

STUDY OF TIME-DEPENDENT STRUCTURAL CHANGES OF LAPONITE COLLOIDAL SYSTEM BY MEANS OF NIR SPECTROSCOPY AND MCR-RESOLUTION- ALTERNATING LEAST SQUARES

Sílvia Mas, G. Agoda-Tandjawa, Anna de Juan, J-M.
Roger, and R. Bendoula



14-15 Novembre, 20 Rencontres d'HélioSPIR



Universitat
de Barcelona



OBJECTIFS

- Étudier les modifications structurelles dans le temps du système colloïdal Laponite, en utilisant la spectroscopie proche infrarouge et la méthode résolution de courbes multivariées par moindres carrés alternées (MCR-ALS).
- Proposer une méthodologie général pour surveiller et modéliser les changements dans les propriétés structurelles des systèmes colloïdaux au cours du processus dynamique.

BOUES D'EPURATION

Les boues d'épuration
produites dans les
stations d'épuration



pour produire de
l'énergie ou des engrais



Caractérisation importante
(système colloïdal)

BOUES D'EPURATION

Les boues d'épuration produites dans les stations d'épuration



pour produire de l'énergie ou des engrais



Particules très sombres et est presque opaques

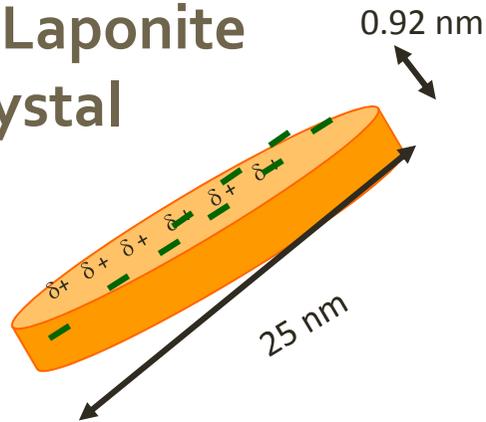
Caractérisation importante (système colloïdal)

Sélection d'un système colloïdal model transparent

LAPONITE



Single Laponite
crystal

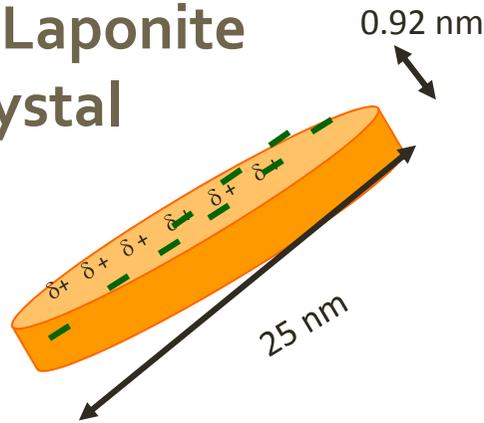


- Argile synthétique de grande pureté .
- Forme un colloïde transparent une fois dispersée dans l'eau (structure de gel)
- Présente une dynamique de formation de gel qui est un processus censé de se produire dans les boues.

LAPONITE



Single Laponite
crystal



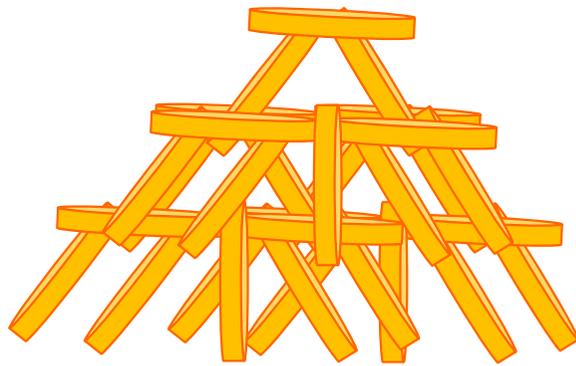
- Argile synthétique de grande pureté .
- Forme un colloïde transparent une fois dispersée dans l'eau (structure de gel)
- Présente une dynamique de formation de gel qui est un processus censé de se produire dans les boues.



Modèle très utile pour étudier les propriétés des systèmes colloïdaux

LAPONITE

Structure de gel

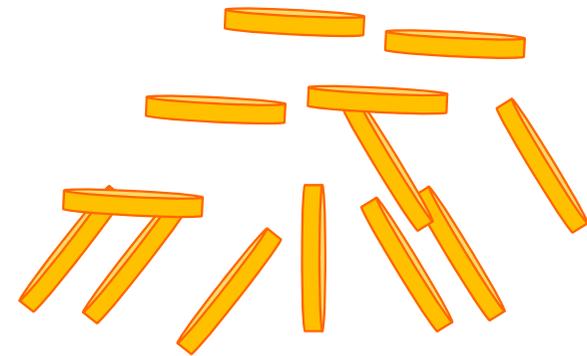


Cisaillement on



Cisaillement off

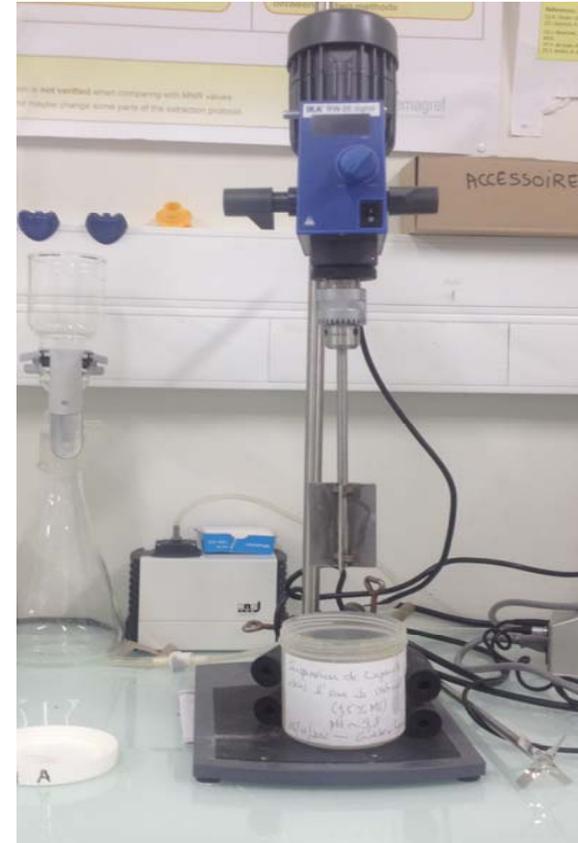
Structure de gel brisé



Le processus dynamique sera étudié à partir de la variation de la structure de l'eau autour du système colloïdal

EXPERIENCES DE FORMATION DU GEL

- Échantillons initiales : Laponite gels stabilisés (NaCl 0.025 M, pH=9,8) concentration 3% w/w.
- Gel initial est cisailé à 3000 rpm pendant 5 min.
- Après l'arrêt du cisaillement, la nouvelle formation de la structure de gel est contrôlée par NIR pendant 12 heures.



