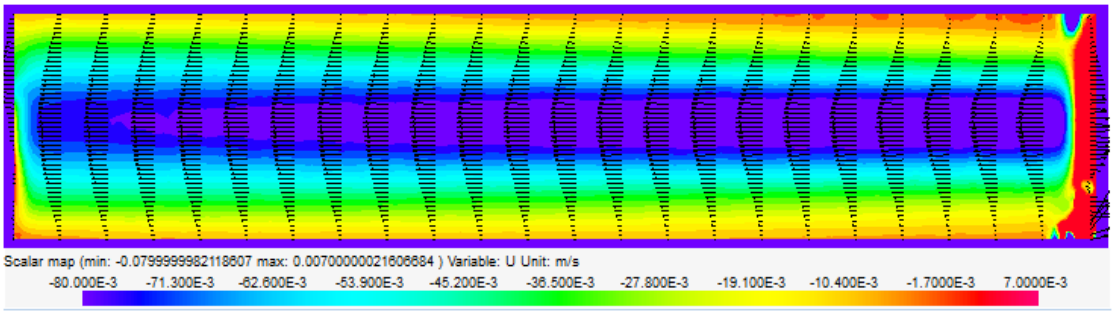


Figure 109 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1} pour la cellule C2

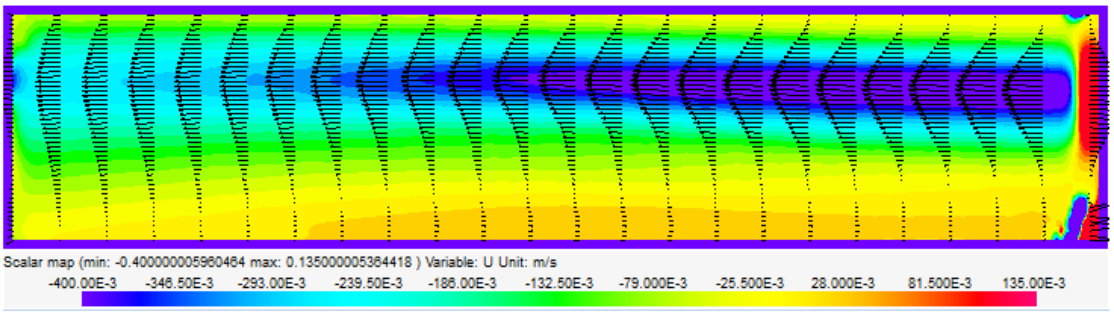


Figure 110 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Qv = 0.2 L.min-1 pour la cellule C2

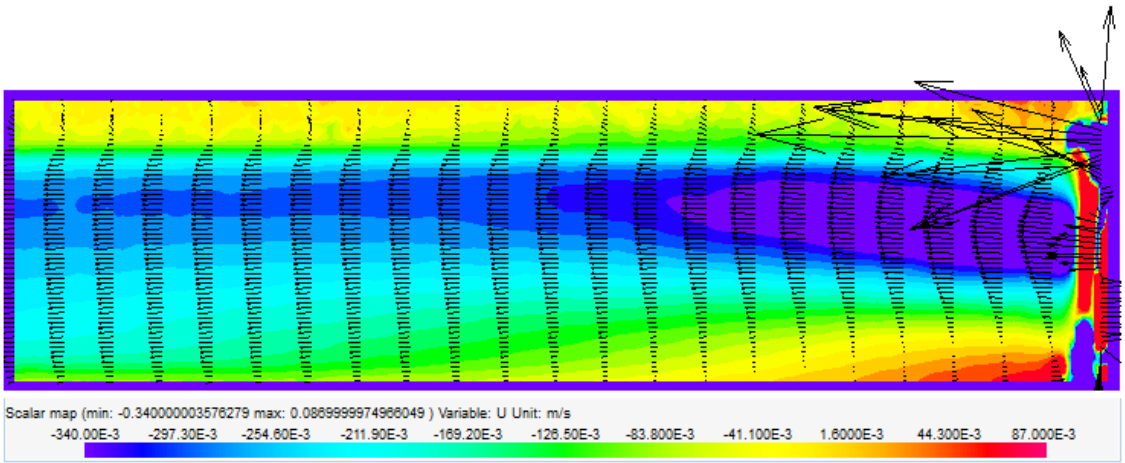


Figure 111 - Iso-contours de la vitesse U pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1} pour la cellule C2

2. Caractérisation de l'écoulement induit par les ultrasons

1. *Iso-contours*

i. P_{US} = 4 W

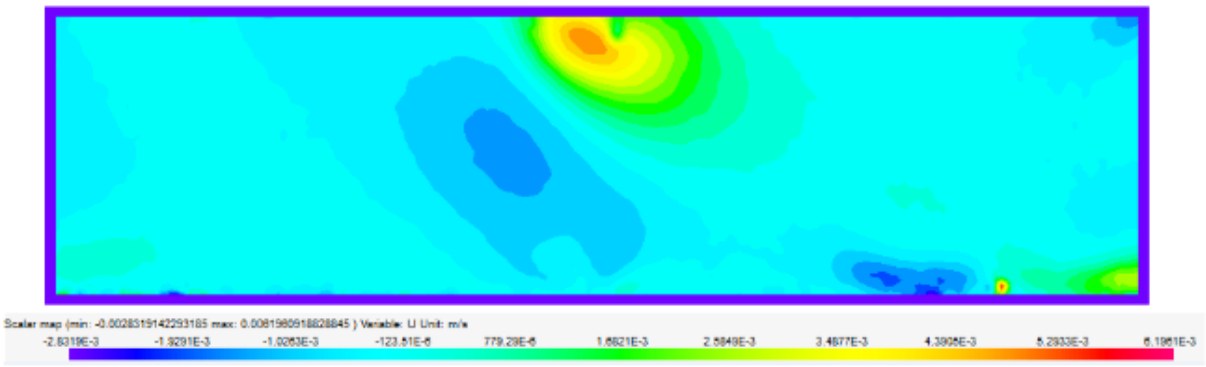


Figure 112 - Iso-contours de la vitesse U induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2}

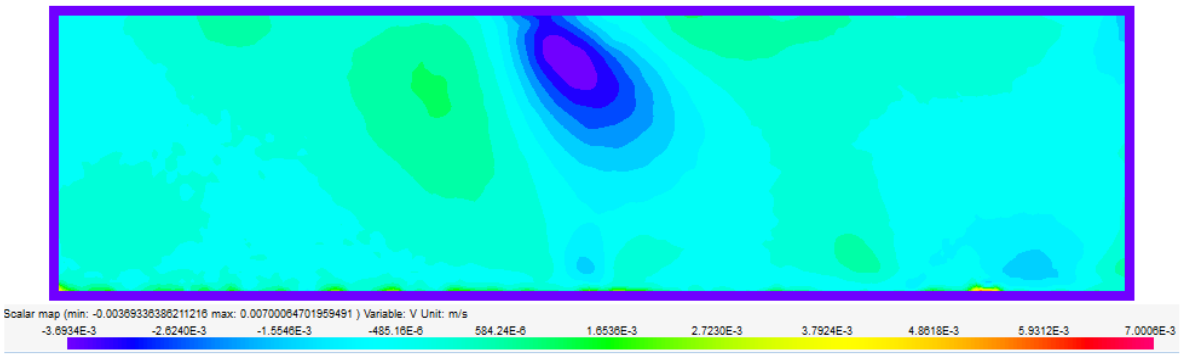


Figure 113- Iso-contours de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2}

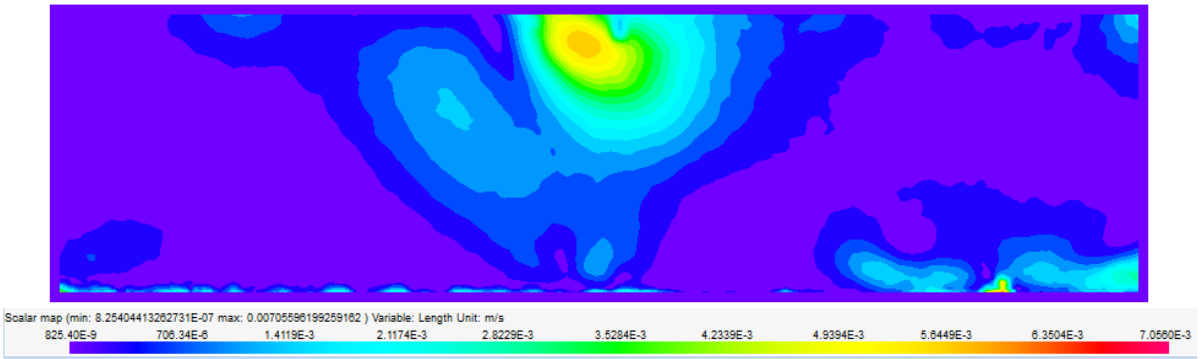


Figure 114- Iso-contours de la norme de vitesse induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2}

ii. P_{US} = 7 W

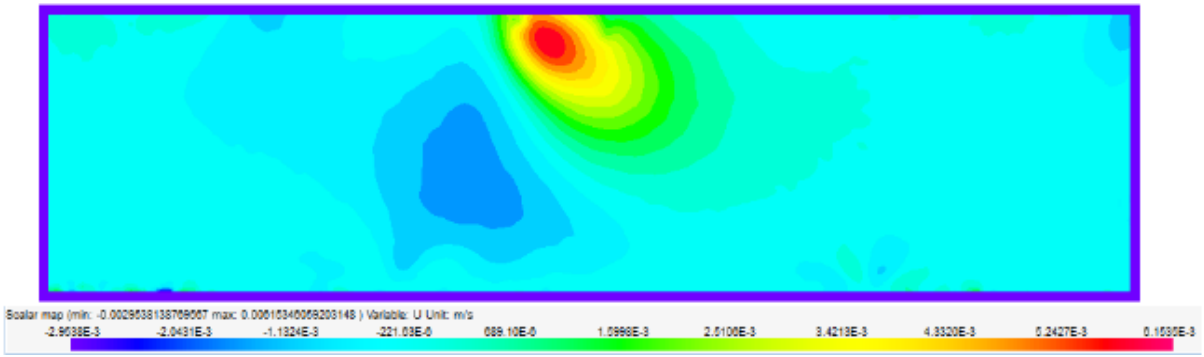


Figure 115- Iso-contours de la vitesse U induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2}

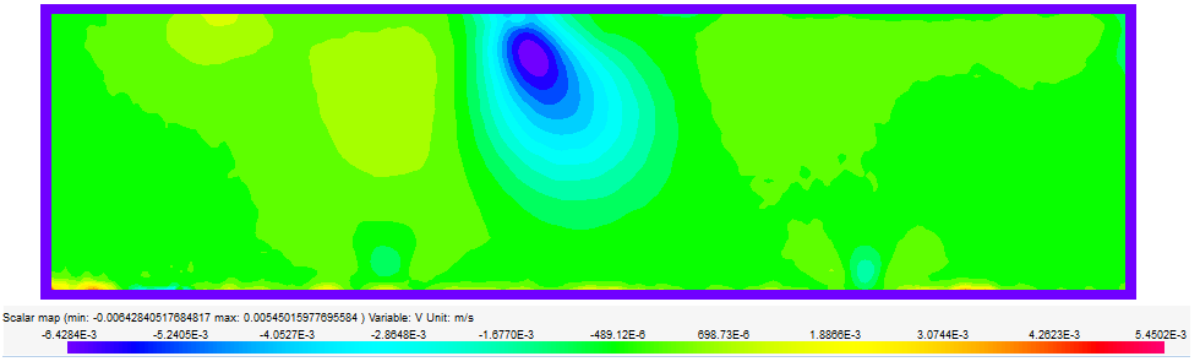


Figure 116- Iso-contours de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2}

