



HAL
open science

Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : étude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthylcellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation

Reine Barbar

► **To cite this version:**

Reine Barbar. Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : étude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthylcellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL009N . tel-01752496

HAL Id: tel-01752496

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752496v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour obtenir le grade de Docteur de l'INPL

Spécialité: Procédés Biotechnologiques et Alimentaires

par

Reine BARBAR

***Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la
filtration de milieux complexes :
Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthylcellulose
partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation***

Soutenue publiquement le 2 Mars 2006 devant la commission d'examen

Présidente : Mme Edith Dellacherie, Professeur, ENSIC-INPL, Nancy

Rapporteurs : M. Zéphirin Mouloungui, Directeur de Recherche, HDR, INRA, Toulouse
M. Pierre Villeneuve, Directeur de Recherche, HDR, CIRAD, Montpellier

Examineurs : M. Alain Durand, Maître de Conférences, HDR, ENSIC-INPL, Nancy
M. Christian Sanchez, Maître de Conférences, HDR, ENSAIA-INPL, Nancy
M. Jacques Fanni, Professeur, ENSAIA-INPL, Nancy (directeur de thèse)

Invités : M. Jean Graille, Directeur de Recherche honoraire, CIRAD, Montpellier
M. Sylvain Claude, Ingénieur R&D, Onidol/Sofiproteol, Paris
M. Michel Parmentier, Professeur, ENSAIA-INPL, Nancy

*"The important thing in science is not so much to obtain new facts
as to discover new ways of thinking about them"*

Sir William Bragg (1862-1942)
Physicien britannique

A la mémoire de mon père

A ma mère

Aux deux autres R qui me complètent si bien : Roland et Robert

Et à toute la chaleur des personnes et des paysages..... au pays des cèdres

Avant-Propos

Dernière touche au manuscrit, les remerciements n'en sont pas moins importants. C'est par là que commence la lecture et que s'achève la rédaction... Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur le Professeur Joël Hardy puis Monsieur le Professeur Stéphane Désobry pour m'avoir permis d'effectuer ce travail au sein du Laboratoire de Science et Génie Alimentaires.

Je remercie,

Messieurs Fanni et Parmentier, Professeurs à l'ENSAIA, directeur et co-directeur de cette thèse, pour votre soutien et vos encouragements tout au long de ces 3 ans. Merci de m'avoir communiqué votre vision "passionnée et passionnante" de la Science et de m'avoir accordé votre confiance afin de "voler de mes propres ailes" !

Madame Edith Dellacherie, Professeur à l'ENSIC, pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail et qui a conduit à une collaboration fructueuse avec le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) à l'ENSIC.

Monsieur Zéphirin Mouloungui, Directeur de Recherche à l'INRA-ENSIACET de Toulouse et Monsieur Pierre Villeneuve, Directeur de Recherche au CIRAD à Montpellier, pour avoir accepté de rapporter sur mon travail.

Monsieur Alain Durand, Maître de Conférences à l'ENSIC, pour vos compétences et votre aide lors des modifications chimiques des polymères. Je vous remercie particulièrement pour votre disponibilité, votre soutien et pour avoir accepté de prendre part à ce jury.

Monsieur Christian Sanchez, Maître de Conférences à l'ENSAIA, pour m'avoir ouvert les vastes portes du monde fascinant de la séparation de phases ! Pour les discussions scientifiques qui m'ont beaucoup apporté et motivée dans des moments clés de la thèse.

Monsieur Sylvain Claude, Ingénieur Recherche et Développement chez Onidol/Sofiproteol, pour avoir accepté notre invitation.

Merci à tous les membres permanents du laboratoire, particulièrement à Monsieur Michel Linder, Maître de Conférences à l'ENSAIA, pour son soutien et ses encouragements.

Autour du laboratoire, il y a.....d'autres laboratoires. Mes sincères remerciements donc à toutes ces personnes pour leur disponibilité et leur aide précieuse lors des expériences effectuées :

Monsieur Jean-Jacques Ehrhardt, directeur du laboratoire LCPME puis nommé Directeur Scientifique Adjoint au département Chimie du CNRS à Paris. Je vous remercie de votre accueil et de m'avoir rendu accessible une technique aussi performante que la SPX,

Monsieur Jacques Lambert, ingénieur CNRS au LCPME, pour votre aide technique lors des expériences SPX,

Monsieur Olivier Fabre, du LCPM, pour votre aide lors des expériences RMN,

Madame Marie-Christine Grassiot, du LCPM, pour les mesures de chromatographie à exclusion de taille,

Monsieur Alain Kohler, du laboratoire de chimie du solide minéral de l'université Nancy 1, pour votre aide concernant la technique de microscopie électronique à balayage,

Monsieur Thomas Karbowiak, de l'IMSAPS-ENSBANA, Dijon, pour votre aide lors des mesures des angles de contact.

Bien évidemment, une thèse implique un environnement. Je tiens à remercier toutes ces personnes (par ordre alphabétique et avec une petite police par souci de place !) qui ont constitué ma deuxième famille en France et qui m'ont accompagnée dans cette fabuleuse aventure humaine qu'a été la thèse !

Albarin, pour ses gélules de jeunesse éternelle qu'on attend toujours !; Angèle puis Anne (ça va aussi dans l'ordre alphabétique !) pour votre disponibilité et votre aide ; Ali, pour ton aide au cours des essais DSC ; Angélica, pour ses invitations à de nouveaux goûts pimentés ; les membres d'ARIA, c'est plus fort que toi : lionel, nadine, bertrand, naziha (ghozlene et sandrine, voir plus bas...); Athman, et les bonnes odeurs vanillées quand tu manipes ; Benji, et sa bonne humeur accueillante; Carole, pour ta gentillesse et ton aide dans les manips en plus des discussions qui animent un peu la monotonie des expériences!; Brigitte Lherbier, de l'IUT brabois, pour m'avoir accompagnée lors de mes premiers contacts avec des élèves et pour ton humanité; Charbel, pour la nostalgie des caviars d'aubergine même s'ils sont dans des béchers ; Cédric, pour tes sms d'encouragement ; Cinzia, pour l'amitié qui est née au fil de thés bus à 4h du matin ; Claire, pour ta gentillesse et ton aide dans la partie XPS ; Mr Colire, mon banquier ; David pour la générosité qui se cache derrière cette grande stature; Elmira, pour sa lutte gagnée avec la CPG ; Emma, pour "Ensemble, c'est tout" ; Fanny, pour son aide technique à la fin ; Fredo, pour ton bonnet Père-Noël et ton amitié très chère ; Gerlinde, et ses aventures en France lors de son passage au labo; Ghazlene, (on est vraiment pas sœurs pour de vrai ?) et ton double monk, que je remercie pour son aide dans la thèse; les Ginestet, pour tout ce qu'ils ont fait il y a 15 ans et depuis ; Jean-Mi, the King ; Kassem, le sage, pour avoir supporté toutes ces nanas dans le bureau !; Laeticia, pour tes mails d'information en tant que représentante de thésards ; Lynn pour ta persévérance ; Marie, qui m'a initié au cours de gym afin de relier "le corps et la tête" ; Mireille avec son extrême gentillesse et légèreté ; Mme Maucourt, pour votre aide à "dompter" la rébellion inexplicable des machines !pour votre bonne humeur annuelle qui réchauffe l'extrême froideur du temps lorrain et vos pauses tic-tac qui rythment nos journées; Muriel, pour les analyses sensorielles de mars, de madeleines...et quoi encore ? Olivier, mon ennemi préféré, sauf lors du bon vieux temps des pauses petit prince !; Petit Ben, le compositeur du groupe "Youglies", pour ses très bons cafés et sa passion pour la chasse&pêche; Rami, le "chic type" et leader du groupe (ou plutôt ex-groupe) des "Youglies" ; Rawaa, pour notre soutien mutuel dans les phases difficiles du dépôt !; Robert, mon ami, pour tes petites attentions et ta présence qui m'ont été d'un grand secours ; Romain, et tous les autres personnages qu'il cache !; Sandrine, avec qui l'expérience a commencé à Nancy, qui m'a fait découvrir que nancy ce n'était pas brabois !et qui a été toujours présente depuis, dans la thèse et en dehors...merci pour ton amitié et ta générosité; Seb, pour sa cuisine grandiose et sa curiosité des autres cultures (ou comment percer le mystère des taxis libanais fous ?!); tous les Stagiaires qui ont été de passage ; Suzanna, pour les petites discussions sur les polymères ou la situation au liban ; Valérie, pour son aide au cours du DEA et ses encouragements au cours de la thèse ; Virginie, pour les calories évacuées au SIUAP et ton remède (très efficace, je le conseille) des séries "Friends" ! et à toutes les autres personnes que j'ai pu oublier de mentionner ou j'en connais pas le nom mais uniquement la gentillesse..

Sommaire

<i>Sommaire</i>	4
<i>Liste des figures et tableaux</i>	8
<i>Nomenclature</i>	12
<i>Introduction générale</i>	15

Partie I : Revue bibliographique

I. Notions générales sur les techniques membranaires	20
I.1. Développement historique des procédés membranaires	20
I.2. Matériaux et structure des membranes de filtration.....	23
I.2.1. Nature de la membrane	23
I.2.2. Structure des membranes de filtration	23
I.3. Classification des différentes techniques membranaires	25
II. Les différentes méthodes de synthèse et de modification des membranes	26
II.1. Approches de la synthèse de membranes biomimétiques	26
II.1.1. La membrane biologique	26
II.1.2. Les monocouches et multicouches	29
II.1.3. Les vésicules lipidiques ou liposomes.....	31
II.1.4. Les membranes bicouches lipidiques et les mécanismes de leur fixation sur un support.....	33
II.1.4.1. Le transfert par la méthode de Langmuir-Blodgett	34
II.1.4.2. La fusion des vésicules	34
II.1.4.3. La liaison par des groupements espaceurs.....	35
II.2. Approches de la modification chimique de membranes synthétiques.....	39
II.2.1. Introduction	39
II.2.2. Techniques de fonctionnalisation en surface des membranes	40
II.2.2.1. Les rayonnements lumineux	40
II.2.2.2. Les méthodes radiochimiques	41
II.2.2.3. Les plasmas basse température	42
II.2.2.4. L'exposition à l'ozone	42
II.2.2.5. Le greffage par réaction chimique.....	42
II.2.2.6. L'adsorption physique	43
II.2.3. Modification hydrophobe des propriétés de matériaux barrière.....	43
II.2.3.1. La silice.....	43
II.2.3.2. Le dextrane	44
II.2.3.3. La cellulose.....	45
III. Les mécanismes de formation des membranes par séparation de phases	47
III.1. Les différents types d'induction de la séparation de phases	47
III.1.1. Introduction	47
III.1.2. Séparation de phases induite par la température	48
III.1.3. Séparation de phases par évaporation	48
III.1.4. Séparation de phases induite par la vapeur de non-solvant.....	48
III.1.5. Séparation de phases par précipitation après immersion	48
III.2. Approche thermodynamique de la précipitation par immersion.....	49