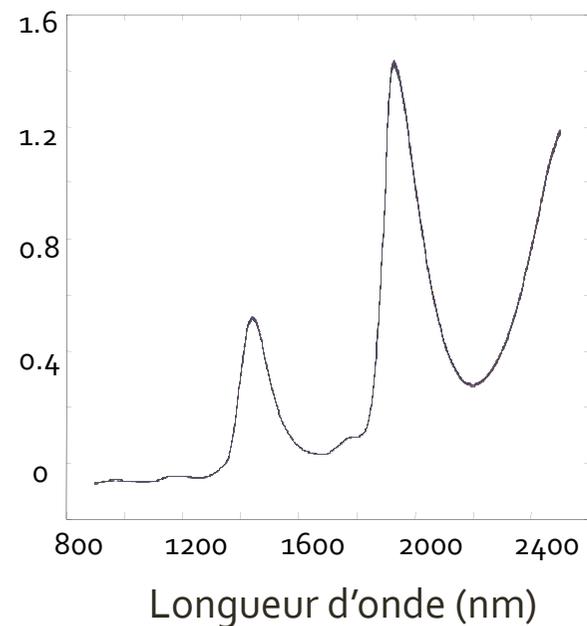
Cette expérience a été réalisée en triple

SURVEILLANCE PAR NIR

Spectres toutes les 5 min. pendant 12 heures



Spectres bruts



- **Jasco V-570** double beam spectrophotometer.
- **la gamme de longueur d'onde**
: 800-2500 nm

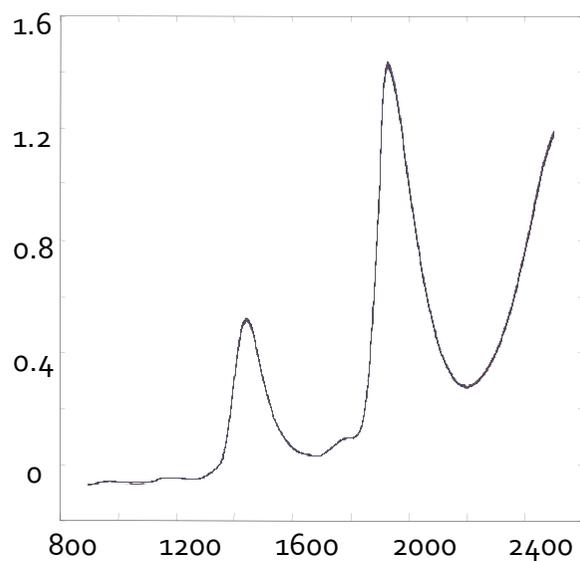
- Bandes d'eau caractéristiques.
- Faible variation entre les spectres

PRETREATEMENT DE DONNEES

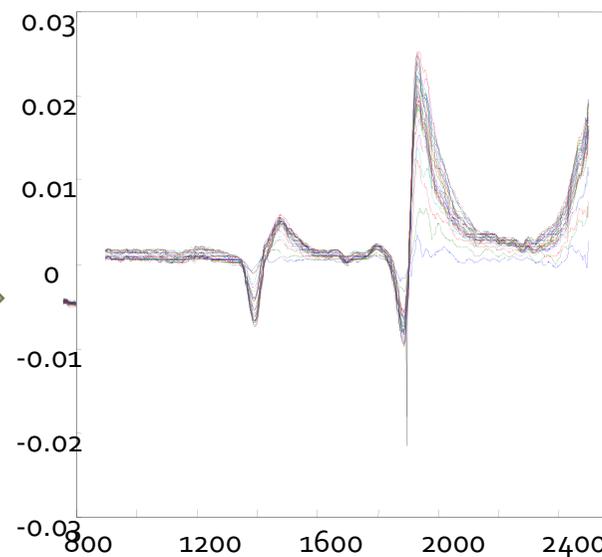
Spectre de différence

Soustraction du premier spectre (lié à l'état initial) de la séquence des spectres suivants du système

Spectres bruts



Spectres de différence



Longueur d'onde (nm)

Longueur d'onde (nm)

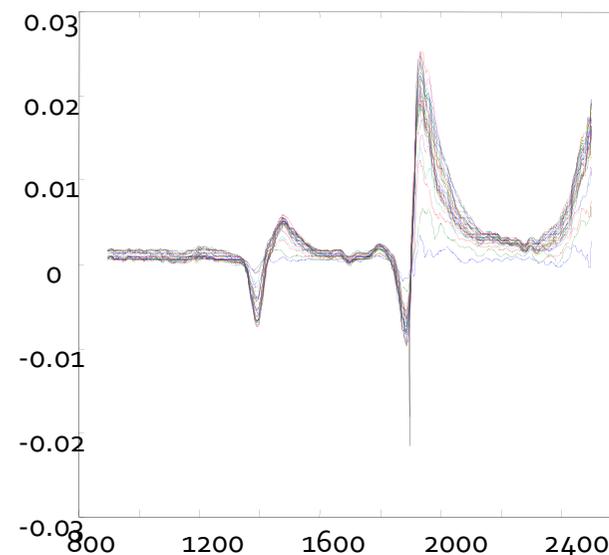
PRETREATEMENT DE DONNEES

Spectre de différence

Soustraction du premier spectre (lié à l'état initial) de la séquence des spectres suivants du système

- Les **bandes négatives** indiquent la décroissance des signaux spectroscopiques liés aux composés initiaux
- Les **bandes positives** indiquent l'émergence de signaux spectroscopiques liés à de nouveaux produits.