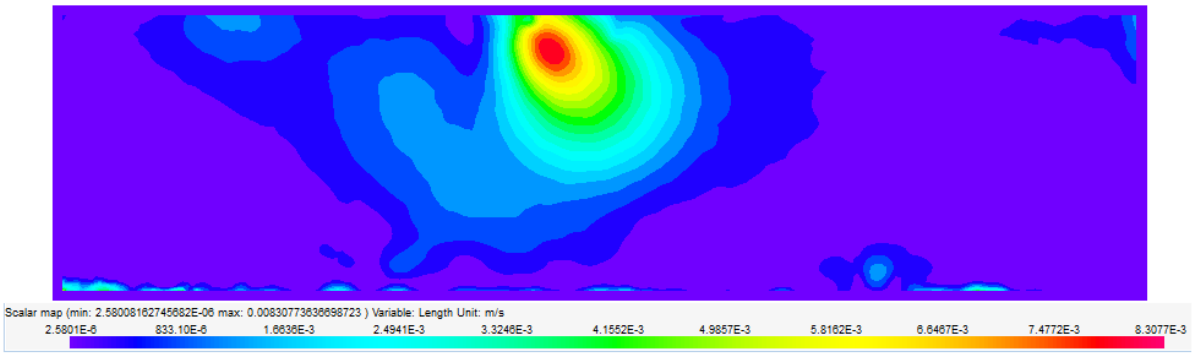


Figure 117- Iso-contours de la norme de vitesse induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2}

iii. $P_{US} = 10\ W$

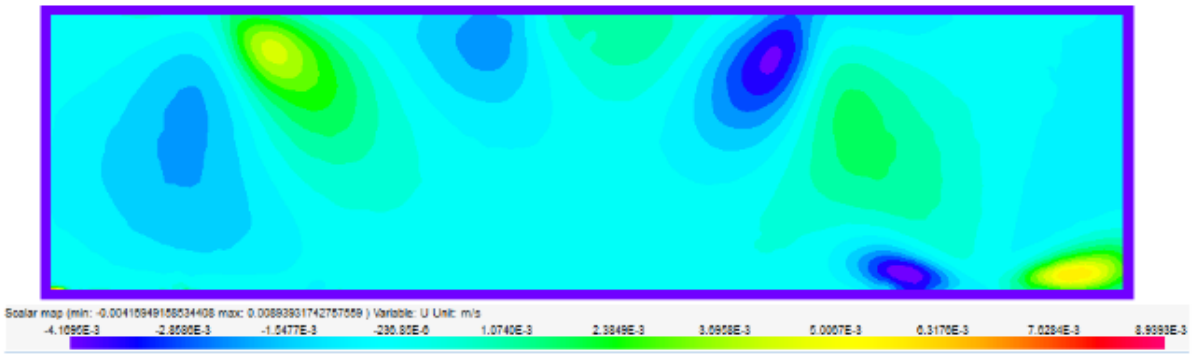


Figure 118- Iso-contours de la vitesse U induite par les ultrasons à $I_{in,e} = 2.86\ W.cm^{-2}$

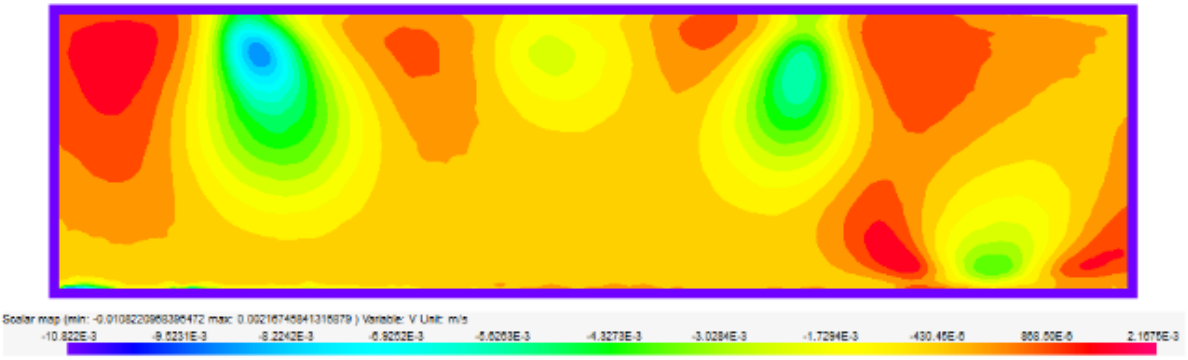


Figure 119- Iso-contours de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e} = 2.86\ W.cm^{-2}$

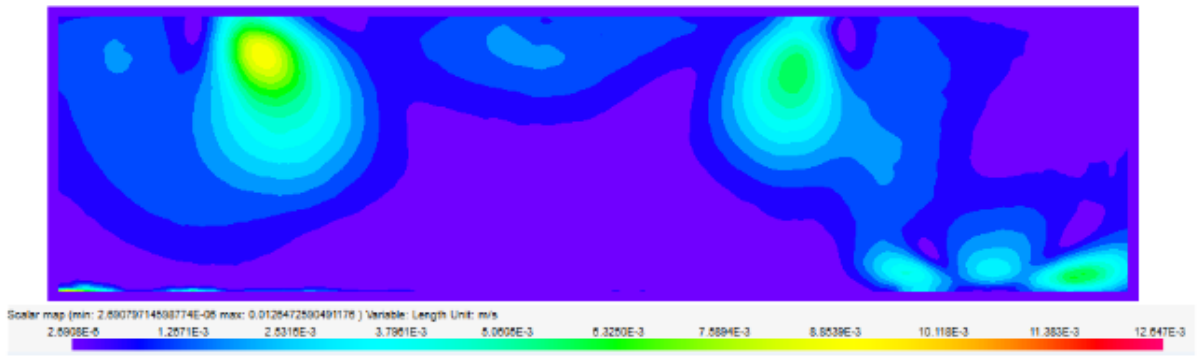


Figure 120- Iso-contours de la norme de vitesse induite par les ultrasons à $I_{in,e} = 2.86\ W.cm^{-2}$

2. *Profil d'écoulement de la vitesse V*

i. P_{US} = 4 W

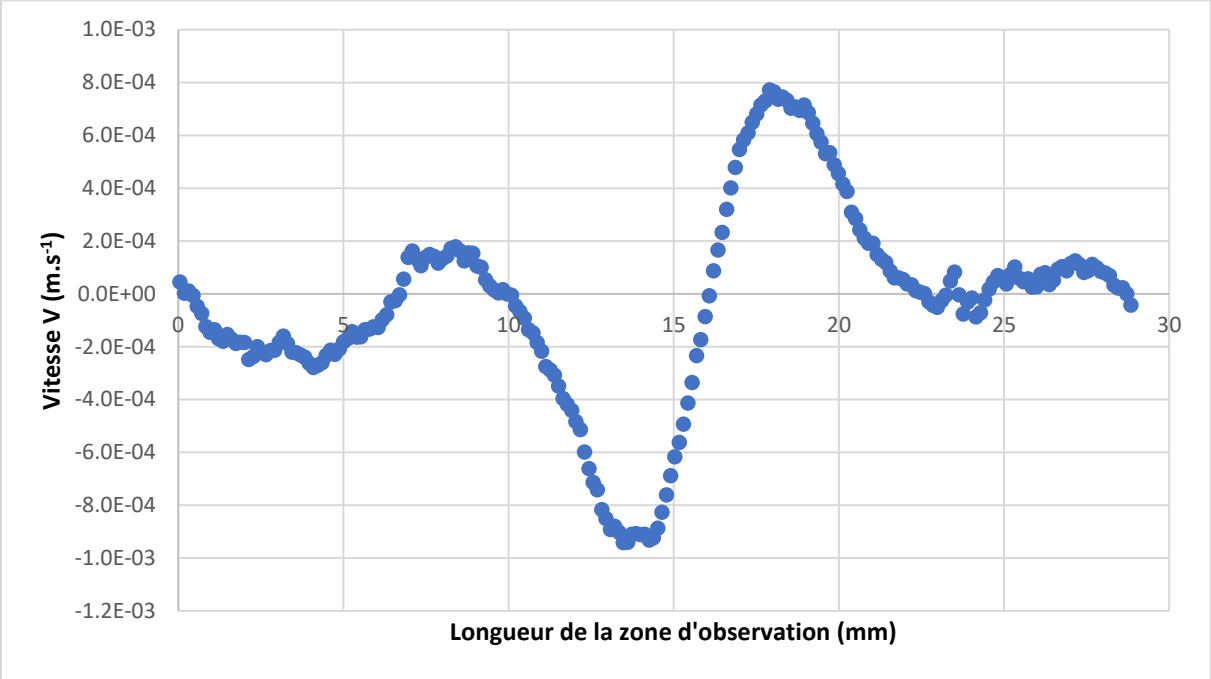


Figure 121- Profil horizontale de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 1.14 W.cm^{-2}

ii. P_{US} = 7 W

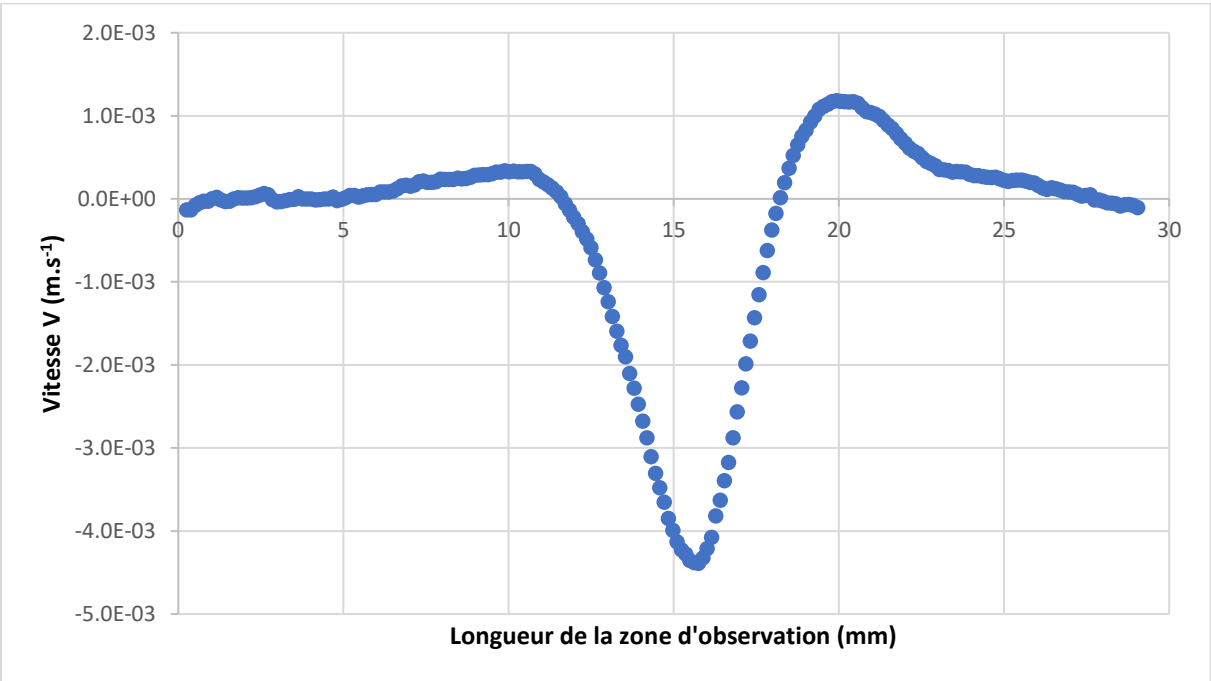


Figure 122- Profil horizontale de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.00 W.cm^{-2}