III.2.1. Thermodynamique de la solution de polymère	49
III.2.2. Processus élémentaires de la précipitation par immersion.....	52
III.2.3. Formation des différentes parties de la membrane.....	56
III.2.4. Mécanismes de démixtion liquide-liquide des solutions polymériques.....	58
III.2.4.1. Décomposition spinodale (DS) et nucléation et croissance (NC).....	58
III.2.4.2. Séparation de phases suivie par diffusion statique de la lumière aux petits angles (DSLAs).....	59
IV. Applications des techniques membranaires en milieu hydrophobe	63
IV.1. Constituants des huiles végétales.....	63
IV.2. Procédé usuel de raffinage chimique des huiles	65
IV.2.1. L'extraction.....	65
IV.2.2. Le raffinage.....	65
IV.2.2.1. Le dégommeage.....	65
IV.2.2.2. La neutralisation.....	66
IV.2.2.3. La décoloration	66
IV.2.2.4. La désodorisation	66
IV.3. Le raffinage physique des huiles.....	66
IV.3.1. Les nouvelles méthodes de dégommeage.....	67
IV.3.2. La désacidification.....	68
IV.4. Alternatives membranaires au cours du raffinage.....	70
IV.4.1. Introduction.....	70
IV.4.2. L'extraction.....	71
IV.4.3. Le raffinage.....	71
IV.4.3.1. Le dégommeage.....	71
IV.4.3.2. La désacidification	72
IV.4.3.3. Le blanchiment et la décoloration.....	73
IV.4.3.4. Le décirage.....	73
IV.5. Séparation des phases huile/eau par membranes	74
IV.6. Mécanismes originaux de séparation dans les milieux hydrophobes	75
IV.6.1. Spécificité des milieux hydrophobes	75
IV.6.2. Hypothèse de l'organisation micellaire.....	77
IV.6.3. Hypothèse de l'interaction molécule/membrane.....	77
IV.6.4. Modèle théorique de la jonction hydrophile/hydrophobe	78

Partie II: Matériels et méthodes

I. Tests de filtration dans le module de fractionnement à quatre compartiments.....	81
I.1. Préparation de l'émulsion et étude de sa stabilité.....	81
I.2. Description du module de fractionnement et tests effectués	82
I.3. Dosage de l'eau dans l'huile récupérée à travers la membrane hydrophobe.....	83
I.4. Dosage de l'huile dans l'eau récupérée à travers la membrane hydrophile.....	84
II. Démarches expérimentales pour la synthèse et la modification des membranes.....	84
III. Essais de modification de la membrane commerciale en cellulose régénérée.....	86

III.1. Choix du dextrane et de la membrane commerciale	86
III.2. Carboxyméthylation du dextrane	87
III.3. Modification hydrophobe du carboxyméthyl-dextrane	87
III.4. Modification de la membrane commerciale en cellulose régénérée	88
III.4.1. Couplage entre la membrane commerciale et le CMD	88
III.4.2. Couplage entre la membrane commerciale et le CMD-hydrophobe.....	89
III.4.3. Modification <i>in situ</i> de la membrane commerciale avec des époxydes d'alcane	89
III.4.4. Mesure des angles de contact des membranes	89
IV. Membranes en acétate de cellulose.....	90
IV.1. Préparation des membranes	90
IV.2. Diffusion statique de la lumière aux petits angles	92
IV.2.1. Principe	92
IV.2.2. Mode opératoire	93
V. Modification des membranes en acétate de cellulose avec la méthylcellulose modifiée.....	93
V.1. Réaction de modification de la méthylcellulose avec l'époxydodécane	93
V.2. Préparation des membranes modifiées	94
VI. Caractérisation du dextrane et de la méthylcellulose modifiés	94
VI.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	94
VI.1.1. Principe	94
VI.1.2. Mode opératoire	96
VI.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission.....	97
VI.2.1. Principe	97
VI.2.2. Mode opératoire	98
VII. Analyse des membranes en acétate de cellulose initiales et modifiées.....	99
VII.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	99
VII.1.1. Principe	99
VII.1.2. Mode opératoire.....	100
VII.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (IRTF-RTA).....	100
VII.2.1. Principe	100
VII.2.2. Mode opératoire.....	101
VII.3. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)	102
VII.3.1. Principe	102
VII.3.2. Mode opératoire.....	104
VII.4. Mesure des angles de contact des membranes.....	105
VIII. Caractérisation des membranes par des tests de filtration	106
VIII.1. Filtration de lait écrémé.....	106
VIII.2. Essais de filtration dans le module à quatre compartiments	106

Partie III: Résultats et discussion

I. Tests de séparation de l'émulsion dans le module de fractionnement à quatre compartiments	107
II. Essais de modification des membranes commerciales en cellulose avec le carboxyméthyl-dextrane modifié avec de l'époxydodécane	111
II.1. Carboxyméthylation du dextrane	111
II.1.1. Analyse qualitative par RMN du ^{13}C	111
II.1.2. Analyse quantitative du degré de modification du dextrane par RMN du ^1H	114
II.2. Modification hydrophobe du CMD avec l'époxydodécane	117
II.3. Mesure des angles de contact	120
III. Caractérisation des membranes en acétate de cellulose	122
III.1. Mécanisme de séparation de phases lors de la formation de la membrane	122
III.2. Evolution temporelle de la taille des particules	128
III.3. Effet de la composition du bain de coagulation sur la morphologie de la membrane	132
III.4. Conclusion	137
IV. Membranes en acétate de cellulose modifiées avec de la méthylcellulose hydrophobée	137
IV.1. Vérification de la modification de la méthylcellulose	137
IV.1.1. Résonance magnétique nucléaire	137
IV.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	141
IV.2. Microscopie électronique à balayage	147
IV.3. Caractérisation de la surface des membranes	151
IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	151
IV.3.2. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)	157
IV.3.3. Mesure des angles de contact	161
V. Tests de filtration	162
V.1. Filtration de lait écrémé	162
V.2. Essais de filtration dans le module à quatre compartiments	163
<i>Conclusions et perspectives</i>	164
<i>Références bibliographiques</i>	169
<i>Annexes</i>	186

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure.....24

Figure 2 : Domaines de séparation des techniques membranaires à gradient de pression. 25

Figure 3 : Consommation d'énergie relative des procédés de séparation. 26

Figure 4 : Représentation générale de la structure chimique d'un phospholipide. 27

Figure 5 : Modèle de la mosaïque fluide d'une membrane plasmique. 27

Figure 6 : Illustration d'une monocouche à l'interface air-eau..... 29

Figure 7 : Représentation des trois types de transfert multicouches X,Y et Z de Langmuir- Blodgett. 30

Figure 8 : Bilan de forces au niveau du point triple d'une goutte d'eau posée sur une surface.....31

Figure 9 : Structure schématique des vésicules-PDA modifiées avec une molécule ligand 33

Figure 10 : Schéma illustrant la rupture puis la fusion des vésicules pour former des bicouches sur un support. 35

Figure 11 : La séparation bicouche-support par une couche de polymère..... 36

Figure 12 : Modèle schématique de la fusion de vésicules sur une monocouche lipidique 36

Figure 13 : Structures majeures des surfaces IAM. 38

Figure 14 : Structure du dextrane..... 44

Figure 15 : Adsorption du dextrane modifié (DexP). 45

Figure 16 : Le polymère de cellulose. 46

Figure 17 : Schéma illustrant le processus de précipitation par immersion..... 49

Figure 18 : Diagramme de phases d'un système ternaire polymère - solvant - non solvant avec les courbes binodale et spinodale. 50

Figure 19 : Diagramme de phases d'un système ternaire polymère-solvant- non solvant montrant 4 voies de coagulation et la morphologie des membranes correspondantes..... 54

Figure 20 : Représentation schématique de la formation des pores. 57

Figure 21 : Représentation schématique des différentes catégories de pores au cours de leur croissance. 57

Figure 22 : Changement du profil de concentration en fonction du temps pour la décomposition de phases par décomposition spinodale (A) et nucléation et croissance (B). 59

Figure 23 : Schéma illustrant l'évolution du pic de corrélation durant la DS..... 61

Figure 24 : Transition réversible entre une conformation moléculaire droite (hydrophile) et courbée (hydrophobe)..... 79

Figure 25 : Cellule de séparation membranaire construite par l'association de 2 valves hydrophobe/hydrophile montées en "tête-bêche"	80
Figure 26 : Montage expérimental pour la préparation des émulsions	81
Figure 27 : Module de fractionnement à quatre compartiments placé dans une chambre à température contrôlée.....	82
Figure 28 : Voies de synthèse d'éthers de cellulose et de dextrane contenant de longues chaînes hydrocarbonées.....	85
Figure 29 : Schéma récapitulatif des démarches expérimentales pour la synthèse et la modification des membranes.....	85
Figure 30 : Protocole expérimental pour le couplage membrane-CMD.....	88
Figure 31 : Étalement complet d'une goutte de liquide sur une surface solide (a) et étalement partiel montrant l'angle de contact (b).....	90
Figure 32 : Procédure de préparation des membranes par dépôt sur un papier non tissé	91
Figure 33 : Unité de répétition de l'acétate de cellulose et de la méthylcellulose.....	94
Figure 34 : Modes de vibration d'une chaîne hydrocarbonée	97
Figure 35 : Schéma illustrant le processus de transmission de la lumière à travers un échantillon dont on considère une tranche verticale d'épaisseur dx.....	98
Figure 36 : Schéma illustrant le processus de réflexion totale atténuée.....	101
Figure 37 : Processus de photoionisation des électrons de cœur.....	102
Figure 38 : Schéma descriptif des différents constituants du spectromètre des photoélectrons X. ...	104
Figure 39 : Séparation d'une émulsion huile de maïs-eau-SDS par membrane.....	107
Figure 40 : Séparation de l'émulsion à travers une membrane hydrophile en cellulose régénérée et en fluorure de polivinylidène au bout de 24 heures.	109
Figure 41 : Schéma de la déstabilisation de l'émulsion par une membrane hydrophobe (a) et hydrophile (b).	109
Figure 42 : Attribution des pics du spectre ¹³ C du dextrane initial.	112
Figure 43 : Spectres ¹³ C du dextane initial et carboxyméthylé.	113
Figure 44 : Carboxyméthyl-dextrane après dialyse contre une solution de TBAOH.....	114
Figure 45 : Spectres RMN du proton du dextrane initial (A) et CMD (B).	116
Figure 46 : Réaction de modification hydrophobe du CMD à l'aide des chaînes aliphatiques de l'époxydodécane.	117
Figure 47 : Spectres RMN du proton du dextrane CMD (A) et CMD-hydrophobe (B).....	119
Figure 48 : Variation de l'intensité diffusée I(q) en fonction du vecteur de diffusion q pour le système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau à différents temps entre 20 et 1900 s.	123