Spectres de différence

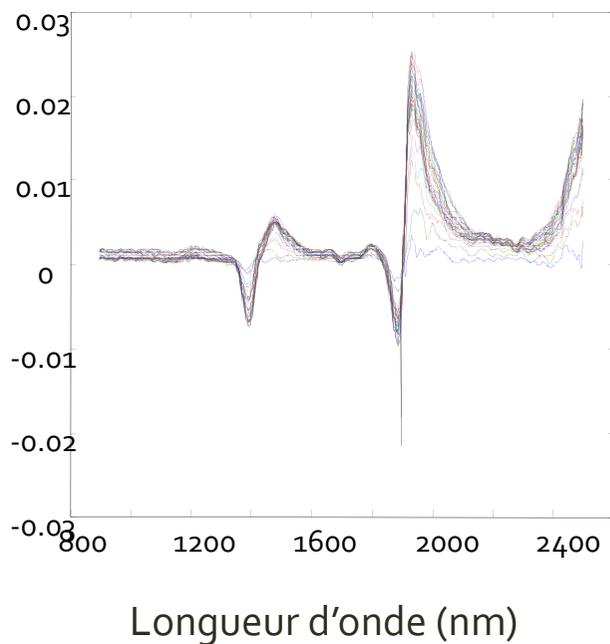


Longueur d'onde (nm)

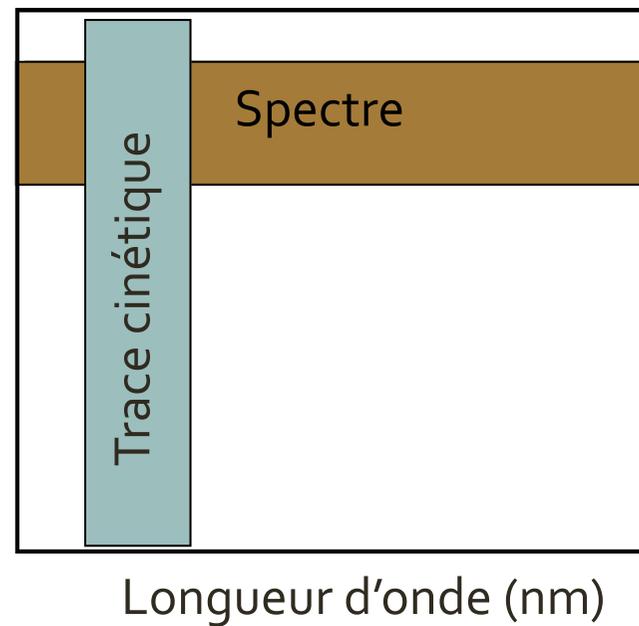
STRUCTURE DE DONNEES

Le processus est surveillé pour un signal multivarié

Spectres de différence



Temps

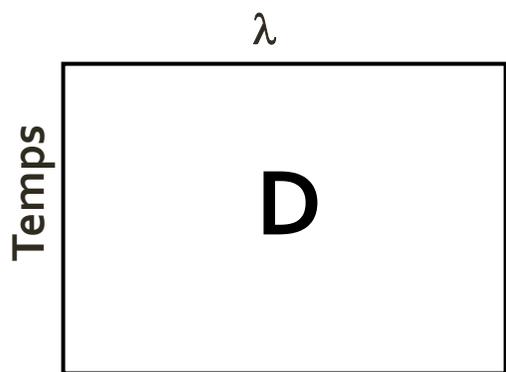


MODELE BILINIAL

$$D = CS^T + E$$

Données brutes du processus

Description de processus

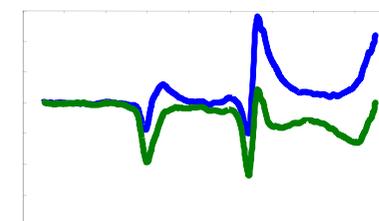
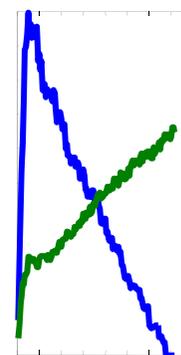
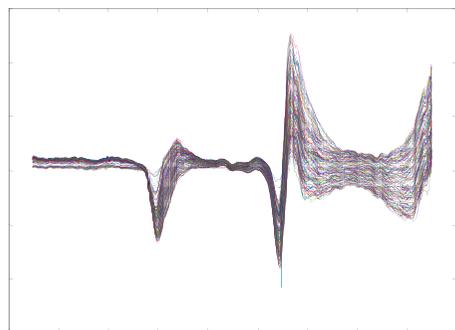


=

Profils de concentration (C)



Spectres pures (S^T)



λ

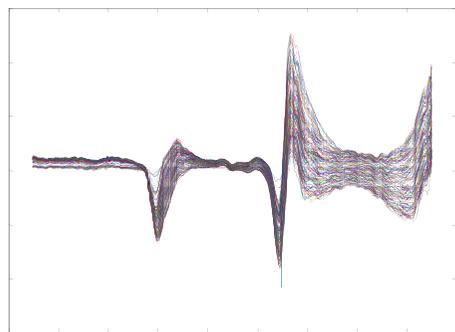
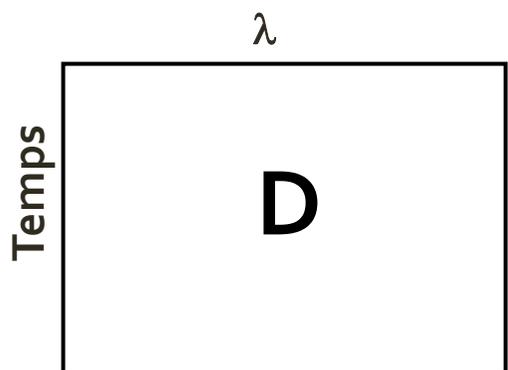
Temps

λ

MODELE BILINIAL

$$D = CS^T + E$$

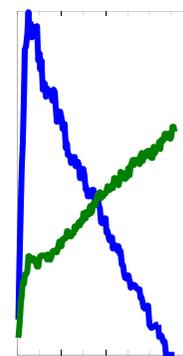
Données brutes du processus



λ

Description de processus

Profils de concentration (C)



Temps

Spectres purs (S^T)

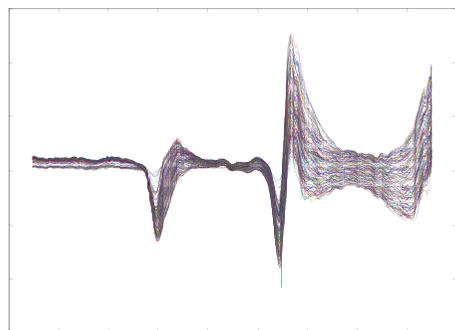
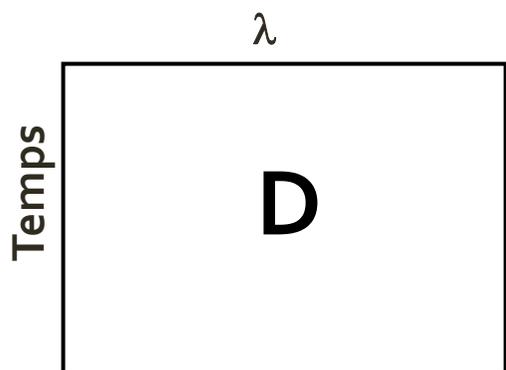