iii. P_{US} = 10 W

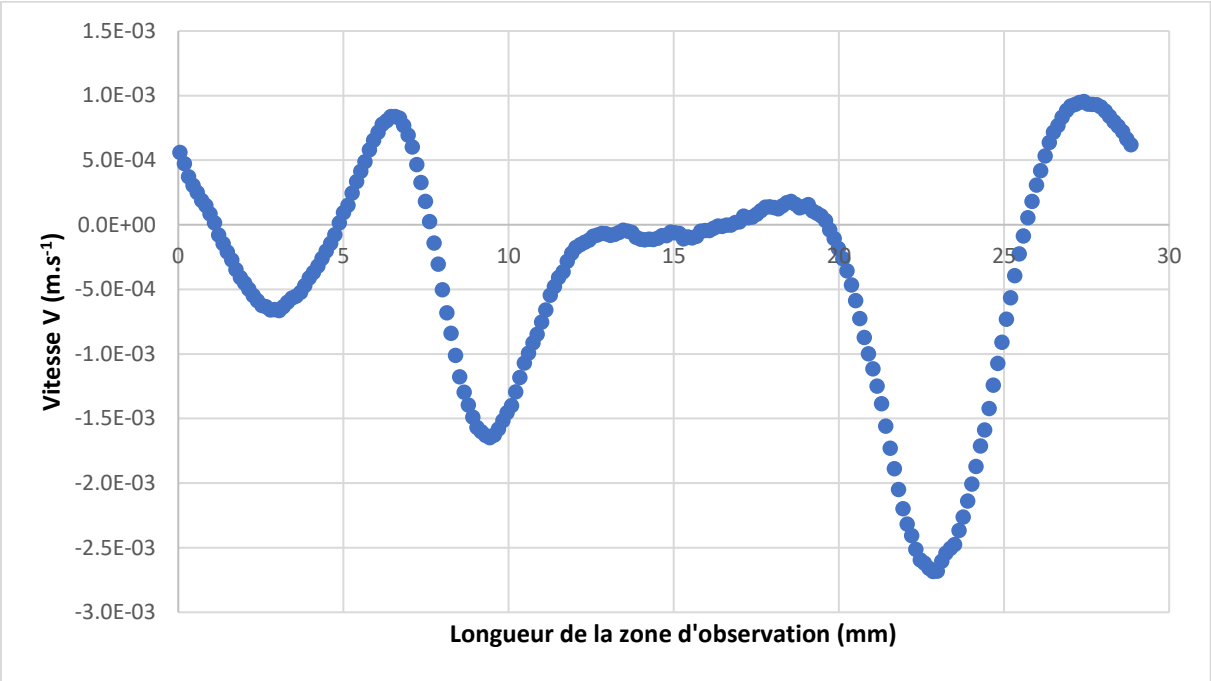


Figure 123- Profil horizontale de la vitesse V induite par les ultrasons à $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2}

3. Etude des effets des ultrasons en écoulement

1. *Iso-contours de la vitesse U*

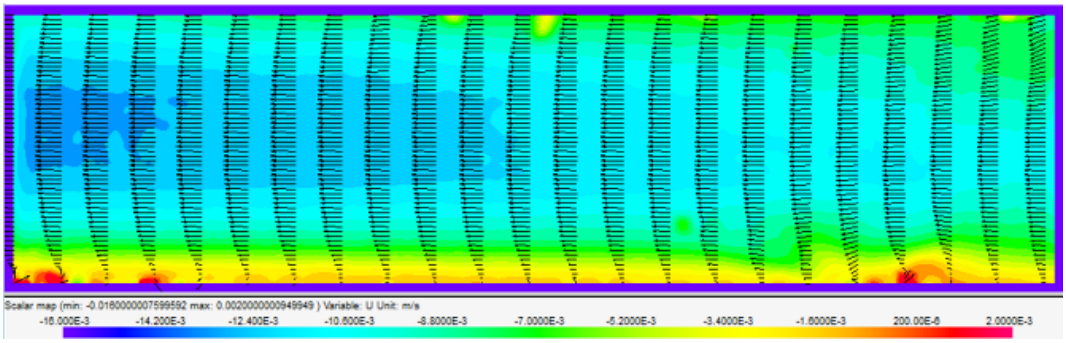


Figure 124 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.018 L.min^{-1}

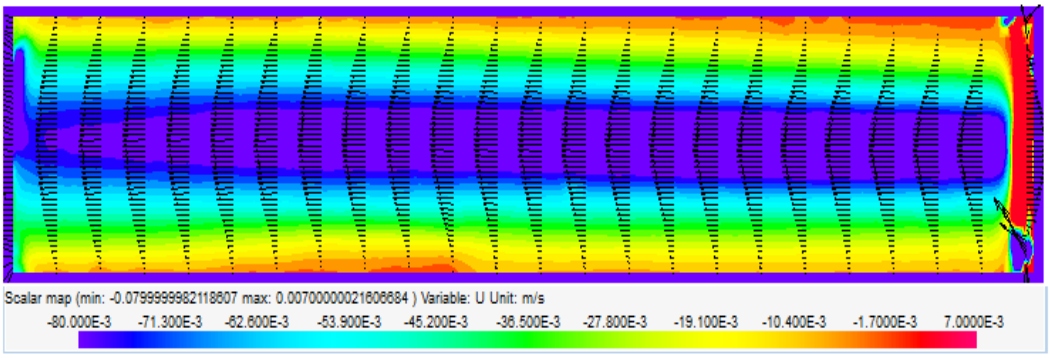


Figure 125 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

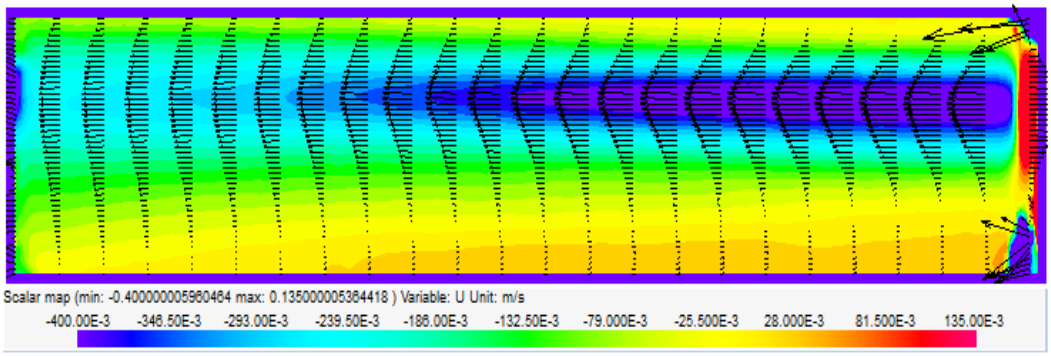


Figure 126 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

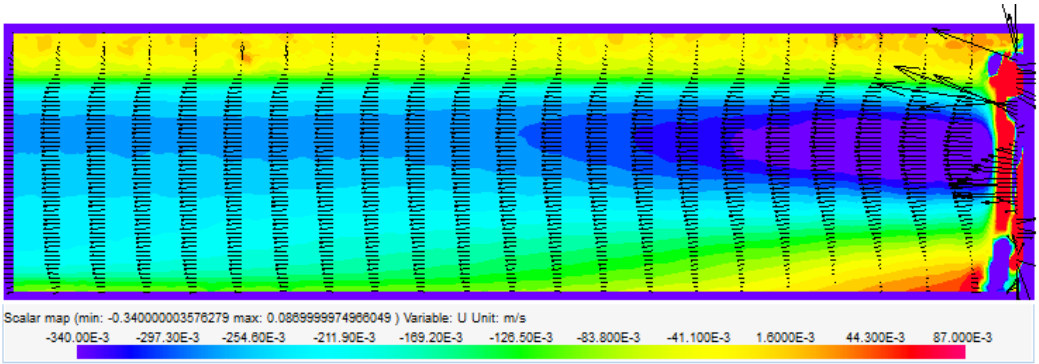


Figure 127 - Iso-contours de la vitesse U sous ultrasons à une puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