Figure 49 : Variation de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q pour le système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau à différents temps entre 1900 et 7180 s	124
Figure 50 : Courbes bi-logarithmiques de l'intensité en fonction du vecteur d'onde	126
Figure 51 : Evolution en fonction du temps du facteur γ dans le système acétate de cellulose/acétone/eau à une concentration de 17,5% (p/v) en polymère et un bain avec un ratio d'eau/acétone de 40/60.....	127
Figure 52 : Distribution de taille normalisée des différentes classes de taille.....	130
Figure 53 : Courbe ajustée en loi de puissance (trait plein) durant les premiers stades de la croissance des particules.	131
Figure 54 : Photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) des membranes préparées à partir de solution d'acétate de cellulose (17,5% p/v) et immergées dans des bains de coagulation avec un ratio eau/acétone de 100/0 (A) ; 70/30 (B) ; 60/40 (C) et 50/50 (D). .	134
Figure 55 : Photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) des membranes préparées à partir de solution d'acétate de cellulose (17,5% p/v) et immergées dans des bains de coagulation avec un ratio eau/acétone de 40/60 avec un grossissement $\times 300$ (A1) et $\times 1000$ (A2) et un ratio eau/acétone de 30/70 avec un grossissement $\times 300$ (B1) et $\times 1000$ (B2).....	135
Figure 56 : Spectres RMN de ^1H de la méthylcellulose initiale (A), témoin (B) et modifiée avec l'époxydodécane (C).	140
Figure 57 : Spectres infrarouges de la méthylcellulose initiale, témoin ayant subi un traitement de modification mais sans ajout de l'époxydodécane et modifiée avec l'époxydodécane	141
Figure 58 : Région spectrale normalisée entre $3160\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation des bandes C-H.....	142
Figure 59 : Dérivées secondes des spectres de la méthylcellulose initiale, témoin et modifiée dans la région entre $3160\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.	143
Figure 60 : Région spectrale normalisée entre $1770\text{ et }1570\text{ cm}^{-1}$ pour la méthylcellulose initiale, témoin et modifiée.	146
Figure 61 : Dérivées secondes dans la région entre $750\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ des spectres de la méthylcellulose initiale, témoin et modifiée.....	147
Figure 62 : Photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) des membranes en acétate de cellulose additionnée de méthylcellulose témoin (A), hydrophobée avec l'époxydodécane (B). Les membranes commerciales hydrophile, en cellulose régénérée (C) et hydrophobe, en fluorure de polyvinylidène (D) sont présentées.....	148
Figure 63 : Spectres infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée de la membrane témoin et modifiée avec la méthylcellulose hydrophobée	152
Figure 64 : Spectre infrarouge du 1,2-époxydodécane pur.....	153
Figure 65 : Région spectrale normalisée entre $3060\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ de l'époxydodécane, de la membrane témoin et modifiée	154
Figure 66 : Dérivées secondes des spectres de l'époxydodécane, de la membrane témoin et modifiée dans la région entre $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.	154

Figure 67 : Spectre infrarouge de l'acétate de cellulose.	156
Figure 68 : Spectre SPX complet d'une membrane en acétate de cellulose témoin ou modifiée.	157
Figure 69 : Spectres C1s de la membrane témoin (A) et modifiée (C) et spectres O1s de la membrane témoin (B) et modifiée (D) avec résolution des pics en différentes composantes chimiques.	159
Tableau 1 : Principales applications industrielles des techniques membranaires dans le secteur de l'agro-alimentaire.	22
Tableau 2 : Processus élémentaires en groupes intervenant au cours de la formation des membranes.	53
Tableau 3 : Méthodes alternatives pour la désacidification.	68
Tableau 4 : Résultats de perméation des solutions de dextrane (T40-T500) à travers des membranes à seuil de coupure 10 000 et 100 000 Da.	87
Tableau 5 : Teneur en eau (g/100g poudre) des différentes poudres utilisées.	94
Tableau 6 : Angles de contact mesurés sur les membranes commerciales initiales et modifiées avec le dextrane.	120
Tableau 7 : Nombres d'onde des maxima des bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H de l'époxydodécane et des méthylcelluloses (MC) initiale, témoin et modifiée.	145
Tableau 8 : Nombres d'onde des maxima des bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H de l'époxydodécane et des membranes témoin et modifiée.	155
Tableau 9 : Décomposition des pics du carbone 1s et de l'oxygène 1s et attribution des différentes composantes des pics à des catégories de fonctions chimiques.	160
Tableau 10 : Valeurs des angles de contact des membranes commerciales en cellulose régénérée et en fluorure de polyvinylidène (PVDF) et des membranes en acétate de cellulose témoin et modifiée.	161
Tableau 11 : Composition en matière azotée totale (g/L) et en caséines (g/L) du lait cru écrémé et des différents perméats récupérés respectivement à travers les membranes en cellulose régénérée, en polyéthersulfone (PES) et en fluorure de polyvinylidène (PVDF). Les compositions des perméats passant à travers les membranes témoin et modifiée sont notés également.	163

Nomenclature

Unités et symboles :

μmho	unité de conductance connue sous le nom Siemens
CMC	concentration micellaire critique
$\cos\theta$	cosinus de l'angle de contact
d	épaisseur de l'échantillon
Da	daltons
D_{app}	coefficient de diffusion apparente en diffusion statique de la lumière aux petits angles ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
d_f	dimension fractale
d_s	contribution de surface à la structure de l'interface
DS	décomposition spinodale
d_v	contribution de volume à la structure de l'interface
h	constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)
$I(q)$	intensité de lumière diffusée en diffusion statique de la lumière aux petits angles
I_c	intensité diffusée corrigée
I_m	intensité diffusée mesurée
I_{max}	maximum de l'intensité diffusée en diffusion statique de la lumière aux petits angles
J	flux
K	constante de croissance de $I(q)$ en fonction du temps
$\log K_m$	coefficient de partition
MWCO	seuil de coupure d'une membrane (molecular weight cut-off)
NC	nucléation et croissance
p/p	rapport poids / poids
p/v	rapport poids / volume
q	vecteur de diffusion
q_{max}	vecteur de diffusion correspondant à I_{max} (μm^{-1})
$R(q)$	facteur de linéarisation dans la théorie de Cahn-Hilliard
$R(t)$	taille moyenne des particules selon une loi en puissance t
SFC	solid fat content (contenu en matières grasses solides)
$T(t)$	transmittance de l'échantillon à un temps donné t
trs/min	tours par minute
UF	ultrafiltration
α	indice de croissance de q_{max} selon une loi en puissance t
β	indice de croissance de I_{max} selon une loi en puissance t
$\gamma_{\text{SV}}, \gamma_{\text{SL}}$ et γ_{LV}	tension de surface aux interfaces solide-air, solide-liquide et liquide-air
γ	pente de l'asymptote de $\log I(q)$ en fonction de $\log q$
$\Delta\mu$	variation du potentiel chimique
ΔG	variation d'énergie libre (J)
ΔH_m	variation de l'enthalpie de mélange
ΔS_m	variation de l'entropie de mélange
$\Delta\rho$	différence de densité électronique
θ	angle de diffusion

Λ	longueur de corrélation caractéristique d'un domaine structural en diffusion statique de la lumière aux petits angles (μm)
v_a	vibration d'élongation asymétrique en infrarouge
v_s	vibration d'élongation symétrique en infrarouge
τ	turbidité
φ	fraction volumique
χ	paramètre d'interaction

Techniques/méthodes:

CLHP	chromatographie liquide haute performance
DSL	diffusion statique de la lumière aux petits angles
DSC	calorimétrie différentielle (differential scanning calorimetry)
IRTF-RTA	infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée
MALLS	diffusiomètre laser multiangle
MEB	microscopie électronique à balayage
RMN	résonance magnétique nucléaire
CES	chromatographie d'exclusion stérique
SPX	spectroscopie des photoélectrons X

Molécules/chimie :

AG	acide gras
AGL	acides gras libres
AlK α	source monochromatique d'Aluminium
ANC	azote non caséinique
ANP	azote non protéique
ATP	adénosine triphosphate
CMC	carboxyméthylcellulose
CMD	carboxyméthyl-dextrane
CMD-hydrophobe	carboxyméthyl-dextrane modifié hydrophobe
DexP	dextrane modifié hydrophobe avec des groupements phénoxy
DMSO	diméthylsulfoxyde
DMSO-d ₆	diméthylsulfoxyde deutéré
EDC	1-éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl] carbodiimide hydrochloride
HDMSO	hexadiméthylsiloxane
IAMC	chromatographie sur membrane artificielle immobilisée
MGLA	matière grasse laitière anhydre
MHA	acide hexadécanoïque
MIM	membrane à empreinte moléculaire
MIP	polymères à empreinte moléculaire
NS	non-solvant
Nt	azote total
P	polymère
PC	phosphatidylcholine
PDA	polydiacétylène
PES	polyéthersulfone
PLH	phospholipides hydratables

PLNH	phospholipides non hydratables
POPC	palmitoyloleoylphosphatidylcholine
PS-DVB	polystyrène divinylbenzène
PSS	poly-4-styrènesulfonate
PVDF	fluorure de polyvinylidène
S	solvant
SDS	sodium dodécylsulfate
SH	groupement sulfure
Si-OH	silanol
Si-O-Si	siloxane
T40 et T100	fractions de dextrane de poids moléculaires 40 000 et 100 000 g.mol ⁻¹
TAG	triacylglycérol
TBAOH	hydroxyde de tétrabutylammonium

Agences :

ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Introduction générale

Introduction générale

Qu'ont en commun les avions, les bandes velcro et la peinture autonettoyante ? Ce sont des inventions qui doivent leur existence à la biomimétique. La biomimétique est une science dont la vocation est de traduire des modèles issus de la nature en concepts techniques. Elle est fondée sur l'idée implicite que les systèmes biologiques mis en place au cours d'une évolution longue de plusieurs millions d'années ont atteint, grâce à une série de mutations et de sélection, un rare degré de perfectionnement et une adaptation optimale à leur environnement (Lettre d'information du service pour la science et la technologie de l'ambassade de France en Allemagne-*Sciences Allemagne*-Novembre 2004). L'observation de la nature pourrait donc être une source d'inspiration de premier plan pour des applications technologiques. Dans notre étude, le modèle parfait d'une membrane hautement sélective dotée d'une reconnaissance moléculaire est la membrane biologique, transporteur le plus talentueux de notre "Mère Nature". L'idée de départ de notre travail consistait à pouvoir construire une membrane sélective vis-à-vis de molécules lipidiques dans une filtration en milieu hydrophobe. Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux effectués précédemment au laboratoire concernant la partition des triglycérides à travers des membranes et supports poreux. Les travaux de El'Ama (1998) ont montré l'influence de l'hydrophobicité de la surface de filtration et la stéréochimie des triglycérides sur leur adsorption. Les paramètres qui influencent la stéréochimie sont la longueur des chaînes et l'insaturation des triglycérides. Ce phénomène fut davantage exploité par Lonchamp (2001) qui a montré que les triglycérides les plus insaturés étaient ceux qui interagissaient le plus fortement avec les supports les plus hydrophiles.

Avec ces connaissances fondamentales, l'objectif est de pouvoir construire une membrane apte à optimiser les interactions (faibles) que peuvent engager les triglycérides face à une membrane de filtration. Les techniques membranaires ont toutes leur place dans les procédés dits "verts", alternatifs au raffinage chimique des huiles à cause de leur intérêt économique et qualitatif en réponse à la demande du consommateur : pas de solvants, qualité et authenticité des huiles...Depuis les premiers essais de l'application des techniques membranaires en lipotechnie et malgré les résultats encourageants, il n'y a toujours pas d'application franche en industrie. Ceci vient, selon nous, de l'absence sur le marché de membranes adaptées aux milieux lipidiques et construites avec des matériaux compatibles et

spécifiques. L'axe de recherche à suivre est donc de produire des membranes "faites sur mesure" avec une grande sélectivité des molécules et une stabilité suffisante du matériau membranaire. Hélas, la tâche n'est pas des plus simples ! Cependant, toute contribution dans ce sens permet d'élargir les perspectives au lieu de rejeter tout simplement l'application des techniques membranaires en milieu lipidique.

