Compression osmotique microfluidique de dispersions colloïdales stabilisées par leur charge : Équations d'état et coefficients de diffusion collective

Dimitri Radajewski [1], Camille Keita [2], Patrice Bacchin [1], Martine Meireles [1], Jean-Baptiste Salmon [2], Yannick Hallez [1]

[1]Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France
[2] CNRS, Solvay, LOF, UMR 5258, Université Bordeaux, F-33600 Pessac, France

Courriel de l'auteur présentateur : dimitri.radajewski@univ-tlse3.fr

La dynamique de nombreux processus hors équilibre impliquant des dispersions colloïdales, tels que le séchage, l'ultrafiltration ou la sédimentation, repose principalement sur deux données fondamentales : l'équation d'état (EOS), i.e. la variation de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique colloïdale φ, et le coefficient de diffusion collective D(φ) qui relie le gradient de concentration au transport de masse dans la formulation de Fick (Russel et al. 1989, Peppin et al. 2006, Routh 2013). Au-delà des dispersions colloïdales, ces quantités, et plus particulièrement l'EOS, sont également fondamentales pour sonder et comprendre les interactions au sein de la matière molle aux échelles colloïdales. La compression osmotique reste la principale technique utilisée pour mesurer une équation d'état car elle permet d'imposer des potentiels chimiques fixes afin de contrôler les interactions colloïdales. Elle consiste à immerger dans des bains à composition contrôlée (en général des solutions de polymères et de sels), des sacs de dialyse remplis de dispersion colloïdale puis, après avoir atteint l'équilibre thermodynamique, à mesurer la fraction volumique dans le sac (souvent via la détermination de l'extrait sec).

Pour la plupart des dispersions, les temps de mise à l'équilibre sont de l'ordre de plusieurs jours à plusieurs semaines, ce qui limite l'utilisation de cette technique dans des approches de criblages, par exemple pour le développement de formulations, où l'accès à ce type de mesures doit se faire en une à deux journées. De plus, la compression osmotique nécessite des volumes d'échantillons relativement importants, de l'ordre de quelques millilitres par point de mesure, et est donc inadaptée pour des formulations coûteuses ou disponibles en très faibles quantités. Enfin, la préparation de suspensions concentrées pour ces études peut être fastidieuse et demander une main d'œuvre significative.

Pour accélérer l'obtention d'EOS de manière significative, nous avons développé une puce microfluidique imitant l'osmométrie membranaire à l'échelle du nanolitre afin de lever la limitation des transferts par le transport de masse au sein de la dispersion. Le bain à composition contrôlée y prend la forme d'un microcanal avec un écoulement permanent permettant d'imposer précisément le pH et le potentiel chimique des sels. Dans un premier temps, nous avons fabriqué des puces en PEGDA, puis plus récemment en OSTEMER, résine constituée de plusieurs monomères capables de réticuler pour former des micro-canaux solides, transparents, et présentant d'intéressantes propriétés de surface (Carlborg et al. 2012), démocratisée récemment dans le domaine de la microfluidique. Pour intégrer une membrane nanoporeuse, nous injectons ensuite une formulation aqueuse contenant du PEGDA, un photoinitiateur, et du poly(éthylène glycol) (PEG) et utilisons la photopolymérisation pour réticuler un hydrogel à une extrémité du canal transversal. Après la polymérisation, l'hydrogel est rincé, ce qui conduit à une membrane nanoporeuse représentée sur la figure 1(b).

Nous présentons ces puces microfluidiques permettant de mesurer l'ensemble de l'EOS d'une dispersion chargée à l'échelle du nanolitre en quelques heures, avec un pH et un potentiel chimique

des ions contrôlés précisément. Nous montrons également que les analyses résolues en temps de la relaxation à l'équilibre dans cette expérience microfluidique conduisent à des estimations directes du coefficient de diffusion collective de la dispersion en équilibre de Donnan avec un réservoir de sel (Keita et al 2021).