2. Profils de vitesse U avec et sans ultrasons

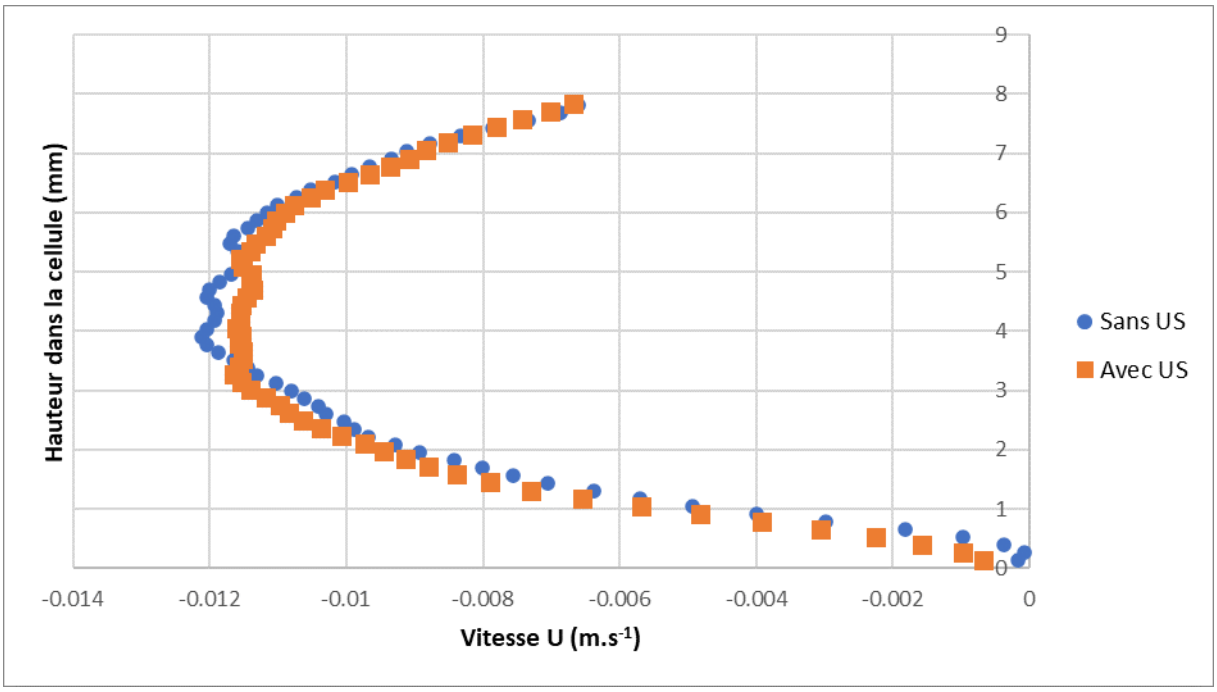


Figure 128 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.018 L.min^{-1}

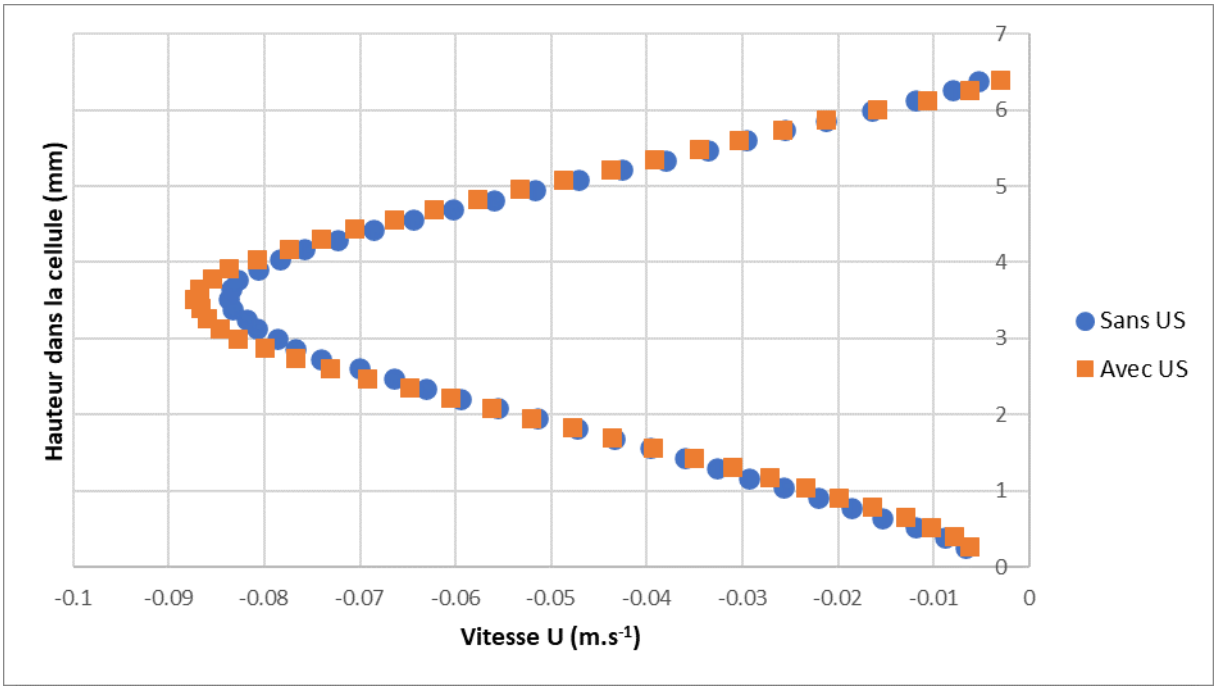


Figure 129 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

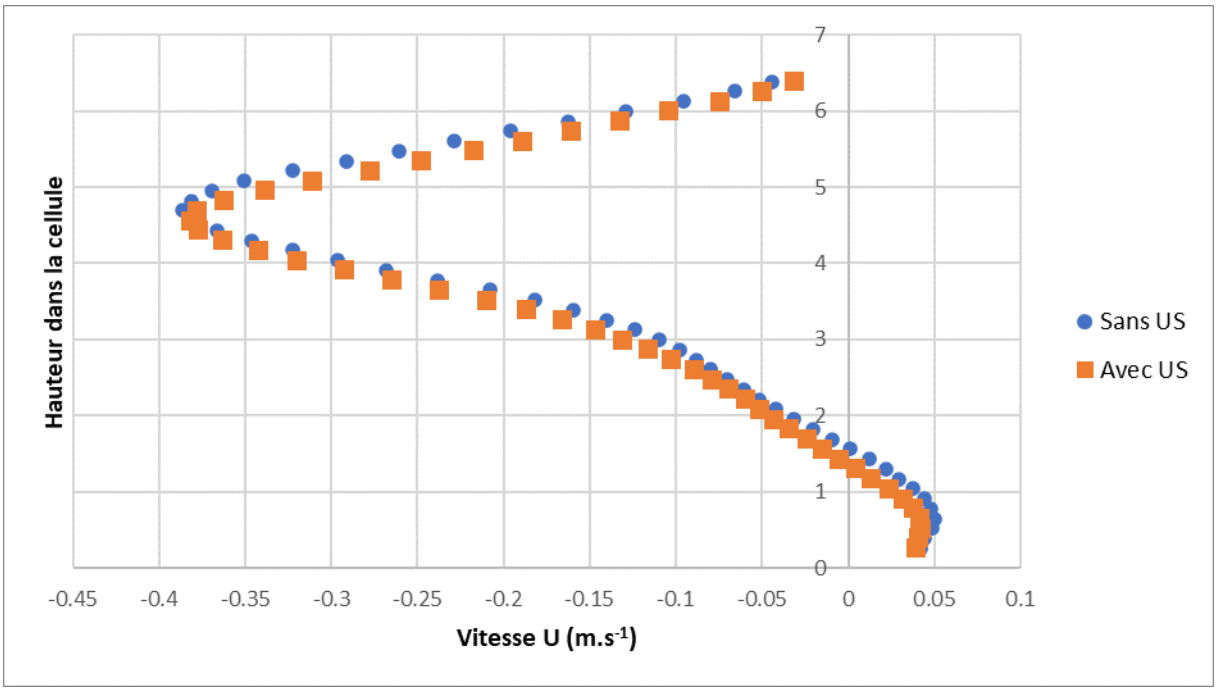


Figure 130 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

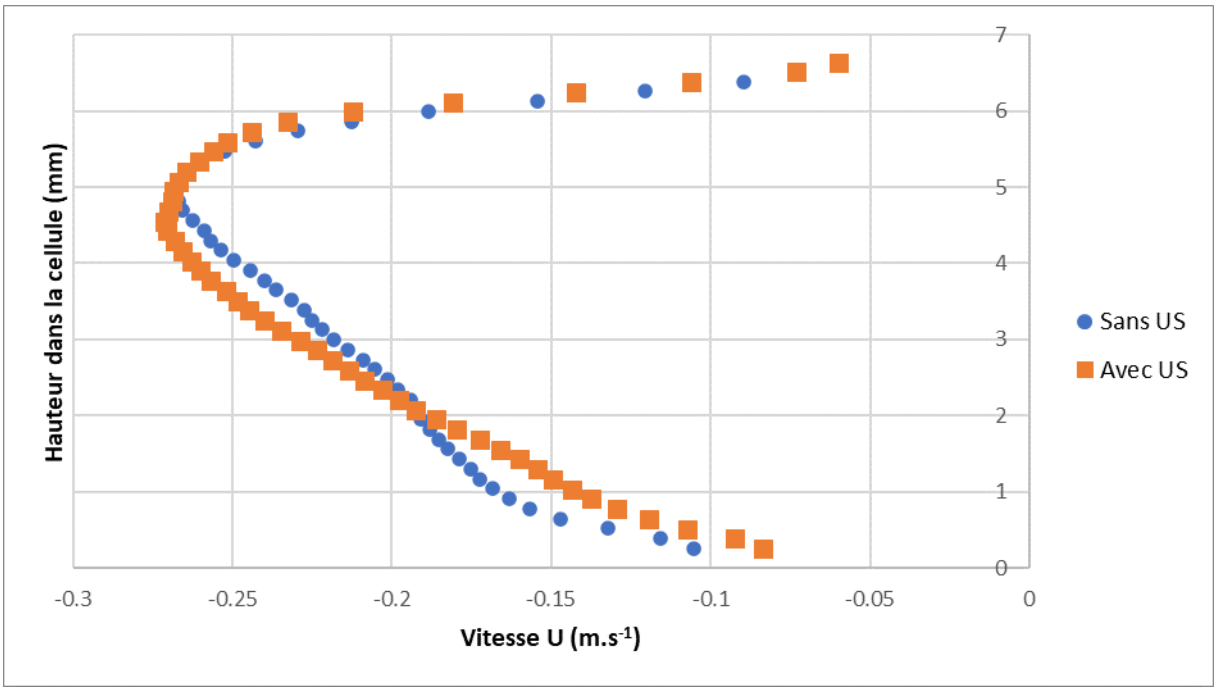


Figure 131 - Profils de vitesse U avec et sans ultrasons à la puissance $I_{in,e}$ = 2.86 W.cm^{-2} pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