Information sur l'évolution du processus

MODELE BILINIAL

$$D = CS^T + E$$

Données brutes du processus



λ

Description de processus

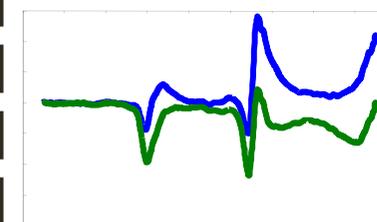
Profils de concentration (C)



=

informations structurelles des composantes

Spectres pures (S^T)

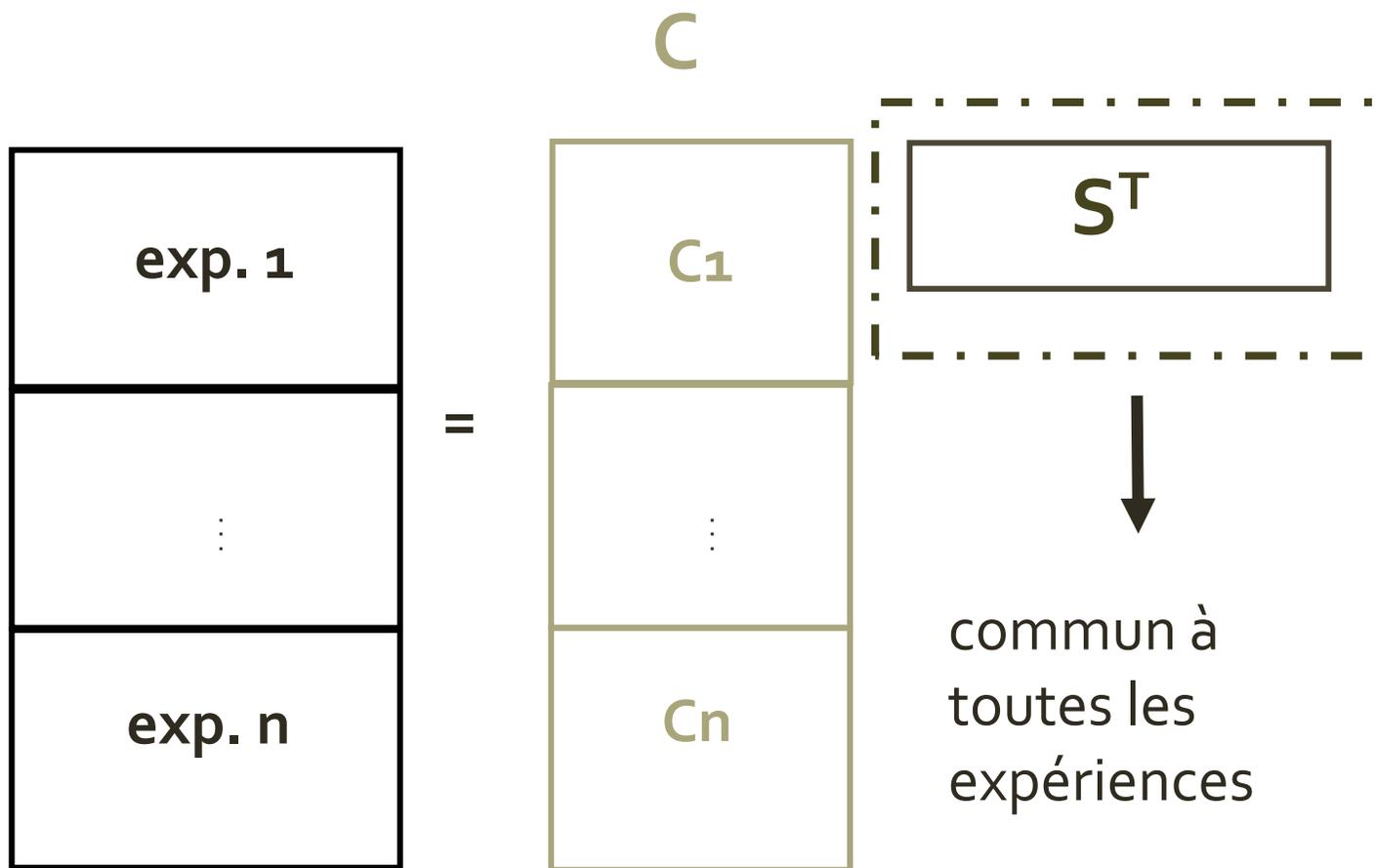


λ

MODELE BILINIAL

$$D = CS^T + E$$

Multiset:



RÉSOLUTION MULTIVARIÉE DE COURBES PAR MOINDRES CARRÉS ALTERNÉS (MCR-ALS)*

- Détermination du nombre de composantes de D (*PCA*).
- Construction des estimations initiales (C or S^T) (*EFA, SIMPLISMA, connaissances préalables...*)
- Calcul par moindres carrés itératifs de C et S^T sous contraintes.
- Vérifier si la reproduction des données CS^T es satisfaisante.

Exploration
de données

Entrée
d'informations
externes

Description optimale du processus

MCR-ALS. CONTRAINTES

Définition

Propriété présent systématiquement dans les profils **C** et **S^T**

- ✓ Origine chimique
- ✓ Propriété mathématique.