Par ailleurs, la puce microfluidique agissant comme un "chemostat", il devient possible d'imposer des rampes de pH ou de potentiel chimique salin à la dispersion, en faisant varier les solutions injectées en aval de la membrane, et de mesurer facilement la dépendance de l'EOS à ces paramètres. Avec une prise en compte adéquate de la renormalisation des charges due à la condensation des ions, il devient possible de déduire les mécanismes de régulation des charges à la surface des colloïdes dans les dispersions concentrées. Cette régulation de charge, une variation de la charge de surface due à la composition du solvant (ions, pH), est ubiquitaire dans les dispersions minérales et les solutions biologiques et déterminante pour comprendre et prédire la stabilité en milieu concentré ou la complexation avec des sels ou des polymères. Les mécanismes de régulation de charge sont généralement accessibles expérimentalement via des procédures de titration souvent coûteuses en volume d'échantillons et en temps. Comme pour la détermination d'EOS, la puce microfluidique développée ici est donc une avancée majeure dans le contexte du criblage haut-débit et de l'ajustement de formulations.

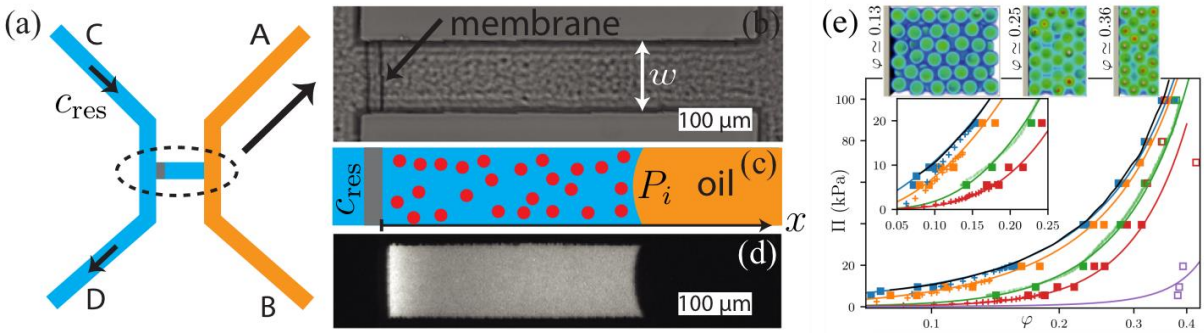

Figure 1. (a) Géométrie de la puce microfluidique. (b) Vue en champ clair montrant la membrane nanoporeuse dans le canal transversal. (c) Compression de la dispersion par une pression imposée Pi contre le réservoir (canal d'écoulement CD) à la concentration C_{res}. (d) Image de fluorescence permettant de mesurer les gradients de concentration. (e) Équations d'états mesurées (symboles) comparées à la théorie (OZ + RMSA + renormalisation EPC, lignes colorées) et aux simulations 3D (ligne noire, images du haut) pour C_{res} = 0,1 ; 1 ; 5 ; 10 et 100 mM, de haut en bas.

References bibliographiques

Carlborg, F.; Moraga, F.; Saharil, F.; van der Wijngaart, W., Rapid permanent hydrophilic and hydrophobic patterning of polymer surfaces via off-stoichiometry thiol-ene (OSTE) photografting, *Proceedings Micro Total Analysis Systems (muTAS),* 2012, p. 677-679.

Keita, C.; Hallez, Y.; Salmon J. B., Microfluidic osmotic compression of a charge-stabilized colloidal dispersion: Equation of state and collective diffusion coefficient, *Physical Review E*, 2021, 104(6).

Peppin, S. S.; Elliott, J. A.; Worster, M. G., Solidification of colloidal suspensions, *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 554, p. 147-166.

Routh A. F., Drying of thin colloidal films, *Reports on Progress in Physics*, 2013, 76(4).

Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R., Colloidal dispersions, *Cambridge University Press*, 1989.