Nous nous sommes basés sur la notion d'hydrophobicité comme clé de la séparation à travers la membrane. En mettant en évidence des liaisons particulières entre les triglycérides et le matériau barrière, il est possible de procéder ainsi à un fractionnement suivant des interactions hydrophiles/hydrophobes.

En partant du modèle biologique, nous avons procédé à des premiers essais avec la membrane vitelline de l'œuf, cette fine couche transparente qui entoure le jaune et le sépare du blanc. L'intérêt de cette membrane réside dans la compartimentation de deux phases de polarité extrêmement différente, tout en assurant une certaine perméabilité entre les deux. Malgré sa structure mécanique assez rigide, cette membrane ne pouvait pas être intégrée dans les modules de filtration qui ont été construits à cette fin. Mais est restée l'idée originale et "bio-inspirée" d'une compartimentation entre deux phases de polarité différente.

Pour cela, un module à quatre compartiments a été adapté pour la séparation d'un milieu mixte, comme une émulsion, à travers deux membranes commerciales, l'une à caractère hydrophile, l'autre à caractère hydrophobe. Un modèle théorique de jonction hydrophile/hydrophobe est proposé, dans lequel la séparation se fait par passage dans un seul sens des molécules compatibles avec la membrane barrière. Le résultat très encourageant de la séparation simultanée de l'huile et de l'eau à travers les compartiments hydrophobe et hydrophile, respectivement, nous a conduit à vouloir créer une échelle d'hydrophobicité entre ces deux membranes. Une troisième membrane doit être synthétisée afin d'obtenir un fractionnement plus fin de l'huile.

Pour cela, nous avons opté pour une modification chimique des membranes commerciales existantes sans obtenir un résultat suffisamment convaincant. Nous avons donc finalement choisi la synthèse chimique de nos propres membranes polymériques tout en intégrant des analogues d'acides gras à longue chaîne (époxydodécane). Le choix de ce composé est justifié par la compatibilité et l'interaction visées entre les chaînes aliphatiques de la membrane et les composants majeurs des huiles, que sont les triglycérides. La synthèse des membranes par

séparation de phases nous a permis d'appréhender les différents paramètres contrôlant la morphologie et la structure des membranes et, par là même, leur performance.

Une synthèse bibliographique précède l'exposé des travaux. Elle comporte quatre parties. Une première partie résume quelques notions indispensables sur les membranes. Une deuxième partie, constituant le point de départ de notre travail de recherche, est consacrée aux différentes méthodes de synthèse de membranes biomimétiques trouvées dans la littérature. Les applications de ces méthodes restent encore non exploitées dans le domaine de la filtration en milieu lipidique. Des approches de modification chimique des surfaces membranaires sont aussi incluses dans cette partie. Les méthodes de modification hydrophobe de matériaux barrière initialement hydrophiles comme la silice, le dextrane et la cellulose sont exposées.

La silice est introduite comme matériau apte à des modifications chimiques suite aux deux thèses précédemment citées. Le travail de thèse de El'Ama en 1998 au LPGA, a notamment montré l'influence d'un support hydrophobe greffé C18 et différents oxydes métalliques sur la partition des triglycérides de la matière grasse laitière anhydre (MGLA). Par la suite, la thèse de Lonchamp en 2001 introduit une modification chimique afin d'accentuer le caractère hydrophile de la silice ou, au contraire, de greffer des fonctions méthyles afin de la rendre plus hydrophobe. Une adsorption des différents triglycérides sur ces deux supports a ensuite été effectuée, lors de ces travaux antérieurs.

Le dextrane modifié de façon hydrophobe a été utilisé dans nos essais de modification des membranes commerciales. Enfin les méthodes retrouvées dans la littérature pour la modification hydrophobe des éthers de cellulose sont exposées puisqu'elles nous ont servi lors de la préparation des membranes synthétisées au laboratoire.

Les mécanismes de séparation de phases lors de la formation des membranes font l'objet de la troisième partie. Enfin, une dernière partie est consacrée à une revue des applications des techniques membranaires en milieu lipidique trouvées dans la littérature. Cette section se termine par l'exposé de deux mécanismes originaux déjà proposés par l'équipe du laboratoire suite aux travaux antérieurs. Nous développons dans ce travail un troisième mécanisme, basé sur le modèle théorique d'une jonction hydrophile/hydrophobe, appuyé par des résultats expérimentaux.

Les grands principes des techniques expérimentales utilisées et le mode de préparation des membranes sont détaillés dans la partie "Matériels et méthodes".

Les résultats reprennent les tests effectués dans un module de fractionnement à quatre compartiments et la théorie de la jonction hydrophile/hydrophobe dont ils sont issus. Cette piste ouvre beaucoup de perspectives quant à l'obtention de fractions différentes dans une même expérience, en plaçant les membranes appropriées aux séparations désirées.

Les membranes de base en acétate de cellulose élaborées au laboratoire sont étudiées par diffusion statique de la lumière aux petits angles ce qui a permis d'élucider le mécanisme par lequel la séparation de phases avait lieu. Ces membranes ont été ensuite modifiées par incorporation de méthylcellulose alkylée avec les chaînes aliphatiques de l'époxydodécane. La modification de la surface des membranes a été étudiée principalement à l'aide de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) et par spectroscopie des photoélectrons X (SPX).

Une conclusion générale permet d'ouvrir sur les perspectives de ce travail afin d'adapter la modification des membranes aux filtrations sélectives souhaitées. Nous dégagerons ainsi les différents paramètres qui pourront être modifiés d'une part en poursuivant la piste actuellement menée, puis d'autre part en explorant plus largement d'autres approches qui peuvent s'en inspirer.

Cette étude a donné lieu aux publications et communications suivantes :

Publications :

R. Barbar, A. Durand, J.J. Ehrhardt, J. Fanni, M. Parmentier, Physicochemical characterization of a modified cellulosic membrane for oil-in-water emulsion disruption , *soumise au Journal of Membrane Science*.

M. Parmentier, S. Guillemin, **R. Barbar**, M. Linder, J. Fanni, 2005, Les membranes en lipotransformation : bilan, résultats, perspectives, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 12 : 407-413.

M. Parmentier, S. Guillemin, **R. Barbar**, M. Linder, J. Fanni, 2004, De nouveaux procédés d'extraction des huiles pour des produits finis de haute qualité, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 11 : 377-380.

Communications orales avec actes:

R. Barbar, J. Fanni, M. Parmentier, A. Durand, Synthèse de nouveaux matériaux membranaires pour la séparation d'émulsions huile/eau : Caractérisation de la surface par IRTF-RTA, SPX et mesure de l'angle de contact, CSM5 : Cinquième conférence internationale sur la science des matériaux, 17-19 Mai 2006, Beyrouth-Liban.

M. Parmentier, **R. Barbar**, M. Linder, J. Fanni, New trends in oil extraction and fractionation processes, EFFOST Congress- Processing developments for liquids, 3-4 Avril 2006, Allemagne.

R. Barbar, J. Fanni, M. Parmentier et M. Linder, Séparation membranaire de phases hydrophiles/hydrophobes, Séminaire de l'Ecole Doctorale RP2E, Vandoeuvre-lès-Nancy, 13 Janvier 2005.

Actes du séminaire 2005 de l'Ecole Doctorale RP2E. ISBN 2-9518564-3-1.

R. Barbar, J. Fanni, M. Parmentier, M. Linder, Separation of oil-in-water emulsion by membrane, 26th ISF World Congress, Modern Aspects of Fats and Oils--A Fascinating Source of Knowledge, 25-28 Septembre 2005, Prague, République Tchèque.

R. Barbar, J. Fanni, A. Durand, M. Parmentier, M. Linder, Membrane separation of an oil-in-water emulsion, SFC Eurochem, 28 Août-1 Septembre 2005, Nancy, France, *Communication orale et par affiche*.

R.Barbar, J.Fanni, M. Parmentier, M. Linder, Formation of cellulose acetate membranes by immersion precipitation process: Membrane structure in relation with phase separation mechanisms, Euro Fed Lipid Congress, 01-04 Octobre 2006, Madrid-Espagne, *Communication par affiche*.

Partie 1

Revue bibliographique

I. Notions générales sur les techniques membranaires

I.1. Développement historique des procédés membranaires

Les rouleaux anciens de papyrus suggèrent que les égyptiens utilisaient il y a quelques siècles des sortes de filtres en céramique pour la clarification du vin (Gelman, 1965). Ces filtres en céramique peuvent être considérés comme les premières membranes dans le domaine alimentaire. On peut retracer des études systématiques autour du "phénomène membranaire" vers le 19^{ème} siècle et début du 20^{ème} siècle. Les membranes n'avaient alors pas d'applications industrielles ni commerciales, mais étaient utilisées comme outils de laboratoire pour développer des théories en physique et en chimie. Par exemple, les mesures de la pression osmotique en solution faites à l'aide de membranes par Traube et Pfeffer ont été utilisées par Van't Hoff en 1887 pour développer une loi limite afin d'expliquer le comportement des solutions diluées idéales. Ce travail a conduit à l'équation de Van't Hoff. A la même période, le concept d'une membrane semi-perméable parfaitement sélective a été utilisé par Maxwell et d'autres pour développer la théorie cinétique des gaz (Baker, 2004).

Les premières expériences ont été réalisées avec divers diaphragmes d'animaux. Plus tard, les membranes de collodion (nitrocellulose) les ont remplacés car on pouvait les fabriquer de façon plus reproductible. Bechhold (1907) élaborait une technique pour préparer des membranes en nitrocellulose de taille de pores déterminée. Ces travaux ont été développés et ont conduit au début des années 1930 à la commercialisation des membranes microporeuses en collodion. Durant les 20 années suivantes, la technologie de microfiltration membranaire a été élargie à d'autres polymères comme l'acétate de cellulose. La première application significative des membranes fut le test de potabilité de l'eau à la fin de la deuxième guerre mondiale.

En 1960, les éléments de la science moderne des membranes ont été développés, mais ces membranes étaient utilisées uniquement dans quelques laboratoires et pour de petites applications industrielles spécialisées. Les procédés membranaires souffraient de quatre problèmes majeurs : non fiables, trop lents, faible sélectivité, trop chers. Depuis les trente dernières années, des solutions à chacun de ces problèmes ont été développées pour permettre à ces procédés d'avoir leur place en grande industrie (Baker, 2004).

Le transfert de la séparation par membrane de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle se fit grâce à la découverte au début de 1960 du processus Loeb-Sourirajan (Loeb et

Sourirajan, 1963) pour la fabrication de membranes d'osmose inverse, sans défaut, à flux élevé et anisotropes. Ces membranes sont formées d'une surface fine sélective reposant sur un support microporeux plus perméable assurant la stabilité mécanique.

Parallèlement à ces applications industrielles avait lieu le développement des procédés membranaires dans le secteur médical notamment avec le foie artificiel en 1945 (Kolf et Berk, 1944). Au bout de 20 ans, cette technologie a pu être utilisée à grande échelle et les développements furent achevés vers le début des années 1960.