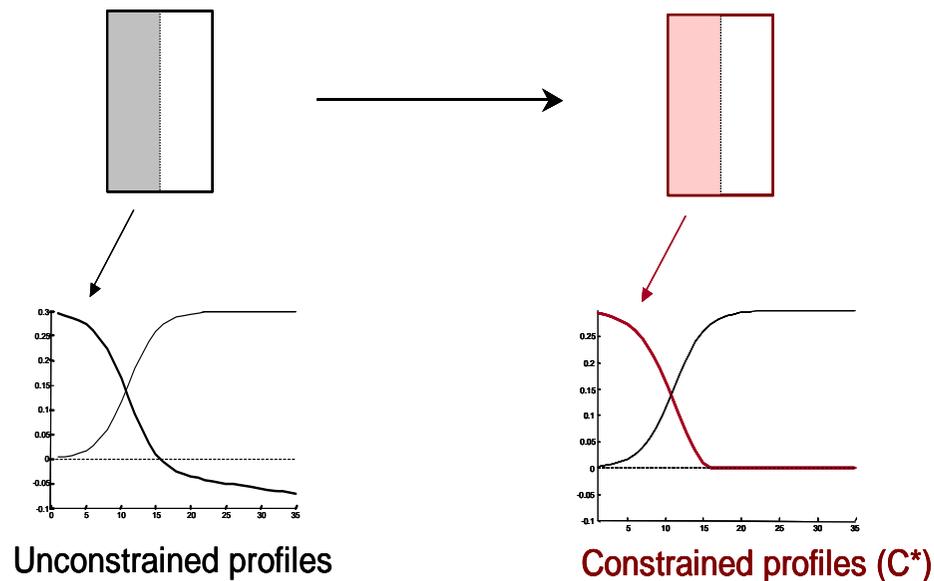
Application

- **C** et **S^T** peut être contraint différemment.
- Les profils dans **C** et **S^T** peut être contraint différemment.

Contraintes aident à obtenir des profils chimiquement significatives

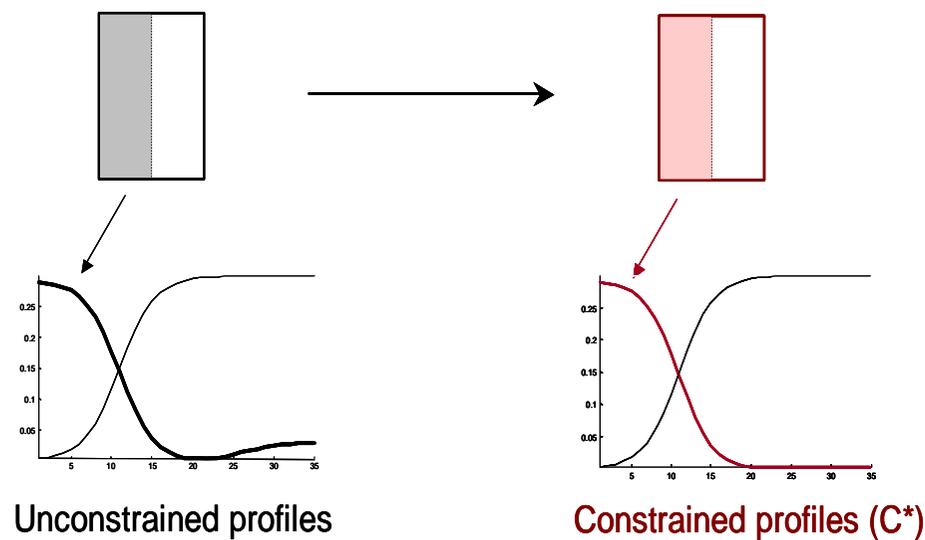
CONTRAINTES SOUPLES

1. Non-négativité (C)



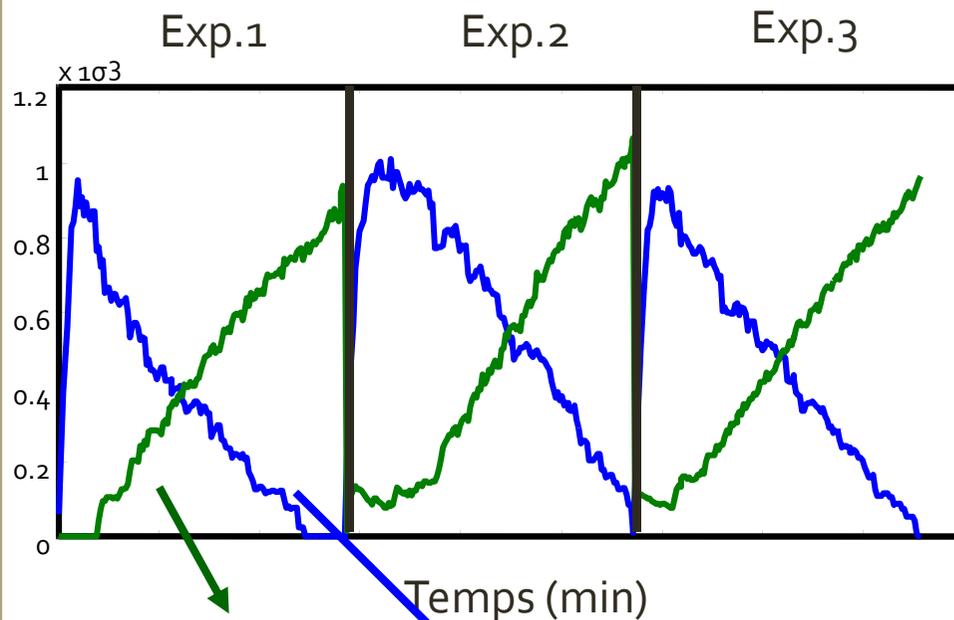
2. Unimodalité (C)

Processus
irréversible



RESULTATS AVEC CONTRAINTES SOUPLES

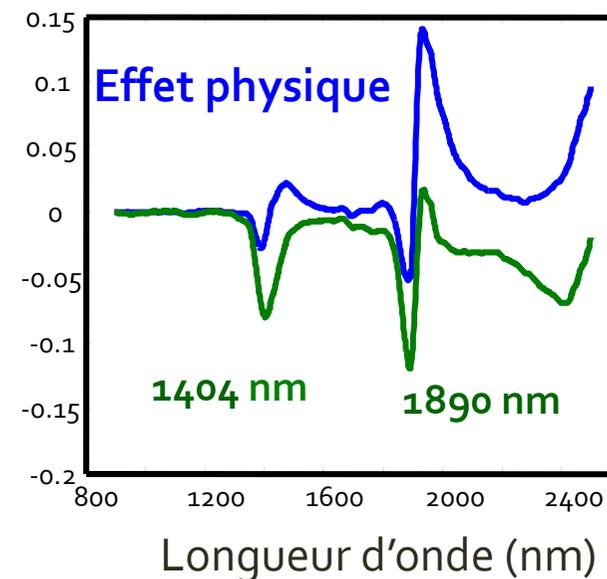
Profils de concentration (C)



Variation de la structure de l'eau pendant la formation du gel

Phénomène de diffusion (particules de Laponite).