4. Mesure de champs de vitesse en présence de couches concentrées

1. *Filtration curative*

i. *Débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}*

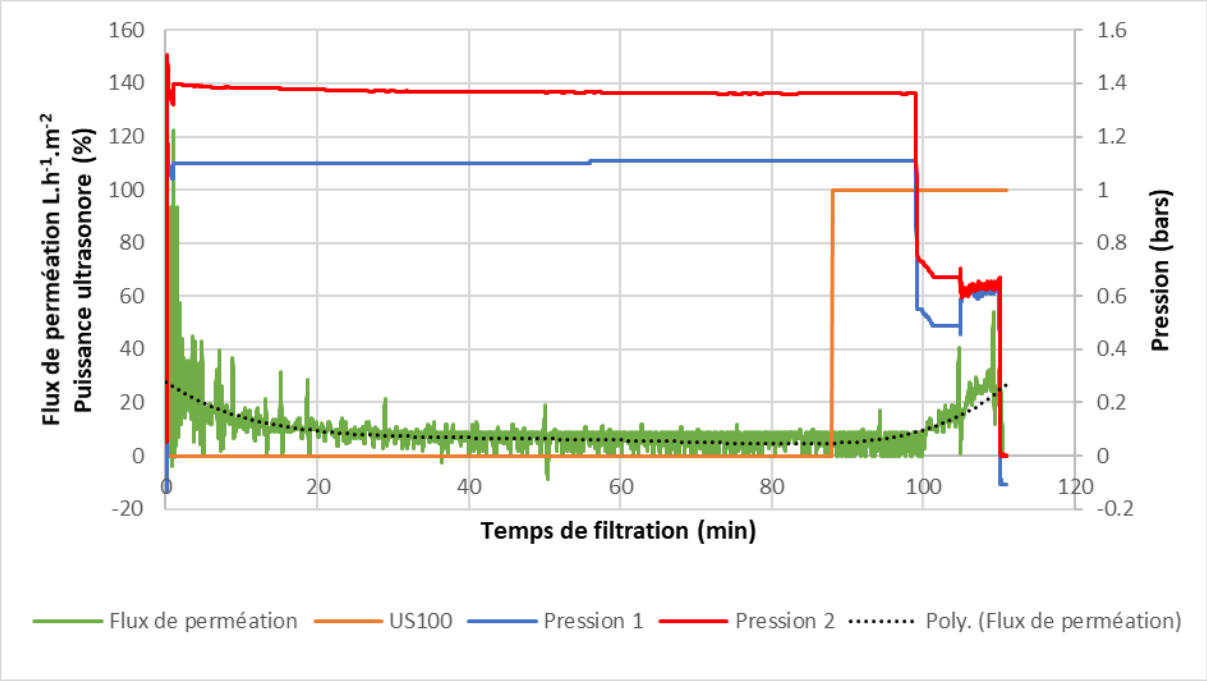


Figure 132 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

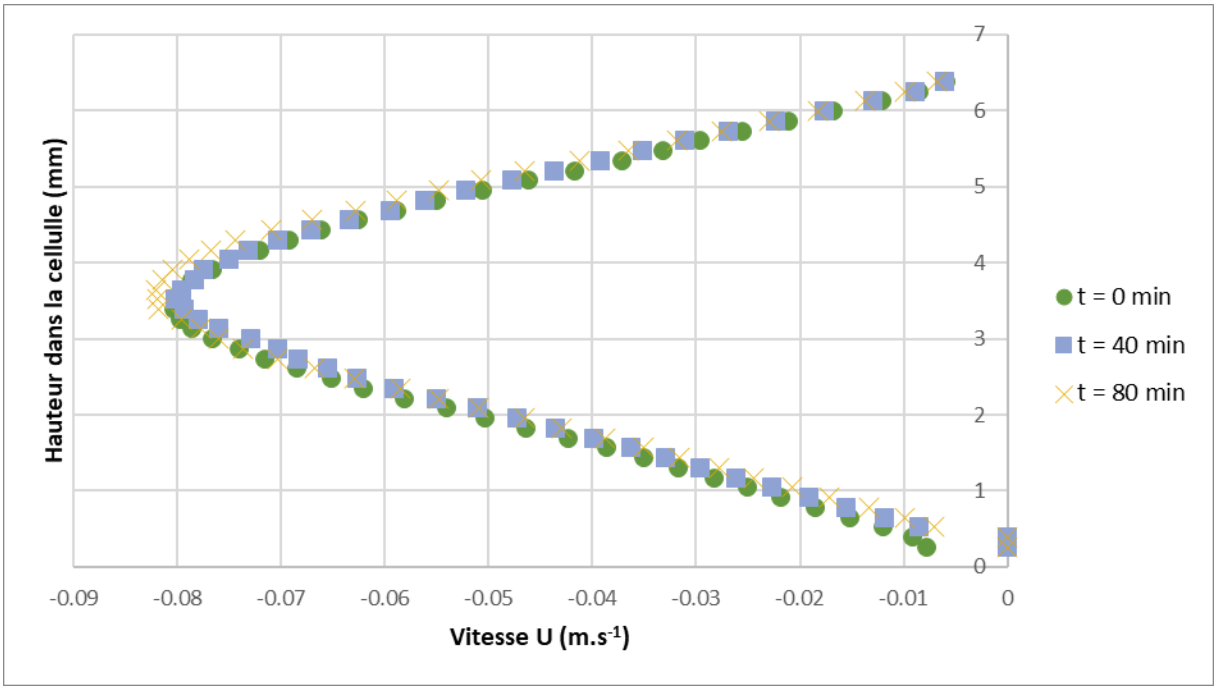


Figure 133 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

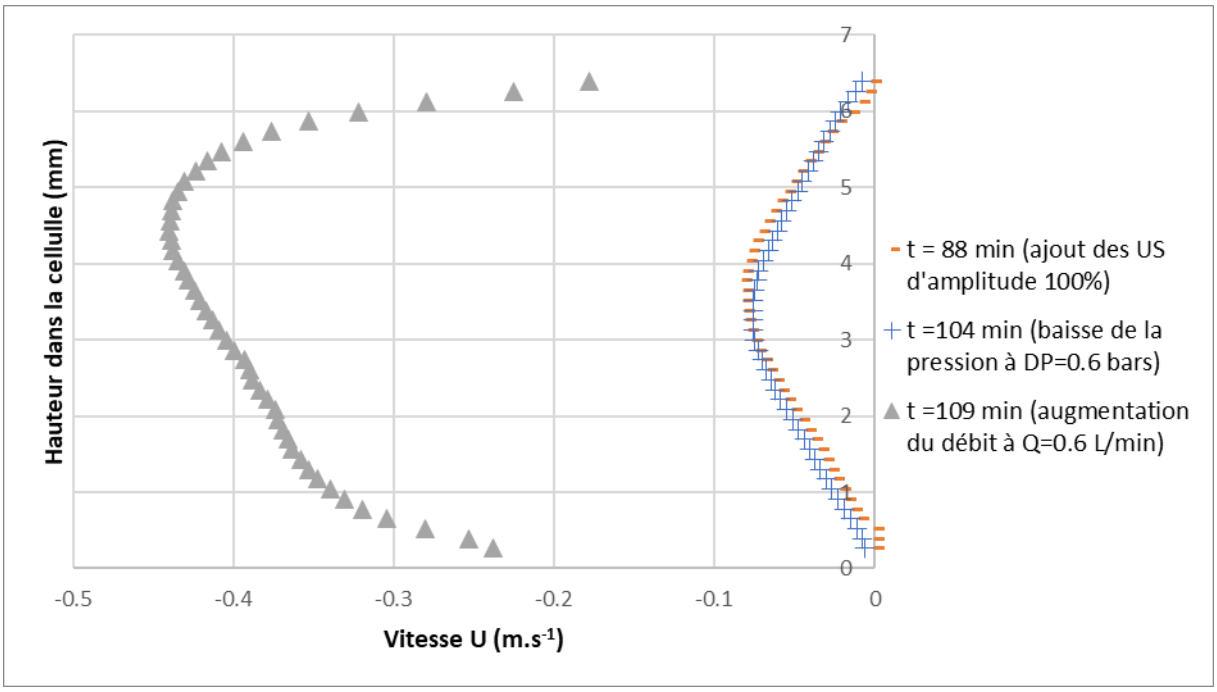


Figure 134 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 88 min, t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

ii. Débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

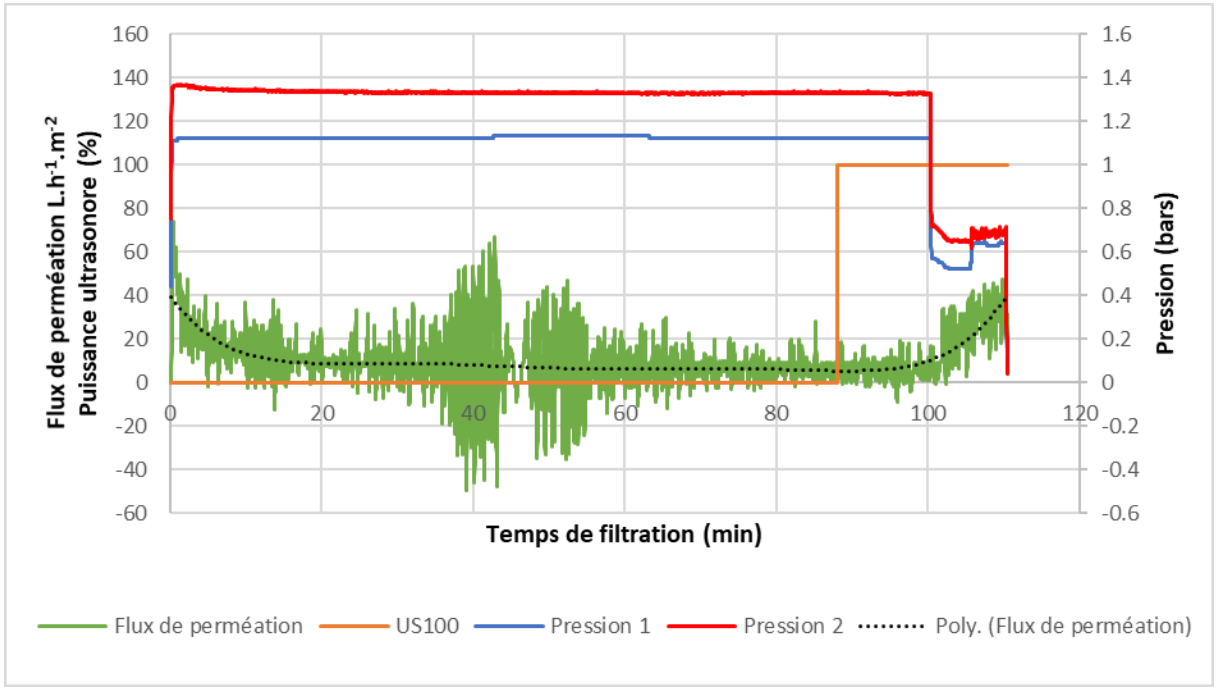


Figure 135 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

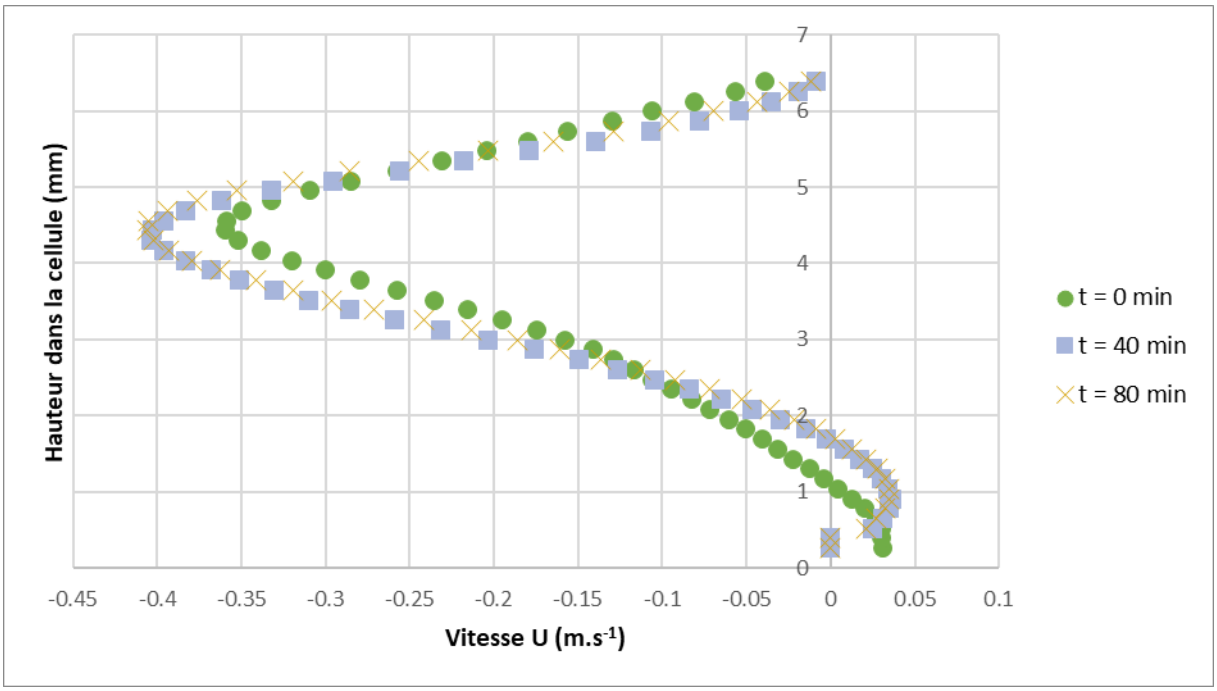


Figure 136 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

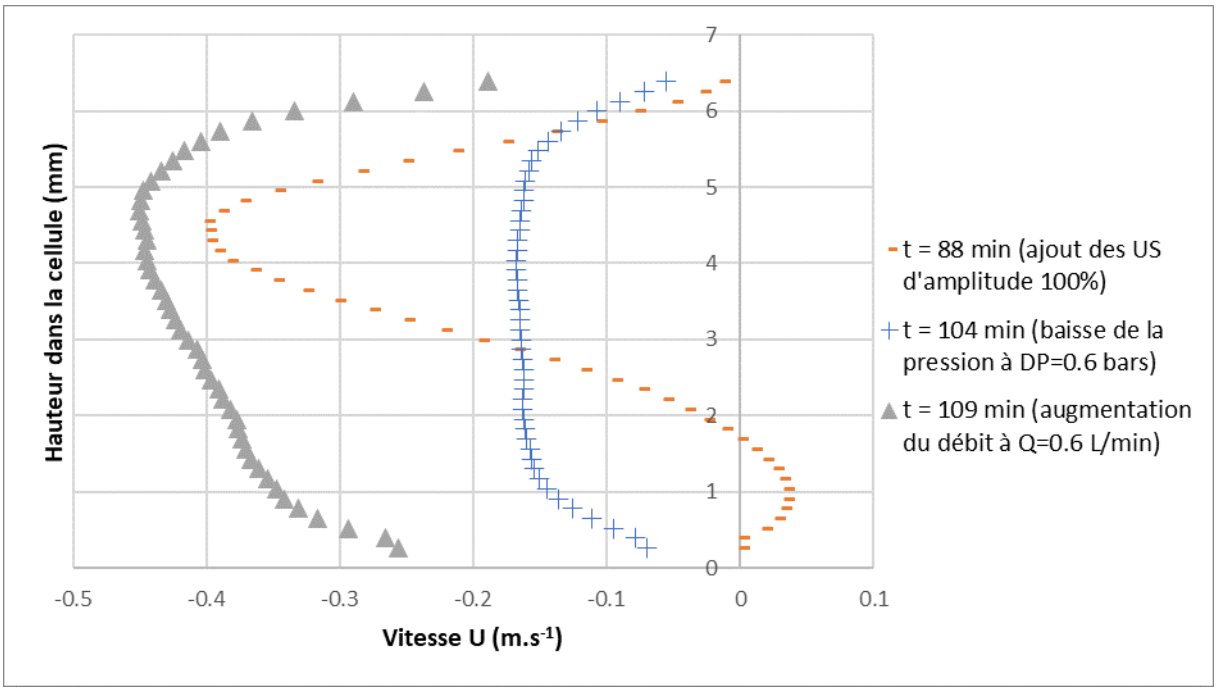


Figure 137 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 88 min, t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

iii. Débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

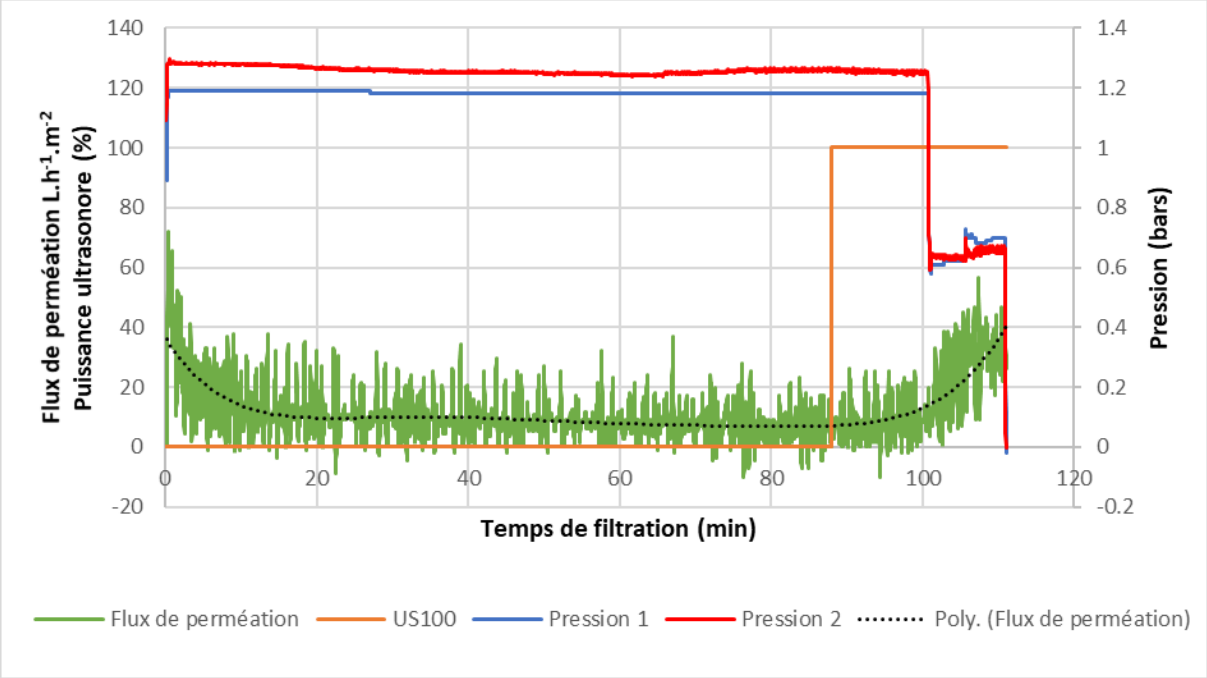


Figure 138 - Evolution des données de filtrations en mode curatif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