Les procédés membranaires ont aussi trouvé des applications dans l'industrie nucléaire, dans le secteur très pointu de la séparation isotopique. Par un transfert inter-secteur de technologie réalisé dans les années 1960 à 1980, leur utilisation a été testée avec succès dans d'autres secteurs industriels (Parmentier *et al.*, 2003). En 1980, les procédés de microfiltration, d'ultrafiltration, d'osmose inverse et d'électrodialyse sont confirmés. Le développement principal en 1980 est la naissance des procédés industriels de séparation membranaire des gaz et la commercialisation des systèmes de pervaporation pour la déshydratation de l'alcool. C'est surtout dans l'industrie alimentaire que l'application des procédés membranaires s'est révélée l'une des plus fructueuses. Vient au premier rang l'industrie laitière où les opérations de filtration tangentielle sont intégrées tout au long de la chaîne technologique de traitement et de transformation du lait et du lactosérum, suivie de l'industrie des boissons puis de la sucrerie (Tableau 1).

Ces principales applications se déroulent en milieux aqueux. Le problème, en ce qui concerne les essais réalisés sur les milieux lipidiques, réside dans l'utilisation de membranes existant sur le marché, qui sont pour la plupart destinées aux filtrations en milieux aqueux. Il n'y a pas aujourd'hui d'offre spécifique de matériaux membranaires adaptés aux séparations et fractionnements en milieux lipidiques. Une synthèse plus détaillée des essais de filtration en milieux hydrophobes sera donnée à la fin du premier chapitre.

Tableau 1 : Principales applications industrielles des techniques membranaires dans le secteur de l'agro-alimentaire. MF : microfiltration, UF : ultrafiltration, NF : nanofiltration, OI : osmose inverse (source ADEME).

			Procédé			
Secteur	Produit	But de la séparation	MF	UF	NF	OI
Agro-alimentaire						
Lait et dérivés	Lactosérum	extraction		X	X	
		extraction		X		
		concentration				X
	Lait	extraction		X		
		stabilisation	X			
		concentration				X
Saumure	recyclage	X				
Boissons	Sans alcool	production				X
	Eau	recyclage		X		
	Jus de fruits	clarification	X			
		concentration				X
Boisson alcoolisée	Moût de raisin	production				X
	Eaux de vie	production				X
	Bière	clarification	X			
	Vin	clarification	X			
		stabilisation	X			
Sucrierie	Impuretés	extraction			X	
Vinaigre		clarification	X			
Alimentation animale	Plasma	extraction	X	X		
Produits spéciaux	Amidon	clarification		X		
	Gélifiant	extraction		X		

I.2. Matériaux et structure des membranes de filtration

I.2.1. Nature de la membrane

Les matériaux qui constituent les membranes sont très nombreux. Ils peuvent être classés en 3 groupes (Parmentier *et al.*, 2003) :

- Polymères naturels modifiés :

Dits de première génération, ils sont généralement des dérivés de la cellulose (acétate de cellulose, acétobutyrate de cellulose, cellulose régénérée...). Ils ont comme inconvénients majeurs leur faible résistance thermique (température maximale d'utilisation voisine de 50°C), chimique (plage de pH limitée, faible tenue aux agents oxydants) et biologique (contamination par des micro-organismes).

- Polymères synthétiques :

Dits de deuxième génération, ils sont fabriqués à partir de polymères de synthèse (polyamide, polybenzimidazole, polysulfone, polyfurane, acétate de polyvinyle, chlorure de polyvinyle). Ces membranes organiques résistent mieux aux températures élevées (70-80°C) et ont une plus grande plage d'utilisation de pH (2 à 12) mais elles résistent mal aux désinfectants chlorés.

- Membranes minérales :

Constituant les membranes dites de troisième génération, elles sont à base de polyélectrolytes complexes, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite, de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé.

I.2.2. Structure des membranes de filtration

Les membranes peuvent être classées en membranes symétriques ou asymétriques. La différence entre les deux réside dans la présence d'un gradient de taille des pores dans le cas des membranes asymétriques. Dans ce cas, les pores de la couche externe ont une taille différente de celle de la couche sous-jacente. Il est possible que la couche externe soit non-

poreuse ou faite à partir d'un autre matériau ; dans ce dernier cas, on parle de membrane composite (Figure 1).

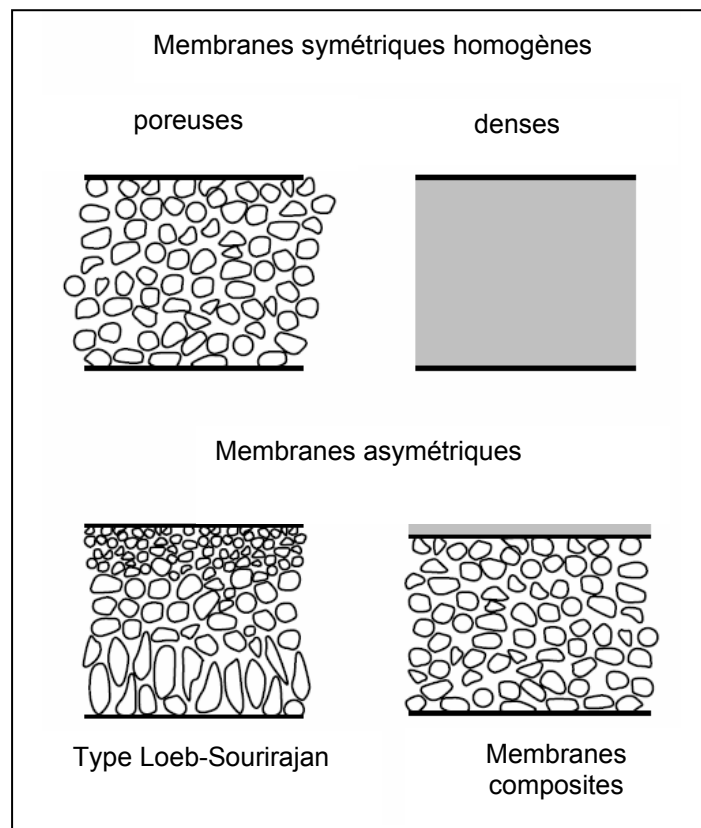


Figure 1 : Représentation schématique des différents types de membranes en fonction de leur structure (d'après Baker, 2004).

Il faut noter l'importance du choix du polymère constituant la membrane en fonction de la structure de cette dernière. Dans le cas des membranes poreuses, la sélectivité est déterminée par les dimensions des pores et le matériau a uniquement un effet lors des phénomènes d'adsorption et de stabilité chimique durant le nettoyage. Par contre, dans le cas des membranes non poreuses, la performance (sélectivité et perméabilité) est déterminée par les propriétés intrinsèques du matériau (Mulder, 1991).

Parmi ces propriétés figure la stabilité thermique. Plus la température de transition vitreuse du polymère est élevée, plus il est rigide et possède une plus grande résistance aux solvants.

Les paramètres qui accroissent la rigidité du polymère sont :

- une faible flexibilité de la chaîne principale,
- un poids moléculaire élevé,
- une cristallinité élevée.

I.3. Classification des différentes techniques membranaires

Par définition, une membrane est une barrière sélective de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur. Elle permet donc sous l'effet d'une force de transfert, le passage ou la rétention de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration ou de potentiel électrique. Dans le cas où la force motrice est un gradient de pression, on distingue quatre grands procédés membranaires : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. La figure 2 distingue la taille et le type des espèces que ces quatre procédés peuvent séparer.

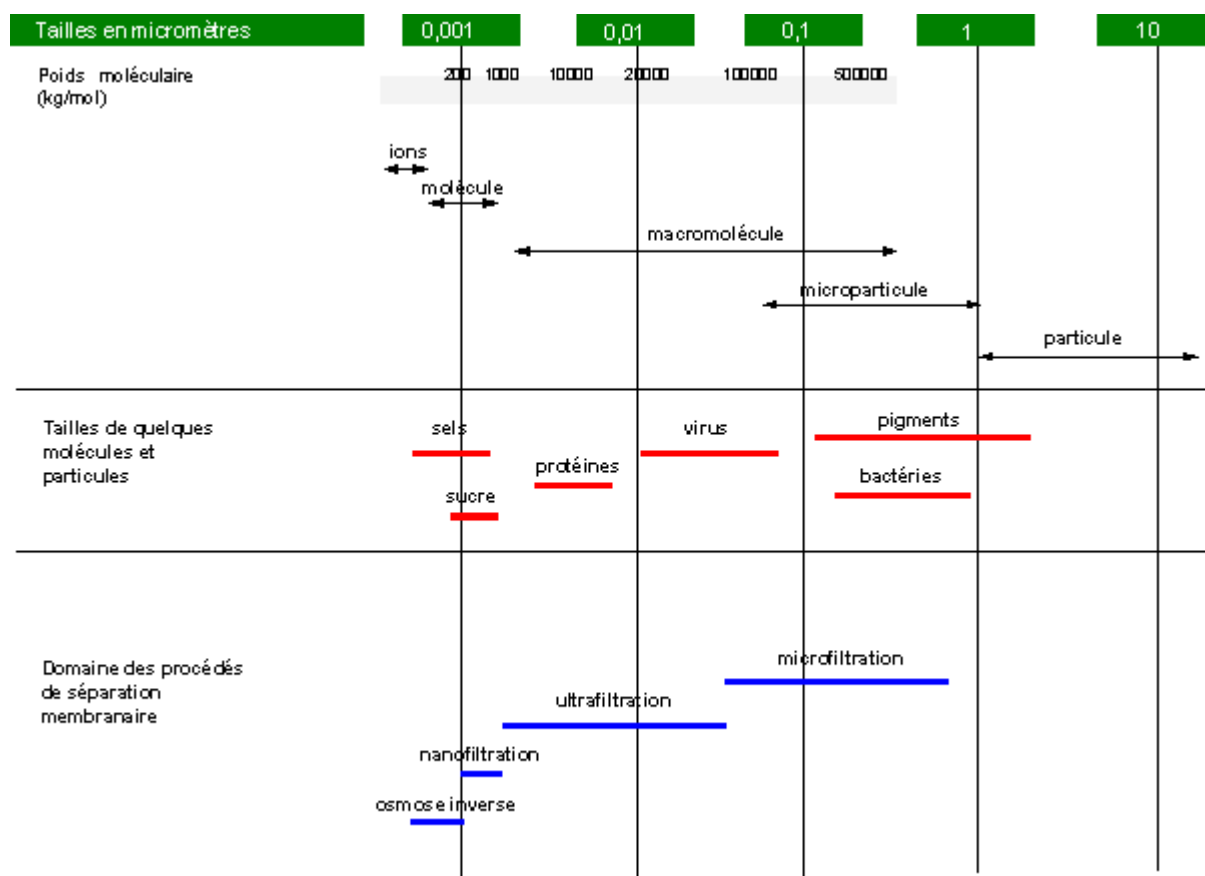


Figure 2 : Domaines de séparation des techniques membranaires à gradient de pression (source ADEME).