Spectres purs (S^T)

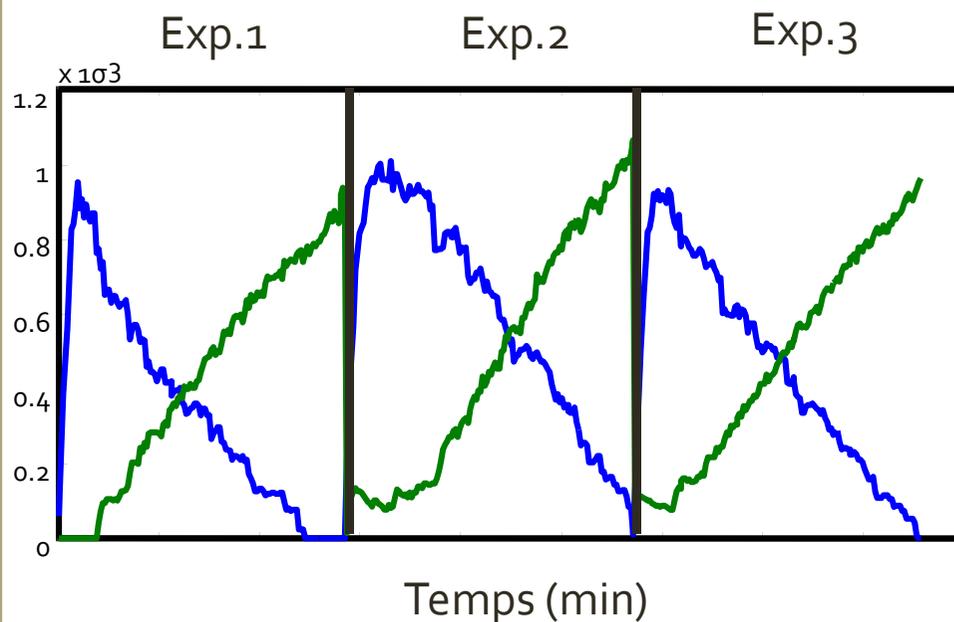


Effet chimique

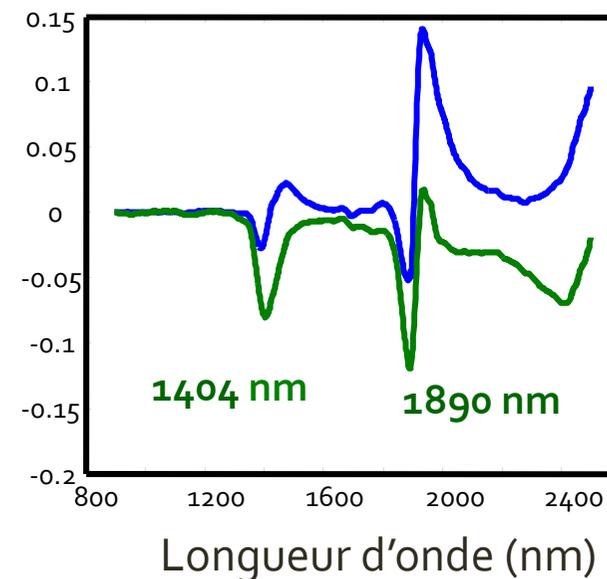
% variance explained= 97.9

RESULTATS AVEC CONTRAINTES SOUPLES

Profils de concentration (C)



Spectres purs
(S^T)

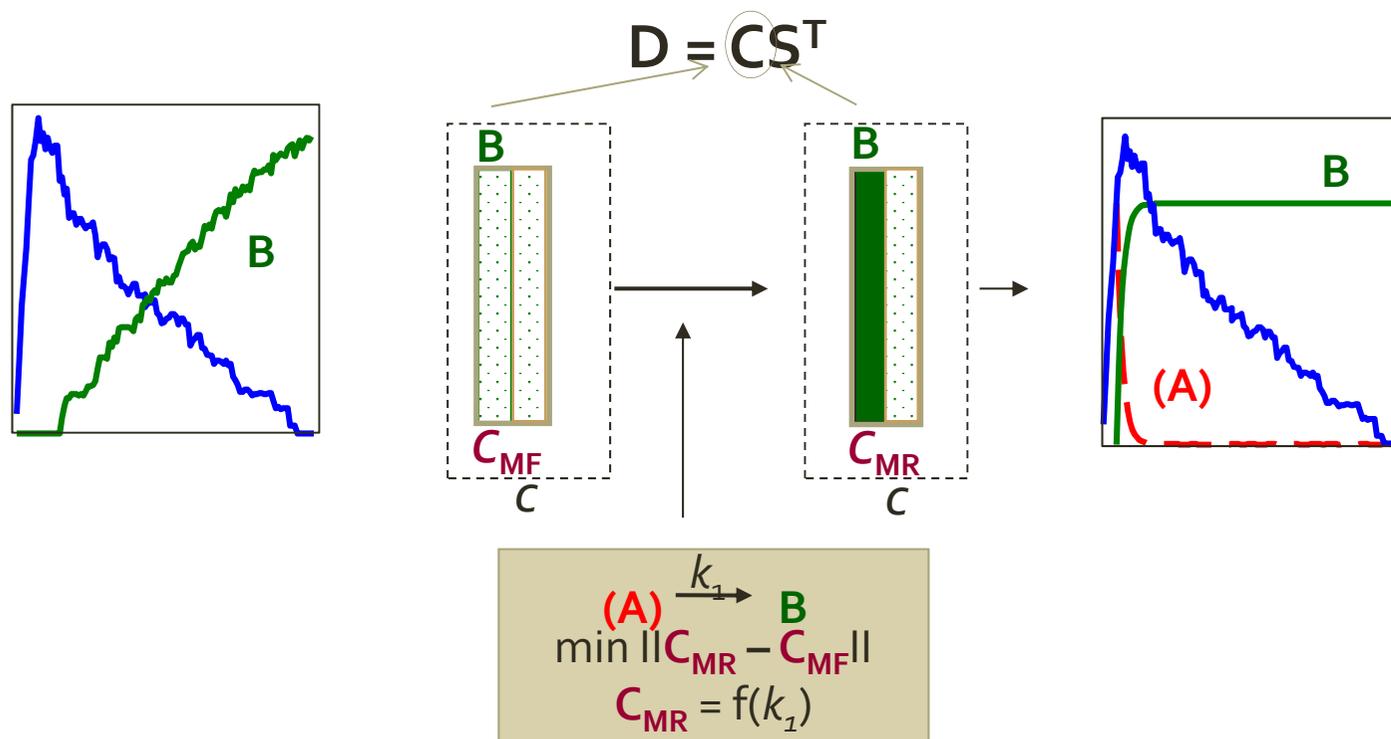


Effet chimique (nouvelle formation du gel) → modelé de façon rigide (modèle cinétique).