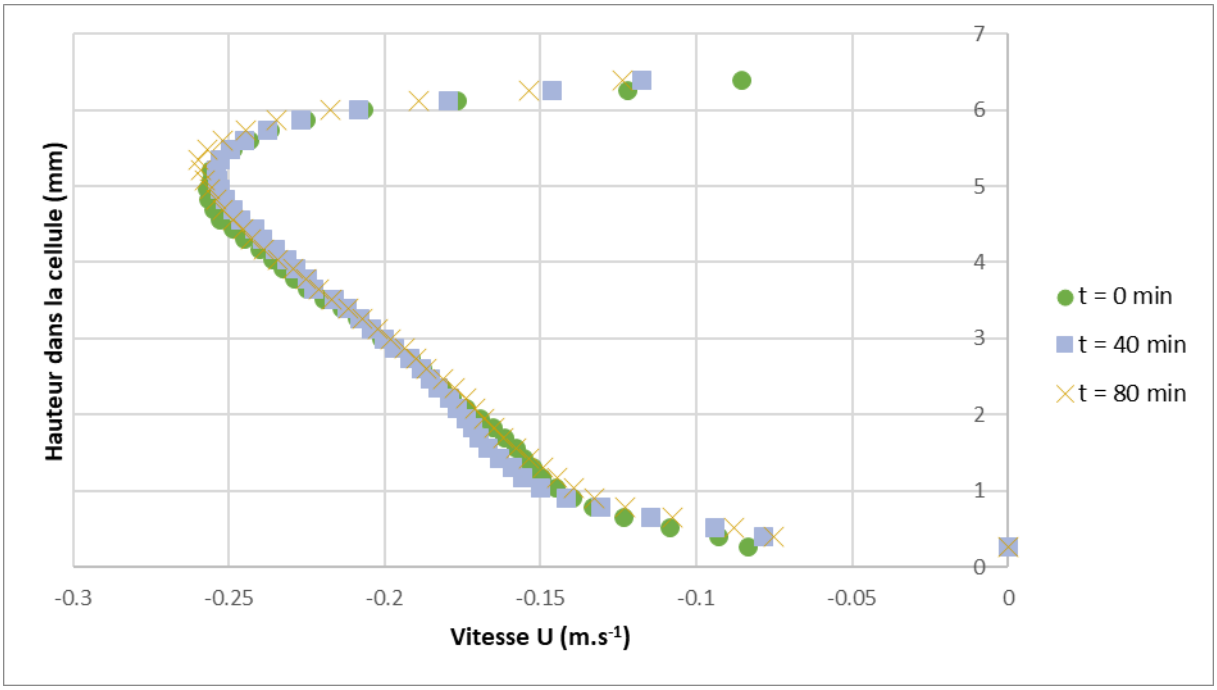


Figure 139 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

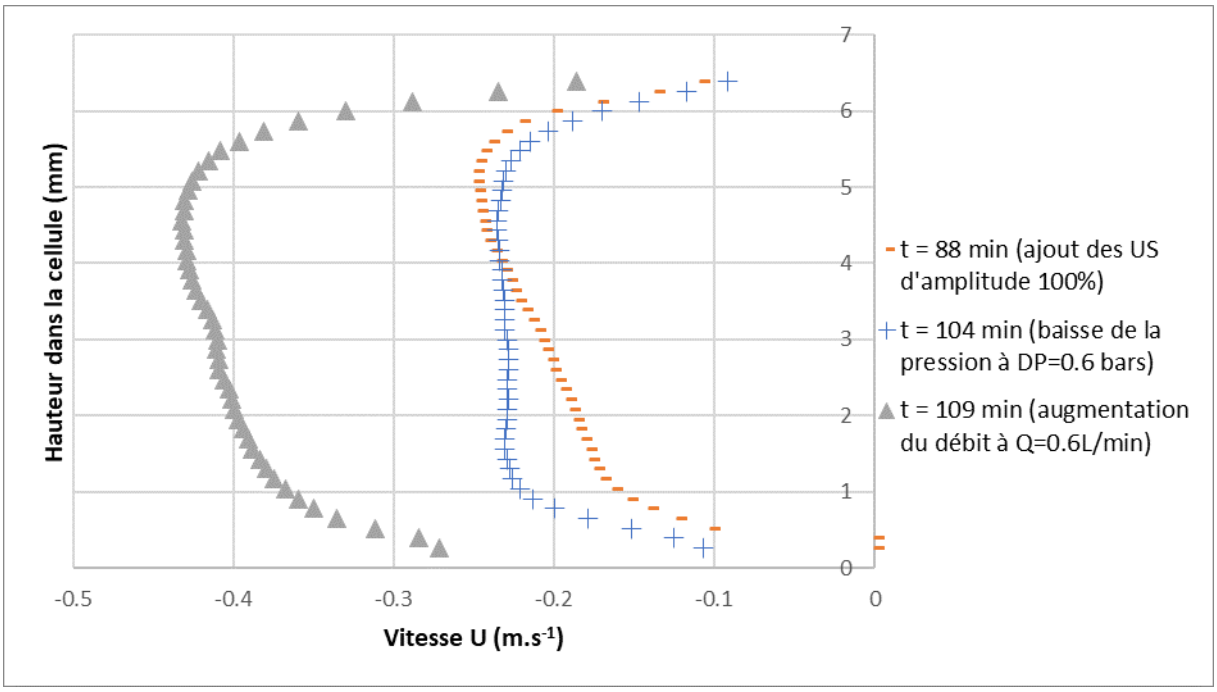


Figure 140 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode curative t = 88 min, t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

2. *Filtration préventive*

i. *Débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}*

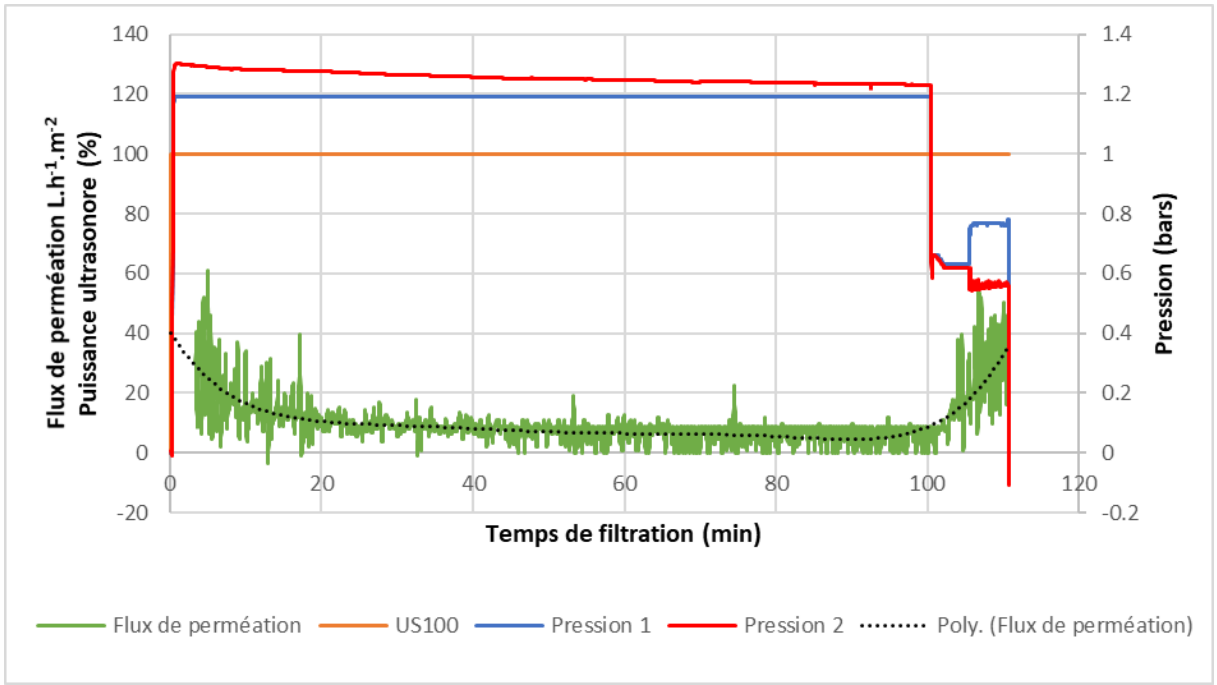


Figure 141 - Evolution des données de filtrations en mode préventif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