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux : le procédé est réalisé à température ambiante, le fractionnement peut se faire sans changement de phase, le procédé est physique sans ajout de tiers corps et il est peu consommateur d'énergie par rapport à un procédé concurrent. La consommation d'énergie est estimée de 1 à

quelques dizaines de kWh/m³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés, contre 100 à 900 kWh/m³ de produit traité pour un évaporateur (Figure 3). Il reste cependant des inconvénients à surmonter, surtout dans les applications à grande échelle, comme le colmatage et la durée de vie limitée des membranes.

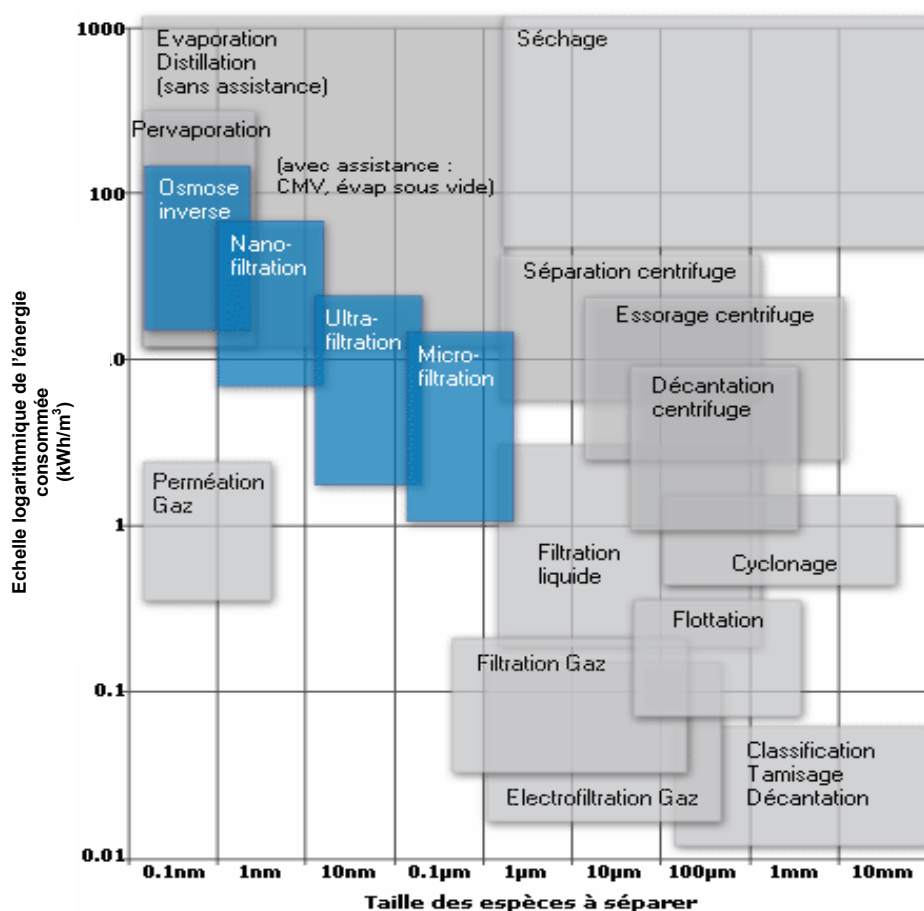


Figure 3 : Consommation d'énergie relative des procédés de séparation.
(source ADEME)

II. Les différentes méthodes de synthèse et de modification des membranes

II.1. Approches de la synthèse de membranes biomimétiques

II.1.1. La membrane biologique

La membrane biologique entoure toute cellule vivante et la protège de son environnement. Les fonctions principales de la membrane peuvent se résumer en trois points :

- Organisation : donner les arrangements spatiaux les plus favorables énergétiquement aux composants cellulaires,

- Interaction : contrôler (passivement) ou diriger sélectivement (activement) les échanges moléculaires et particulaires entre le cytoplasme et l'environnement cellulaire,
- Information : permettre la reconnaissance cellulaire spécifique et transmettre des informations de l'environnement cellulaire vers l'intérieur de la cellule.

La composition de la membrane cellulaire est approximativement la suivante: **lipides**, notamment phospholipides (30 à 40%) (Figure 4) et cholestérol (15%), **protéines** (50%) et moins de 10% de **composés glucosidiques** (Fendler, 1987).

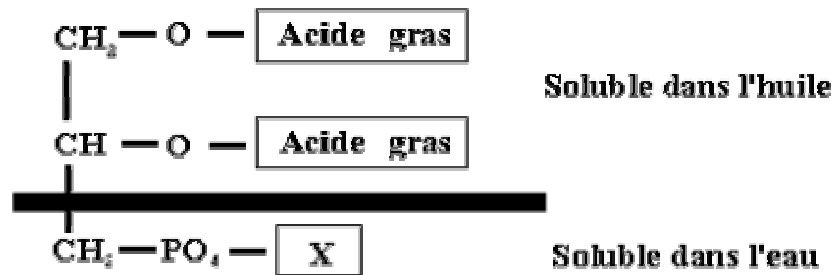


Figure 4 : Représentation générale de la structure chimique d'un phospholipide.

X= choline, éthanolamine, sérine, inositol, sphingosine, etc...

L'organisation de ces trois composants dans la membrane est bien décrite par le modèle de la "mosaïque fluide" (Singer et Nicolson, 1972) (Figure 5).

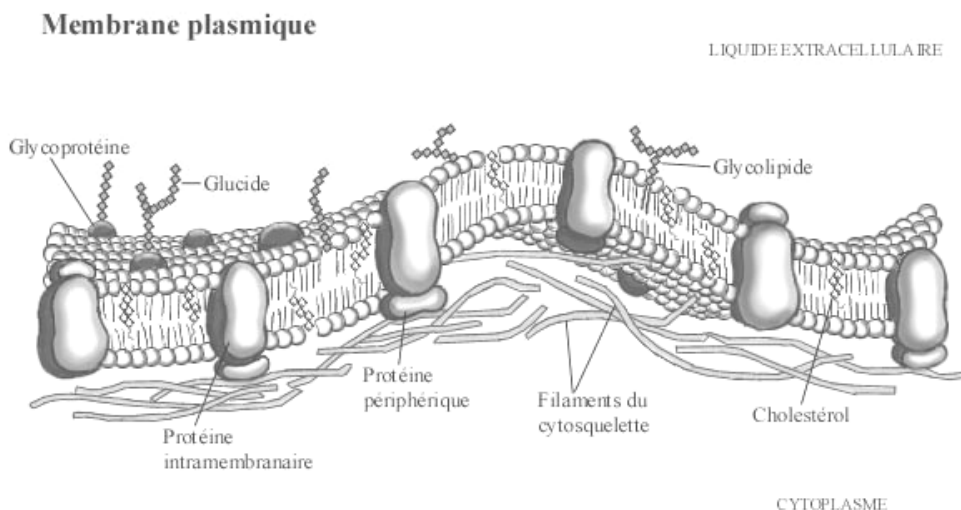


Figure 5 : Modèle de la mosaïque fluide d'une membrane plasmique.

(lien internet : <http://www.coll-outao.qc.ca/bio/Imagebiologie/Image%20cellule.html>)

Ce modèle considère que la membrane est constituée par une bicouche continue de phospholipides agencés en tête-bêche, dont les surfaces externe et interne sont hydrophiles, et dont l'intérieur est de nature hydrophobe. La fluidité des bicouches lipidiques exige que les queues hydrophobes soient capables de glisser les unes sur les autres. Les échanges moléculaires entre les deux couches en tête-bêche par un mécanisme dit de "flip-flop" sont rares, mais les mouvements moléculaires sont fréquents au sein d'une même couche par diffusion latérale. Cette fluidité dépend de la température (Fendler, 1987): en dessous de la température de transition, les chaînes hydrophobes se figent, ce qui est incompatible avec les fonctions que doit assurer la membrane. L'insertion de molécules de cholestérol entre les chaînes hydrophobes des molécules de phospholipides permet alors d'adapter cette température de transition aux besoins cellulaires. De nombreuses protéines sont incorporées dans l'épaisseur de la membrane phospholipidique et se divisent en deux catégories (Fyfe *et al.*, 2001 ; Boxer, 2000):

- les protéines extrinsèques, liées électrostatiquement à la membrane et facilement dissociables par des changements de pH ou de force ionique du milieu environnant,
- les protéines intrinsèques, faisant partie intégrante de la membrane et insérées de façon à avoir leurs parties hydrophobes entourées par les parties hydrocarbonées des lipides.

Les transports à travers les membranes biologiques obéissent aux lois thermodynamiques (Weisiger, 1996).

Le transport passif correspond au passage d'un soluté à travers la membrane de façon spontanée dans le sens du gradient de potentiel chimique ou électrochimique ($\Delta G < 0$). Ce transport peut se faire à travers les composants lipidiques ou par l'intermédiaire de protéines membranaires.

- si le transfert a lieu à travers la bicouche lipidique, on parle de diffusion passive.
- si le transfert a lieu par l'intermédiaire d'une protéine, on parlera de diffusion facilitée.

Dans ce dernier cas, une protéine nommée "transporteur", interagit d'un côté de la membrane avec la molécule transportée, appelée ligand. Ainsi, le ligand traverse la membrane en empruntant un canal membranaire créé par la forme tridimensionnelle du transporteur.

Le transport actif correspond au passage d'un soluté à travers la membrane contre son gradient de potentiel chimique ou électrochimique ($\Delta G > 0$). Ce transport actif est réalisé par une protéine transmembranaire appelée pompe membranaire et la source d'énergie utilisée est généralement l'adénosine triphosphate (ATP).

Une recherche interdisciplinaire impliquant la biologie, la biophysique, la chimie des polymères et des colloïdes doit permettre d'avoir une vue précise des transports membranaires au niveau moléculaire (Fendler, 1987). Ce qu'on peut appeler la "chimie de la biomimétique membranaire" doit rechercher les ponts entre les membranes biologiques et les membranes polymériques. Suite au processus révolutionnaire de Loeb et Sourirajan qui a permis d'obtenir des membranes asymétriques avec des flux élevés et des applications industrielles importantes, le besoin d'études fondamentales entre les structures moléculaires des membranes et leur perméabilité a diminué. Durant un certain nombre d'années, le développement des membranes par les chimistes s'est fait par l'approche de "l'essai-erreur", ce qui a enfermé ce secteur dans un cercle de redécouvertes répétées dans le domaine des membranes polymériques et l'a éloigné des biologistes et des chimistes des colloïdes. Une collaboration interdisciplinaire a permis par la suite de produire de nouvelles générations de "membranes modèles" destinées à diverses applications dans plusieurs domaines. Ces modèles membranaires biomimétiques sont basés sur l'organisation spontanée des molécules de lipides amphiphiles en contact avec un milieu aqueux. Les systèmes modèles les plus fréquents sont les monocouches, les vésicules ou liposomes et les bicouches de lipides membranaires.

II.1.2. Les monocouches et multicouches

Les monocouches sont formées en étalant des lipides naturels ou tensioactifs synthétiques, dissous dans un solvant volatil, sur de l'eau au sein d'une balance de Langmuir (Langmuir, 1917) et sont appelés films de Langmuir. Après évaporation du solvant, les molécules lipidiques sont placées à l'interface air-eau (Figure 6). Les molécules amphiphiles vont s'orienter naturellement afin d'avoir leurs têtes hydrophiles immergées dans l'eau et leurs chaînes hydrocarbonées hydrophobes vers l'extérieur. Si les chaînes hydrocarbonées sont longues, des monocouches condensées se forment, alors que des chaînes plus courtes forment des films liquides expansés (Chapman, 1993).