Effet physique (diffusion) → modelé de façon souple.

CONTRAINTES RIGIDE

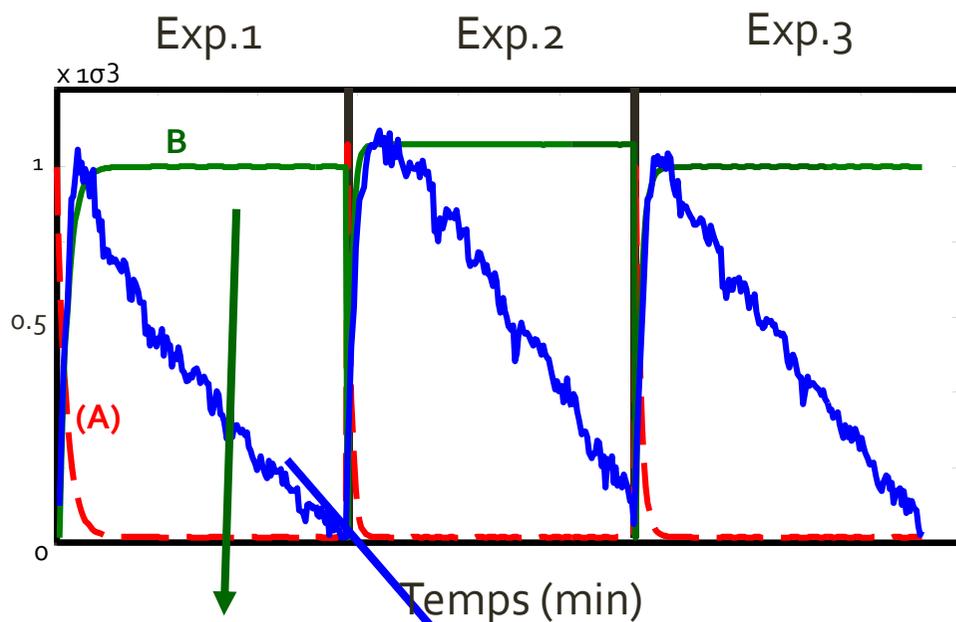
Modélisation rigide (modèle cinétique).



- La contribution liée à **effet chimique (B)** est modélée de façon rigide.
 - Modèle cinétique de premier ordre (A) → B pour décrire la formation du gel. Obtention de la constante de vitesse du processus.
 - (A) a été défini pour être transparent → aucun signal spectroscopique peut lui être associé.*.

RESULTATS AVEC MODELE CINETIQUE

Profils de concentration (C)

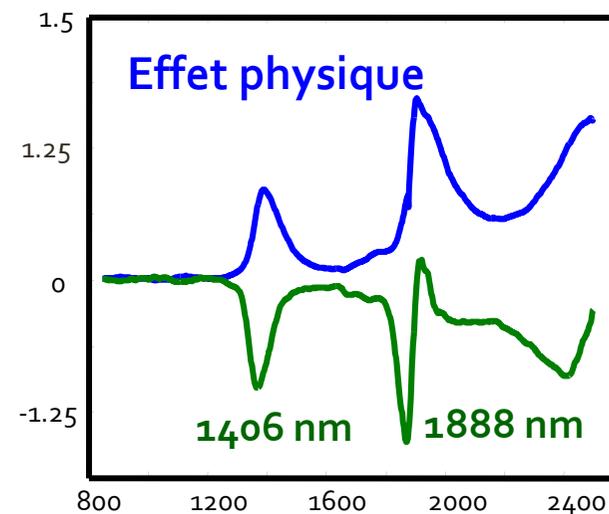


Variation de la structure de l'eau pendant la formation du gel

Phénomène de diffusion (particules de Laponite).

% variance explained= 96.9

Spectres purs (S^T)

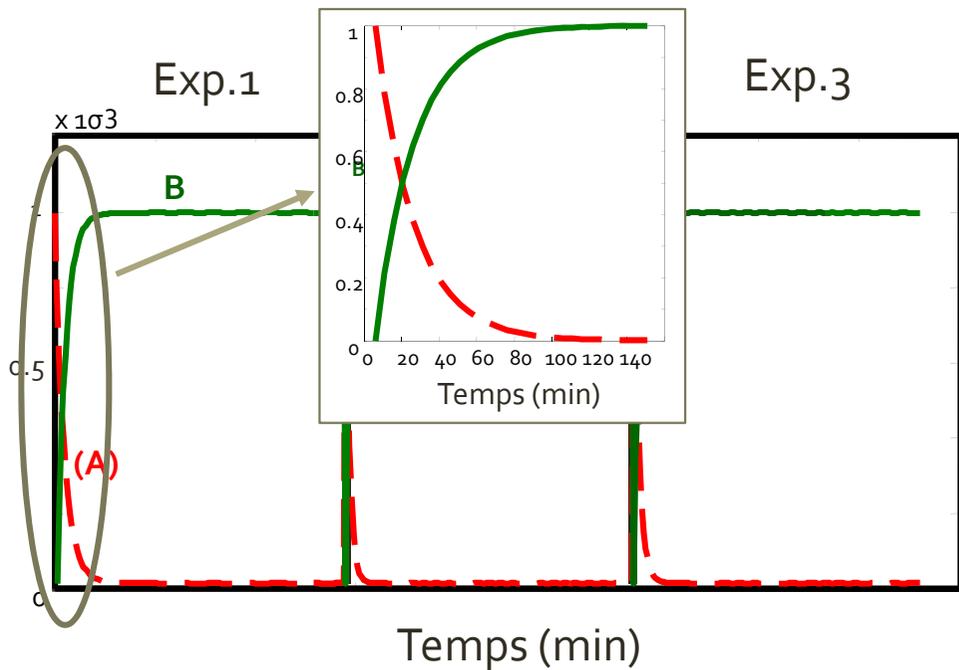


Effet chimique

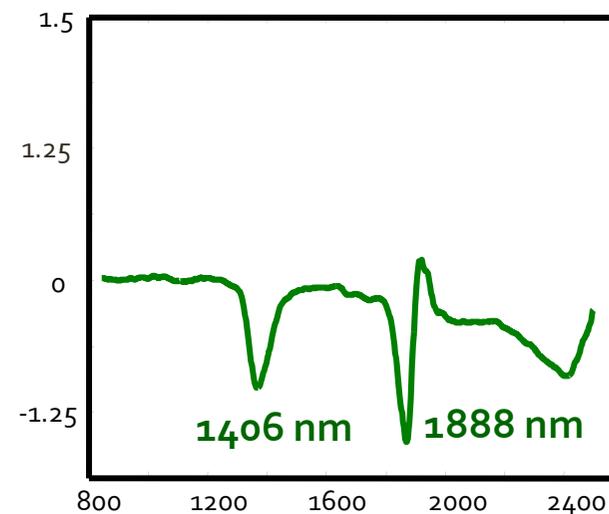
$k = 0.048$ (4)
 $k = 0.10$ (1)
 $k = 0.079$ (3)