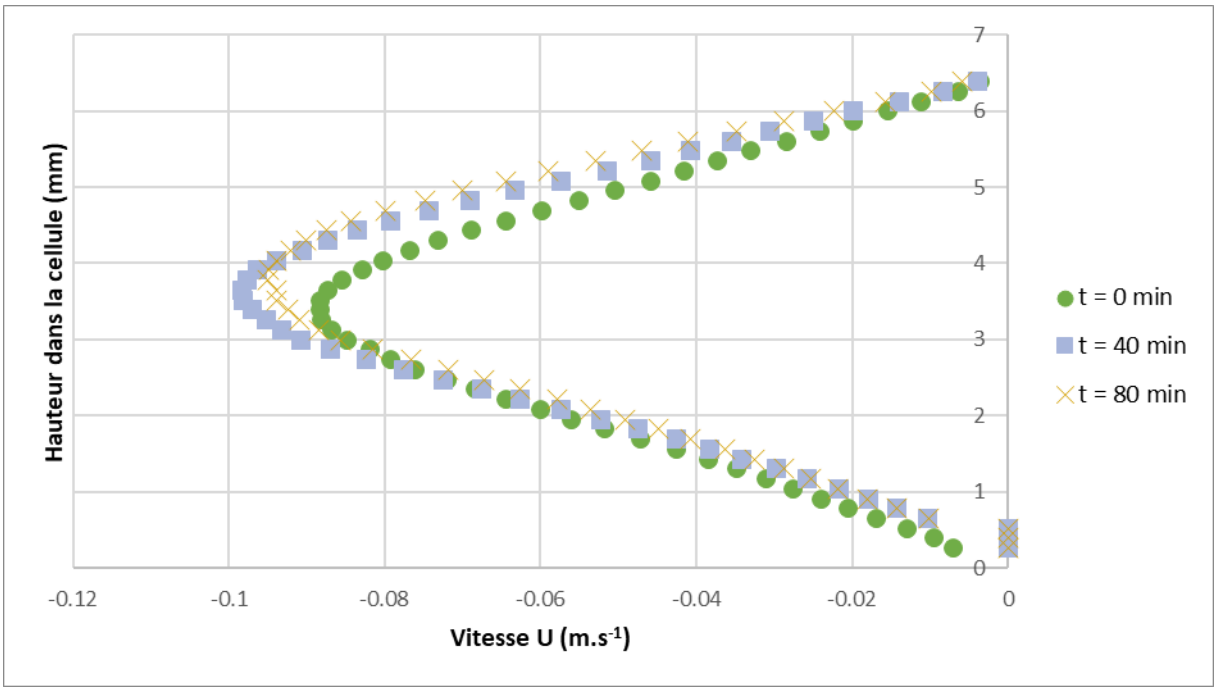


Figure 142 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

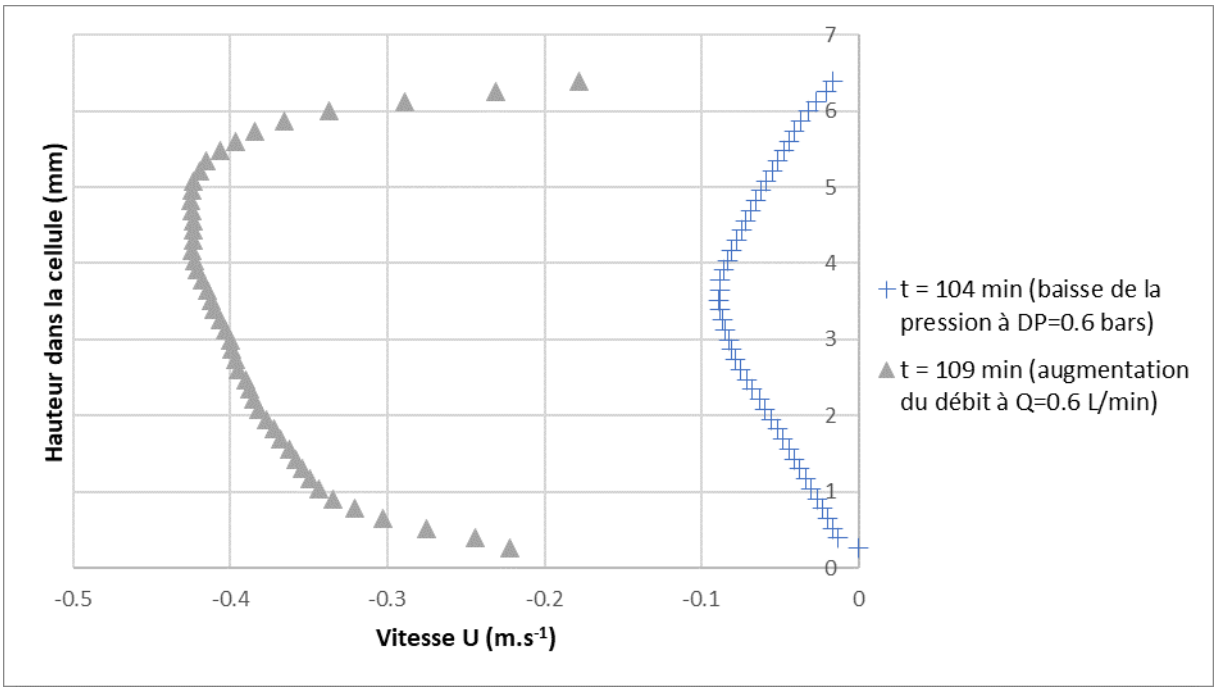


Figure 143 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.06 L.min^{-1}

ii. Débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

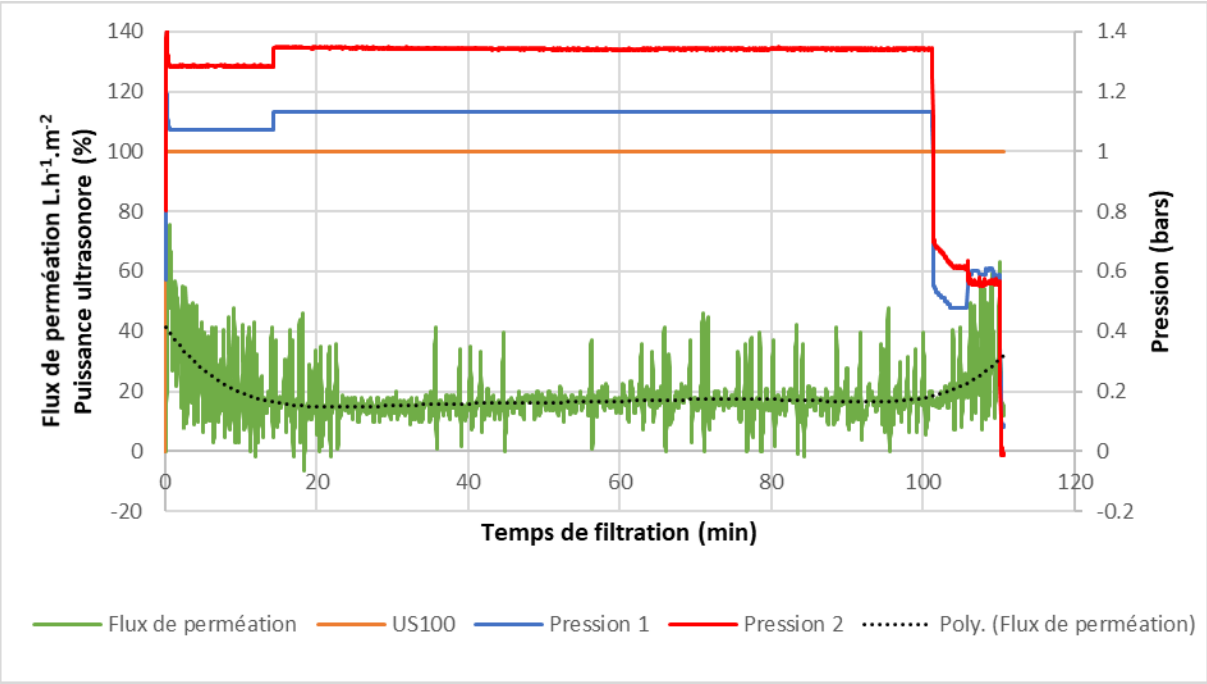


Figure 144 - Evolution des données de filtrations en mode préventif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