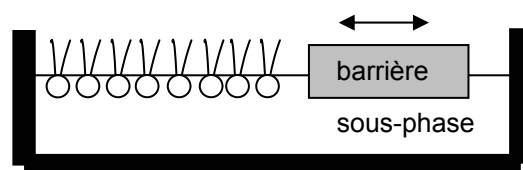


Figure 6 : Illustration d'une monocouche à l'interface air-eau.

La monocouche peut être comprimée en bougeant la barrière vers la gauche.

Des techniques ont été développées pour transférer les monocouches sur un support solide et construire des assemblages en multicouches organisées (Blodgett, 1935).

Une première monocouche formée sur de l'eau peut être transférée sur un support solide par simple remontée du support. Le film formé aura alors les chaînes hydrocarbonées vers l'extérieur. La surface formée est donc hydrophobe. Des monocouches successives peuvent être déposées par immersions successives du film de départ dans la cuve. Les films formés ont une surface hydrophile ou hydrophobe, suivant la direction avec laquelle le support bouge sur la surface.

Suivant les molécules formant la monocouche et le mode de déposition, on distingue trois structures de multicouches (Figure 7) :

- Les multicouches type X : formées par des attachements séquentiels hydrophobes de monocouches sur le support uniquement à sa descente dans la sous-phase.
- Les multicouches type Y : formées par immersion puis remontée du support à travers la monocouche flottante. Ce mode correspond à des arrangements tête-tête et chaîne-chaîne des molécules.
- Les multicouches type Z : résultent des attachements hydrophiles séquentiels des monocouches sur le support uniquement à sa remontée.

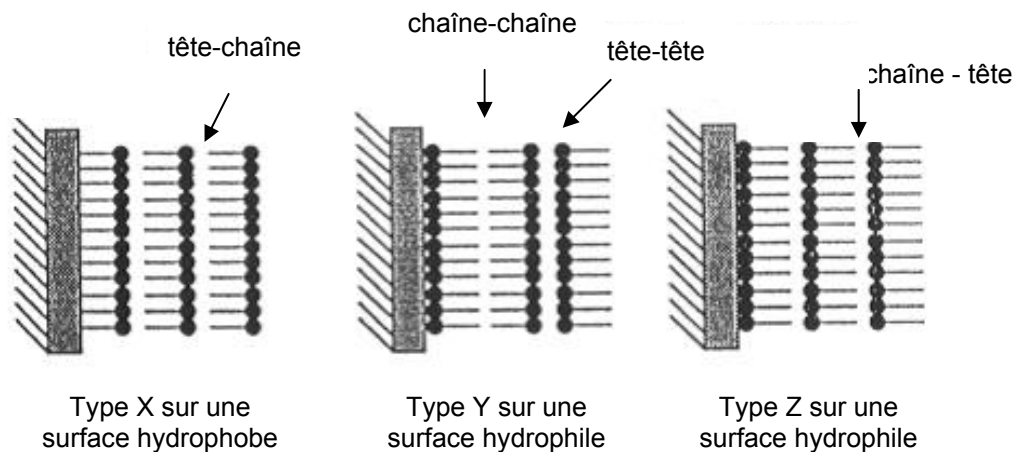


Figure 7 : Représentation des trois types de transfert multicouches X,Y et Z de Langmuir-Blodgett .

Dans le cas où le support ne présente pas d'hystérésis en contact avec l'eau et après que l'équilibre d'adsorption soit atteint, on peut appliquer l'équation de Young :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta$$

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont les tensions de surface aux interfaces solide-air, solide-liquide et liquide-air respectivement et θ , l'angle de contact entre la tangente à la goutte de liquide et le support (Yaminski *et al.*, 1997) (Figure 8).

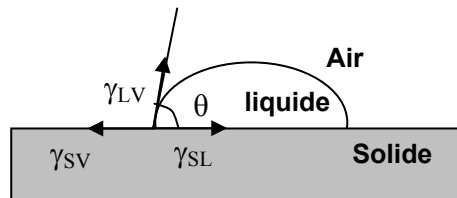


Figure 8 : Bilan de forces au niveau du point triple d'une goutte d'eau posée sur une surface.

La monocouche formée à l'interface air-eau représente uniquement la moitié de la bicouche naturelle biologique, mais permet en variant la densité des molécules, de changer la surface disponible par molécule et donne ainsi une idée sur leur orientation. Par contre, ces systèmes ne donnent pas d'informations sur la conductance de la membrane, comme le font les bicouches lipidiques, ou sur la perméabilité membranaire, comme avec les liposomes. Les assemblages biomimétiques basés sur les monocouches ne permettent pas de former des structures moléculaires tridimensionnelles et il est difficile d'augmenter l'efficacité de construction des assemblages moléculaires (Ogawa *et al.*, 1991).

En opposition avec l'idée longtemps admise que seules les molécules amphiphiles peuvent former des films de Langmuir stables, Tabe *et al.* (2002) ont montré que même les huiles hydrophobes peuvent être étalées de façon réversible en films de Langmuir condensés liquides si le matériel est, dans la masse, dans ou proche de la phase cristal-liquide. La stabilité des monocouches est dans ce cas d'origine entropique plutôt qu'énergétique. Les liquides hydrophobes ne s'étalent pas spontanément sur l'eau, car l'énergie de cohésion de ces substances hydrophobes, due aux forces de dispersion, est supérieure à celle de l'eau, hormis pour les alcanes à courte chaîne, allant jusqu'à l'octane. En effet, ces molécules possèdent une pression de vapeur et un potentiel chimique élevés qui permettent leur adsorption sur l'eau.

II.1.3. Les vésicules lipidiques ou liposomes

En suspension dans l'eau, les phospholipides forment spontanément des micelles, vésicules fermées composées d'une double couche, très proche des membranes naturelles.

L'ensemble des molécules est lié par des liaisons faibles non covalentes, comme les forces par les segments hydrophobes (Segré *et al.*, 2001). Dans le cas où les molécules constituant ces structures sont des phospholipides, le terme "liposome" est employé à la différence du terme "vésicule" dans le cas plus général d'autres molécules amphiphiles (Okada *et al.*, 1998).

Les vésicules sont des mésophases smectiques de tensioactifs contenant de l'eau entre leurs bicouches (Fendler, 1987). Préparées à partir de la sonication de surface, ce sont des agrégats sphériques d'une bicouche unique avec des tailles de 40 à 1000 nm. Ce sont des structures dynamiques qui subissent des transitions de phases et qui sont osmotiquement actives. Les mouvements moléculaires des molécules individuelles dans les vésicules incluent la rotation, la diffusion latérale et le transfert à partir d'une interface de bicouche vers l'autre (flip flop). Ces vésicules sont capables d'organiser un grand nombre de molécules compartimentées: les molécules hydrophobes peuvent être distribuées parmi les bicouches hydrocarbonées des vésicules, et les molécules polaires peuvent bouger librement dans de petits domaines de rétention de l'eau. Pour augmenter la stabilité et la perméabilité, des vésicules de surface polymérisées ont été mises au point par fonctionnalisation avec des groupements vinyle, méthacrylate, diacétylène, styrène au niveau des chaînes hydrocarbonées ou des têtes polaires.

Les coefficients de partition à travers les liposomes sont fréquemment utilisés pour l'étude et la modélisation des interactions soluté-membrane à travers la membrane physiologique (Taillardat-Bertschinger *et al.*, 2003), mais leur développement à grande échelle comme modèle *in-vitro* pour prédire les interactions médicament-membrane reste limité.

Une autre application récente et assez originale est la construction de biodétecteurs colorimétriques à partir de vésicules polymérisées mixtes de lipides et de polydiacétylène (PDA) (Figure 9). Ces vésicules montrent une transition colorimétrique irréversible (du bleu vers le rouge) induite thermiquement, mécaniquement ou chimiquement (Scrimin et Tecilla, 1999 ; Chapman, 1993 ; Jelinek et Kolusheva, 2001 ; Kolusheva *et al.*, 2000a, 2000b, 2001 ; Okada *et al.*, 1998). Cette transition colorimétrique est expliquée par une transition structurale et conformationnelle du squelette conjugué double liaison - triple liaison du polymère polydiacétylène. Cette transition structurale est associée à des perturbations dans les chaînes latérales pendantes du PDA, suite aux interactions moléculaires à l'interface. Ces systèmes trouvent leurs applications directes dans l'analyse des interactions de la membrane avec des enzymes lipophiles, des peptides ou des ions, mimant ainsi une des propriétés clé de la membrane biologique, la reconnaissance moléculaire.

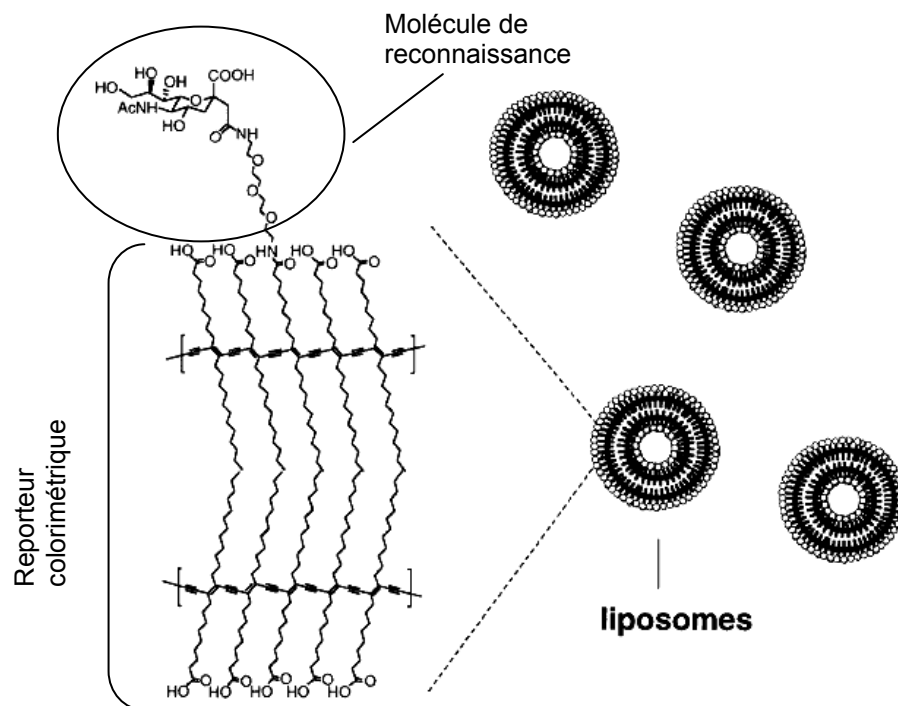


Figure 9 : Structure schématique des vésicules-PDA modifiées avec une molécule ligand, l'acide sialique dans ce cas, capable de se lier au virus d'influenza (Okada *et al.*, 1998).