RESULTATS AVEC MODELE CINETIQUE

Profils de concentration (C)



Spectres purs
(S^T)



Effet chimique

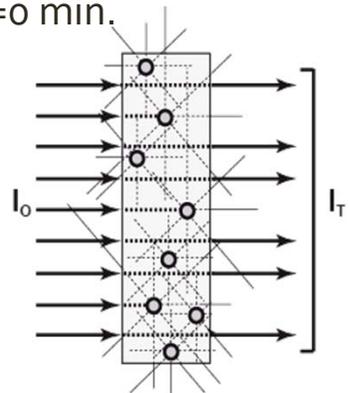
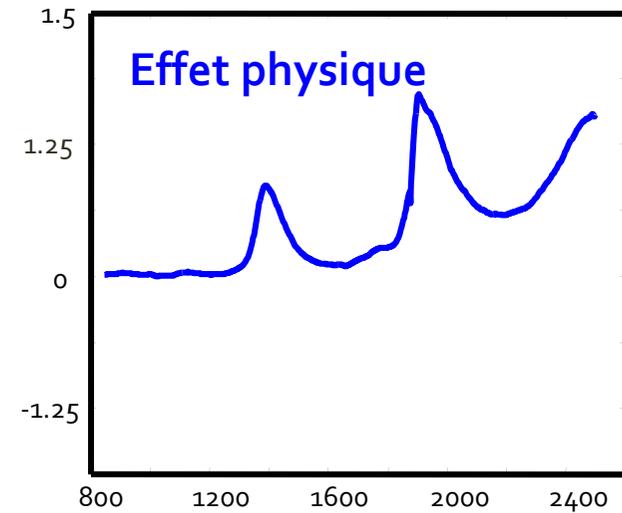
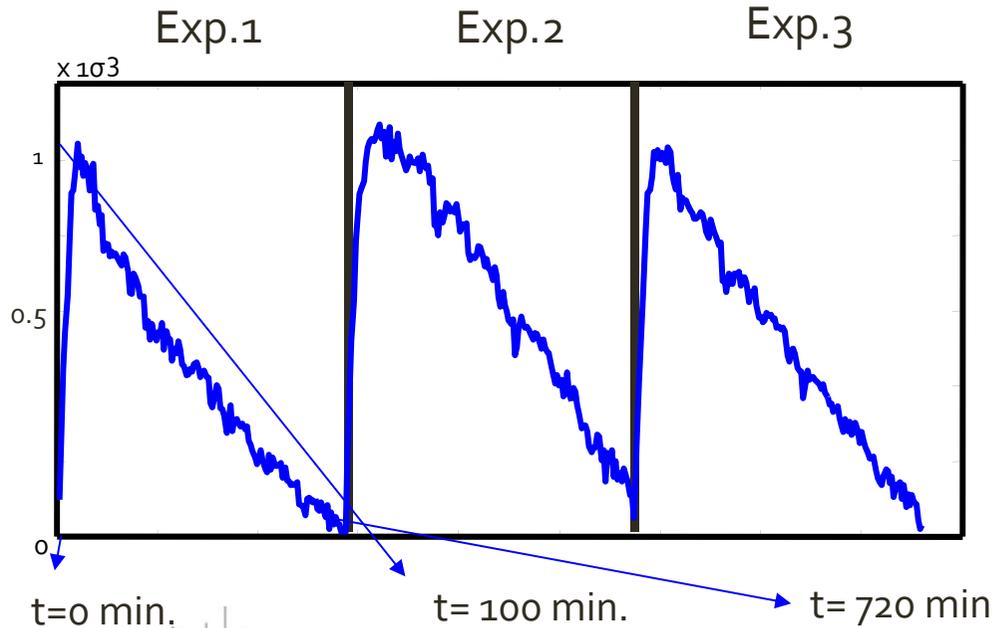
Disparition de
l'eau solvatée.

bandes caractéristiques
de l'eau solvatée (S₀)*

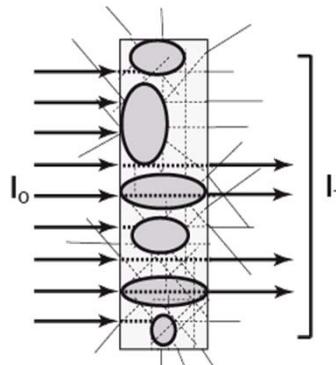
RESULTATS AVEC MODELE CINETIQUE

Profils de concentration (C)

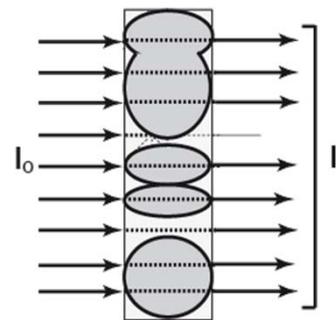
Spectres purs
(S^T)



Petites particules



Agrégation



Phase homogène



Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems

Volume 142, 15 March 2015, Pages 285-292



Study of time-dependent structural changes of laponite colloidal system by means of near-infrared spectroscopy and hybrid hard- and soft-modelling multivariate curve resolution–alternating least squares ☆

Sílvia Mas ^a  , R. Bendoula ^b, G. Agoda-Tandjawa ^b, Anna de Juan ^a, J-M. Roger ^b

MERCI POUR VOTRE ATTENTION

Sílvia Mas, G. Agoda-Tandjawa, Anna de Juan, J-M.
Roger, and R. Bendoula



14-15 Novembre, 20 Rencontres d'HélioSPIR



Universitat
de Barcelona