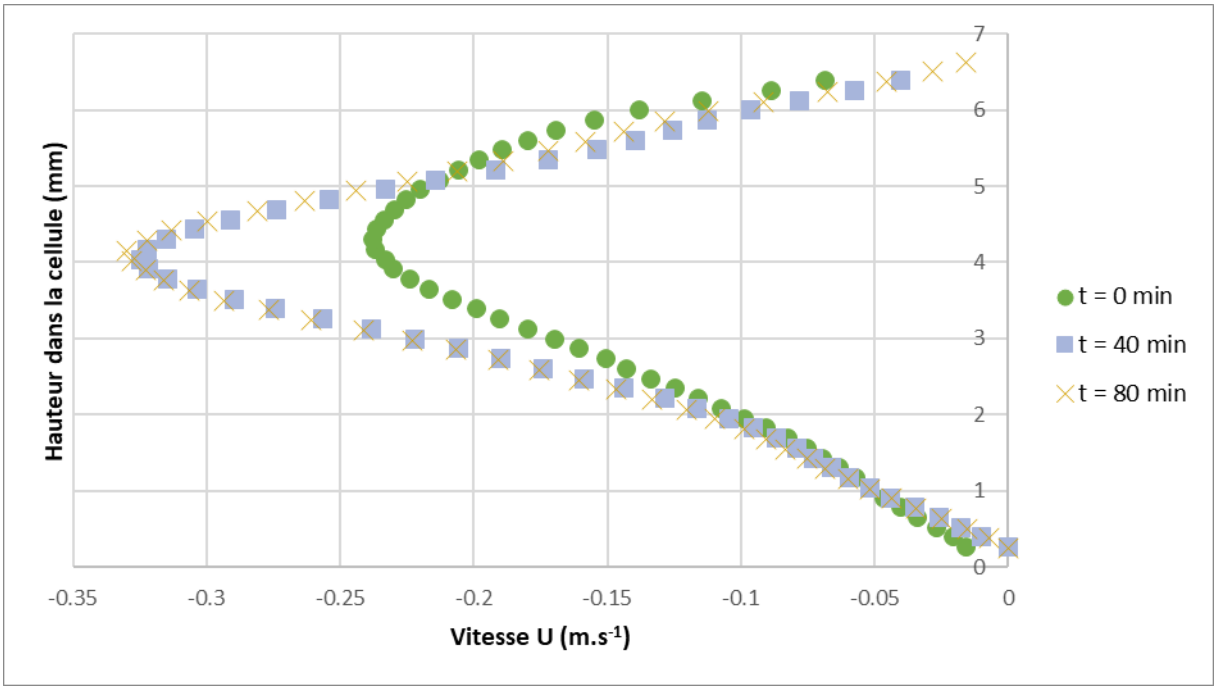


Figure 145 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

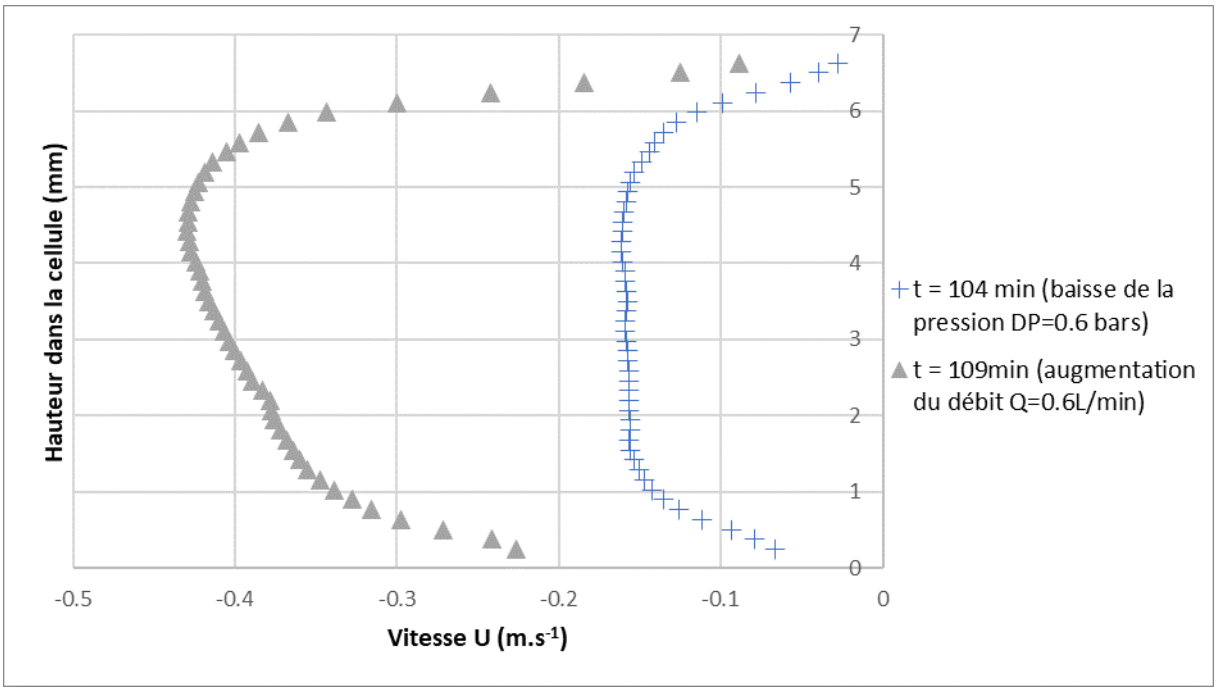


Figure 146 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.2 L.min^{-1}

iii. Débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

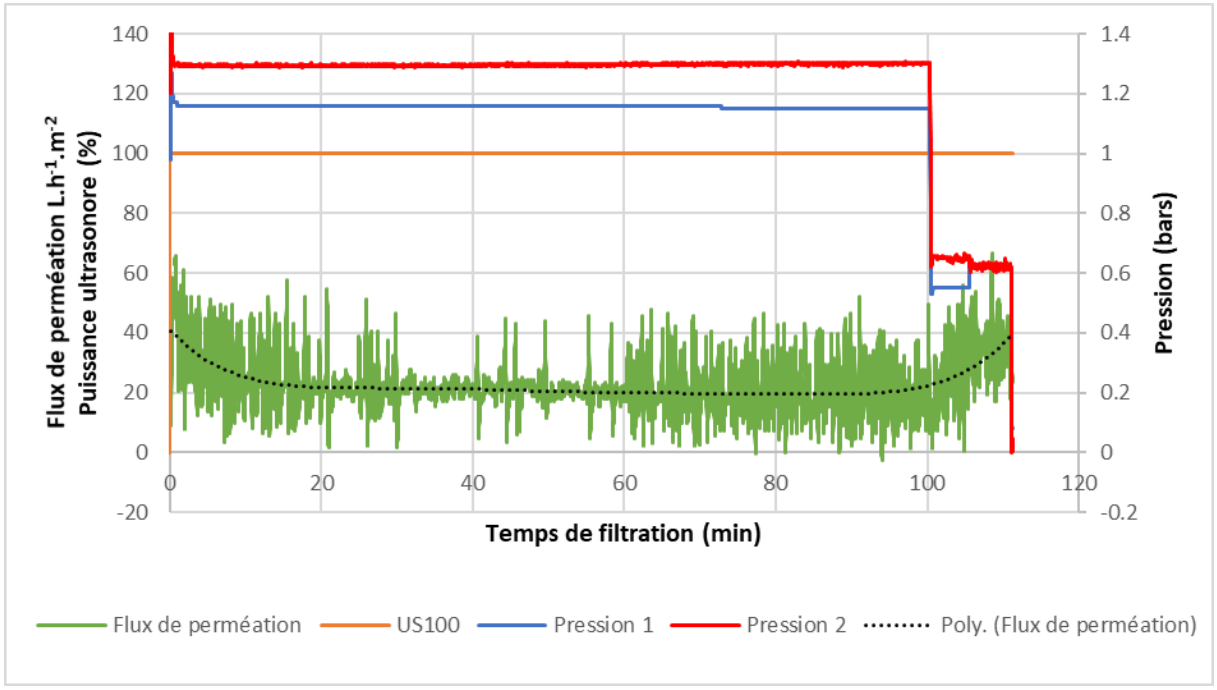


Figure 147 - Evolution des données de filtrations en mode préventif pendant le décolmatage de la membrane pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

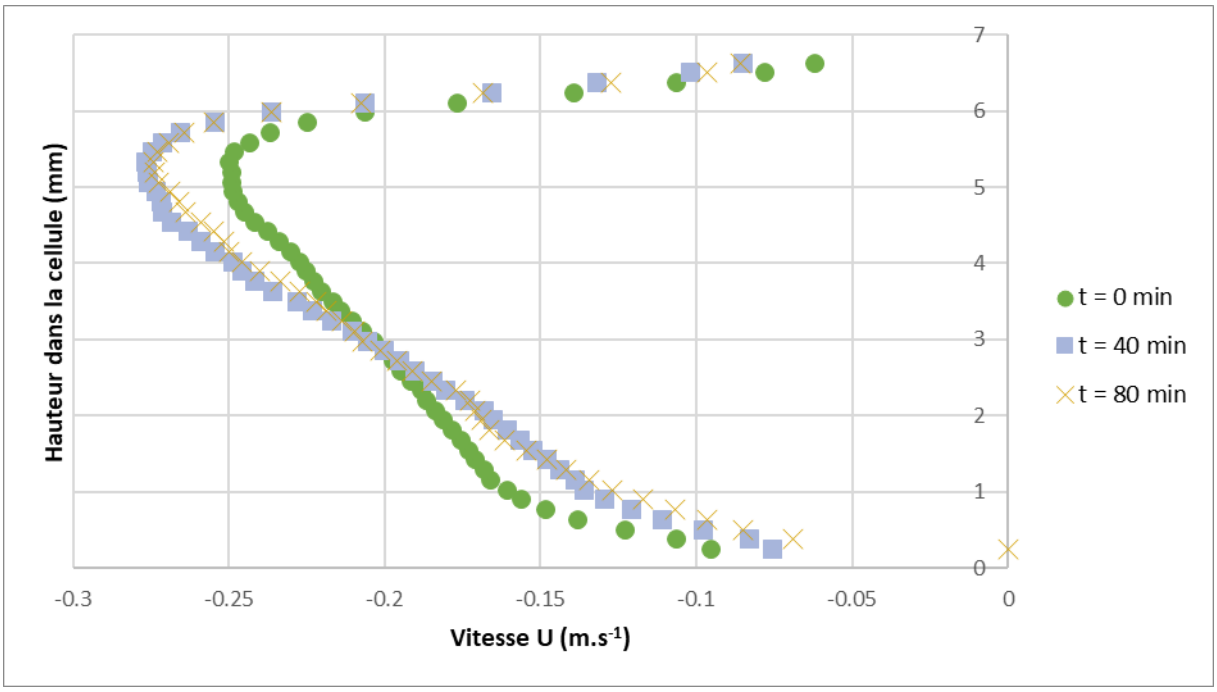


Figure 148 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 0 min, t = 40 min et t = 80 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

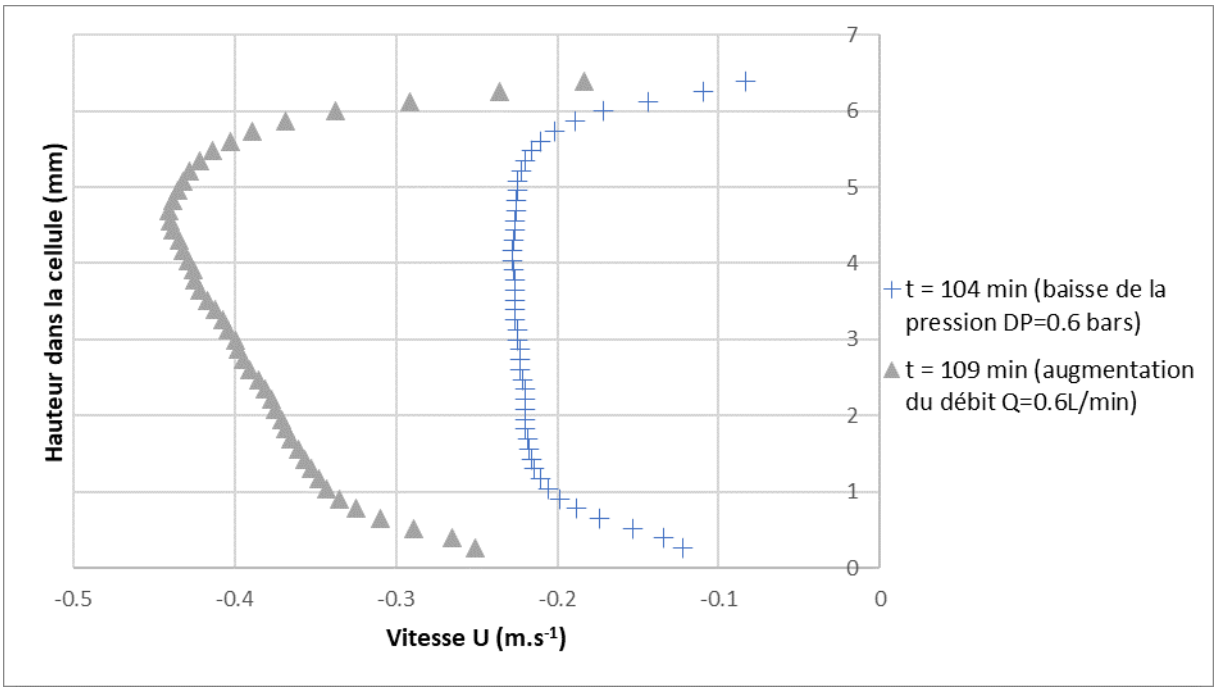


Figure 149 - Profils de vitesse U au temps de filtration en mode préventive t = 104 min et t = 109 min pour un débit Q_v = 0.3 L.min^{-1}

Résumé

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés à grande échelle dans le secteur de l'ingénierie, de l'environnement pour la purification des eaux ou des effluents ou encore dans les applications agro-alimentaires, ou même les biotechnologies. L'ultrafiltration tangentielle, par exemple, montre un fort potentiel dans l'étape de séparation des matières premières comme les nanocristaux de cellulose (NCC) dans le domaine des bioraffineries. Pour toutes ces applications, malgré les avantages et le potentiel que présente ce procédé, il existe actuellement une limitation à son développement qui réside dans la stabilité du phénomène de polarisation de concentration et de colmatage, réduisant ses performances. Sous l'action des forces de pression et d'écoulement de cisaillement au voisinage des membranes, l'augmentation de la concentration en macromolécules ou en particules colloïdales peut entraîner la formation de gels concentrés et conduire à une instabilité du procédé. La formation de dépôts irréversibles réduit alors fortement la performance du procédé et nécessite des opérations de nettoyage coûteuses en prix, en temps et en énergie. Pour maîtriser la formation de ces dépôts, Il est alors nécessaire d'identifier les effets du champ hydrodynamique, des propriétés physico-chimiques des suspensions ainsi que de leur comportement rhéologique sur l'organisation des nanoparticules au cours de la filtration. Un moyen de limiter l'apparition de ces phénomènes est de jouer sur des conditions hydrodynamiques améliorées (régime turbulent) ou bien d'apporter une force extérieure en continu permettant de contrôler la formation des couches concentrées (ultrasons par exemple). Sur le plan industriel la compréhension et le contrôle des relations propriétés d'écoulement / structuration des dépôts constitue une avancée technologique nécessaire au développement et à l'innovation des méthodes de séparation membranaires. En conséquence, ces travaux de thèse ont pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes qui régissent 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 l'ultrafiltration tangentielle assistée par ultrasons de suspensions de NCC, ont permis de caractériser l'organisation structurale et le champ hydrodynamique au sein des couches de polarisation, ainsi que leurs modifications spatio-temporelles induites par la compétition entre les forces de pression, de cisaillement et ultrasonores.

Mots clés : *Colmatage, Micro-PIV, Ultrafiltration, Nanocristaux de cellulose, Ultrasons, SAXS*

Abstract

Membrane separation processes are used on a large scale in the engineering sector, in the environment for water or effluent purification or in food processing applications, or even in biotechnologies. Tangential ultrafiltration, for example, shows a strong potential in the separation of raw materials such as cellulose nanocrystals (NCC) in the field of biorefineries. For all these applications, despite the advantages and potential of this process, there is currently a limitation to its development which lies in the stability of the concentration polarization and clogging phenomenon, reducing its performance. Under the action of pressure and shear flow forces in the vicinity of the membranes, the increase in the concentration of macromolecules or colloidal particles can lead to the formation of concentrated gels and lead to process instability. The formation of irreversible deposits then strongly reduces the performance of the process and requires costly, time-consuming and energy-intensive cleaning operations. To control the formation of these deposits, it is necessary to identify the effects of the hydrodynamic field, the physico-chemical properties of the suspensions as well as their rheological behavior on the organization of the nanoparticles during the filtration process. One way to limit the appearance of these phenomena is to play on improved hydrodynamic conditions (turbulent regime) or to bring an external force in continuous allowing to control the formation of concentrated layers (ultrasounds for example). From an industrial point of view, the understanding and control of the flow properties/structure of the deposits is a technological advance necessary for the development and innovation of membrane separation methods. Consequently, the objective of this thesis is to improve the understanding of the mechanisms that govern these phenomena. Two characterization methods covering the nanometric to micrometric scales have been developed, thanks to the development of filtration cells coupling ultrafiltration to small angle X-ray scattering on the one hand, and to micro velocimetry by particle images on the other hand. These in situ measurements, performed during ultrasound-assisted tangential ultrafiltration of NCC suspensions, allowed to characterize the structural organization and the hydrodynamic field within the polarization layers, as well as their spatio-temporal modifications induced by the competition between pressure, shear and ultrasound forces.

Key words: *Clogging, Micro-PIV, Ultrafiltration, Cellulose nanocrystal, Ultrasounds, SAXS*