D'autres auteurs ont étudié l'interaction et le transport d'un acide gras essentiel, l'acide linoléique dans les biomembranes modèles constituées de vésicules uni ou multi-lamellaires de dimyristoylphosphatidylcholine (Castelli *et al.*, 2003). Dans le domaine de la nutrition humaine, ces mêmes vésicules ont permis de mimer le transport des composés phénoliques, ou biophénols, qui sont des substances naturelles des huiles d'olive vierges présentant des propriétés antioxydantes importantes (Castelli *et al.*, 2001). Les résultats montrent des processus cinétiques tels que la dissolution des molécules dans le milieu aqueux, le transfert et l'absorption potentielle à travers la membrane biologique, évalués par des mesures *in vitro*.

II.1.4. Les membranes bicouches lipidiques et les mécanismes de leur fixation sur un support

Entre deux compartiments contenant des phospholipides en suspension dans l'eau et séparés par un orifice, il se forme spontanément une double couche lipidique à l'interface (d'une épaisseur de 5 nm environ). La fixation des bicouches lipidiques sur un support solide fut développée au départ pour les études de reconnaissance intercellulaire (Groves et Boxer,

2002 ; Sackmann, 1996). Il existe 3 méthodes principales pour fixer les bicouches sur un support :

- le transfert par la méthode de Langmuir-Blodgett
- la fusion des vésicules
- la liaison par des groupements espaceurs

Dans les 2 premières méthodes, les interactions entre les membranes et le support incluent les forces électrostatiques et d'hydratation ainsi que les contributions attractives des forces de Van der Waals (Groves et Boxer, 2002 ; Nagano *et al.*, 2001). Un minimum énergétique piège fortement la membrane proche de la surface. Eventuellement, une liaison covalente permet de fixer la membrane par l'intermédiaire de groupements espaceurs fonctionnalisés. Typiquement, les bicouches sont séparées du support par un mince film d'eau (10Å environ) et conservent la plupart des propriétés des membranes, notamment la fluidité (Boxer, 2000).

II.1.4.1. Le transfert par la méthode de Langmuir-Blodgett

Dans la méthode de Langmuir-Blodgett, une couche de chaînes hydrocarbonées est déposée sur un substrat puis exposée à une solution de vésicules de lipides unilamellaires (Mennicke et Salditt, 2002).

II.1.4.2. La fusion des vésicules

Kasemo (1998) a utilisé la microbalance à cristal de quartz pour suivre le changement en masse et la dissipation d'énergie associés aux structures en surface du support. Ces mesures ont montré que de petites vésicules unilamellaires (25-100 nm de diamètre) s'adsorbent initialement à la surface. Pour de faibles recouvrements de surface, les vésicules restent stables tandis qu'elles subissent une rupture lors de forts recouvrements en fusionnant pour former une membrane sur support.

Une surface hydrophobe entraîne la dissociation de la vésicule en monocouche lipidique alors que les surfaces hydrophiles peuvent former des membranes bicouches ou laissent les vésicules intactes mais liées à la surface (Kasemo, 1998 ; Sackmann, 1996 ; Naumann *et al.*, 1999). De plus, au-dessus de la température de fusion des phospholipides, les vésicules sont prédisposées à la déformation, exposant leur cœur hydrophobe et augmentant ainsi la probabilité de fusion en contact avec une surface hydrophobe (Raudino *et al.*, 1990). La figure 10 illustre la rupture puis la fusion des vésicules pour former les membranes sur le

support. La méthode de fusion des vésicules est préférée à celle de Langmuir-Blodgett, car elle peut être appliquée sur des supports non plans (Winger *et al.*, 1999).

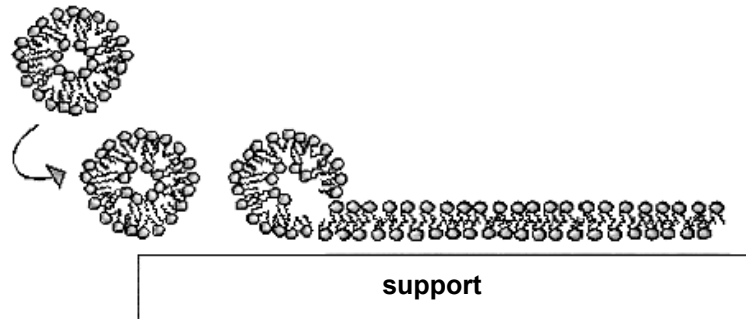


Figure 10 : Schéma illustrant la rupture puis la fusion des vésicules pour former des bicouches sur un support.

II.1.4.3. La liaison par des groupements espaceurs

Des protéines peuvent être intégrées dans la bicouche formée à partir des vésicules, mais uniquement s'il y a un groupement espaceur entre la couche lipidique et le support (Bunjés *et al.*, 1997 ; Boxer, 2000). Ces espaces peuvent être comblés électrostatiquement par des couches d'eau ou de polymères, ou de façon covalente par des groupements fonctionnalisés (Sackmann, 1996).

Le rôle de ce groupement est de fournir une couche aqueuse permettant d'accepter les domaines polaires de la protéine et le transport d'un côté de la phase lipidique vers l'autre assurant ainsi les propriétés structurales et dynamiques des membranes. De plus, des avantages d'ordre pratique sont notés comme la production de surfaces biocompatibles en transplants, des matrices non dénaturantes pour l'immobilisation des protéines dans les essais immunologiques et des couches résistantes électriquement pour des biocapteurs (Rädler et Sackmann, 1997).

Un schéma illustrant la couche d'eau ou de polymère est montré dans la figure 11. Une polymérisation *in-situ* des phospholipides permet d'avoir une membrane plus stable (Marra *et al.*, 1997 ; Regen et Kirszentejn, 1983) mais moins fluide. Il est souhaitable d'introduire une chaîne hydrophile entre le groupement polymérisable et la partie amphiphile du lipide, afin de conserver les mouvements des chaînes latérales lipidiques (Elbert *et al.*, 1985).

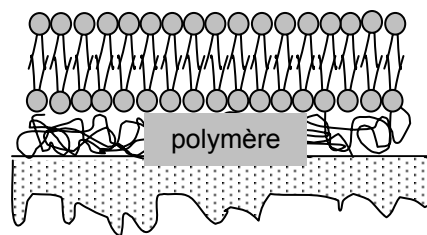


Figure 11 : La séparation bicouche-support par une couche de polymère.

Les groupements fonctionnalisés les plus fréquemment utilisés appartiennent à la famille des alcanes thiols. Quand les vésicules de phospholipides en milieu aqueux entrent en contact avec la surface rendue hydrophobe d'un métal avec les alcanes thiols, les molécules lipidiques s'assemblent spontanément en une seconde couche (Plant, 1999). Cette disposition spontanée est dirigée par des effets hydrophobes, car l'addition des phospholipides diminue l'énergie libre à l'interface alcane thiol/eau (Peng *et al.*, 2002). La présence du métal comme support permet l'application des méthodes électrochimiques pour étudier le caractère non-conducteur des couches lipidiques. Des peptides peuvent être fonctionnalisés par la fonction thiol. Les thiopeptides obtenus sont chimisorbés sur un support en or par les groupements sulfures (SH) et orientent les groupements carboxyles (COOH) vers l'extérieur. Après activation *in situ* de ces groupements, les phospholipides sont liés de façon covalente par une liaison amide pour former la monocouche comme le montre la figure 12 (Bunjes *et al.*, 1997 ; Naumann *et al.*, 1999).

D'autres exemples proposent de déposer la monocouche de phospholipides sur une surface modifiée de verre avec des groupements chlorosilanes (Winger et Chaikof, 1998) ou sur une surface de mica modifiée avec des groupements organosilanes (Tang *et al.*, 2000).

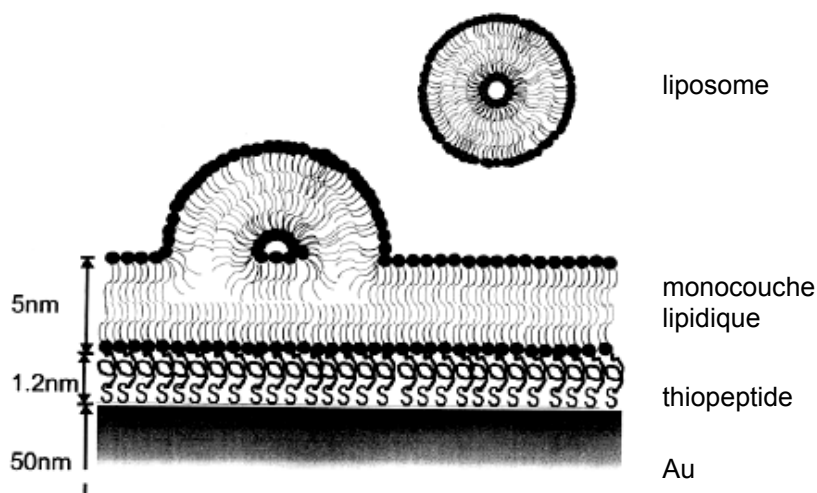


Figure 12 : Modèle schématique de la fusion de vésicules sur une monocouche lipidique liée par un peptide sur un support (Naumann *et al.*, 1999).

Des travaux se sont inspirés de cette immobilisation de couches de phospholipides par des liaisons covalentes pour modifier des phospholipides avec des groupements chlorosilylés et les lier aux groupements hydroxyles de la silice (Kallury *et al.*, 1987).

Une approche similaire consiste à fonctionnaliser la silice avec des groupements alkylamines et de les faire réagir avec des phospholipides (Yang et Yu, 1999). Cette démarche a été étudiée en détail et a conduit à la notion de "chromatographie sur membrane artificielle immobilisée" (IAMC).

On pourrait définir cette membrane comme un modèle chromatographique *in vitro* des membranes biologiques dans lequel les phospholipides sont liés par une liaison covalente à une phase stationnaire. Les colonnes IAM offrent leurs têtes polaires comme premier site de contact avec un soluté constituant ainsi un modèle plus réaliste des biomembranes (Geetha et Singh, 2000). Une première phase stationnaire IAM à base de phospholipides fut synthétisée par l'équipe de Pidgeon *et al.* (1989, 1990). Une étape préliminaire implique la synthèse de l'anhydride cyclique de l'acide dodécane di-carboxylique puis de le coupler à la lysolécithine pour former la lécithine-COOH. Une conversion de ce dernier composé en lécithine-imidazolide et la fixation sur un support à base de silice et de propylamine, appelé Nucléosil-300 (7NH₂), permet d'obtenir la membrane immobilisée. Les groupements de propylamine résiduels et libres sont protégés par des groupements méthylglycolates pour les stabiliser et les convertir en groupements amides.

L'équipe de Ong *et al.* (1994) a préparé une autre phase stationnaire IAM en activant le groupement ω -carboxyle dans l'unique chaîne alkyle des éthers de phospholipides afin d'augmenter la densité en surface des têtes polaires de phospholipides. Ces groupements sont liés aux groupements propylamines de la silice modifiée et protégés par des anhydrides à longues puis à courtes chaînes qui sont éliminés par la suite. La figure 13 montre les structures majeures des IAM.

Les phases stationnaires immobilisées IAM servent à la séparation des protéines et acides nucléiques (Ghosh, 2001) où le transport des solutés se fait par convection diminuant ainsi le temps et le volume liquide de recouvrement par rapport au lit fixe (Ghosh, 2002).

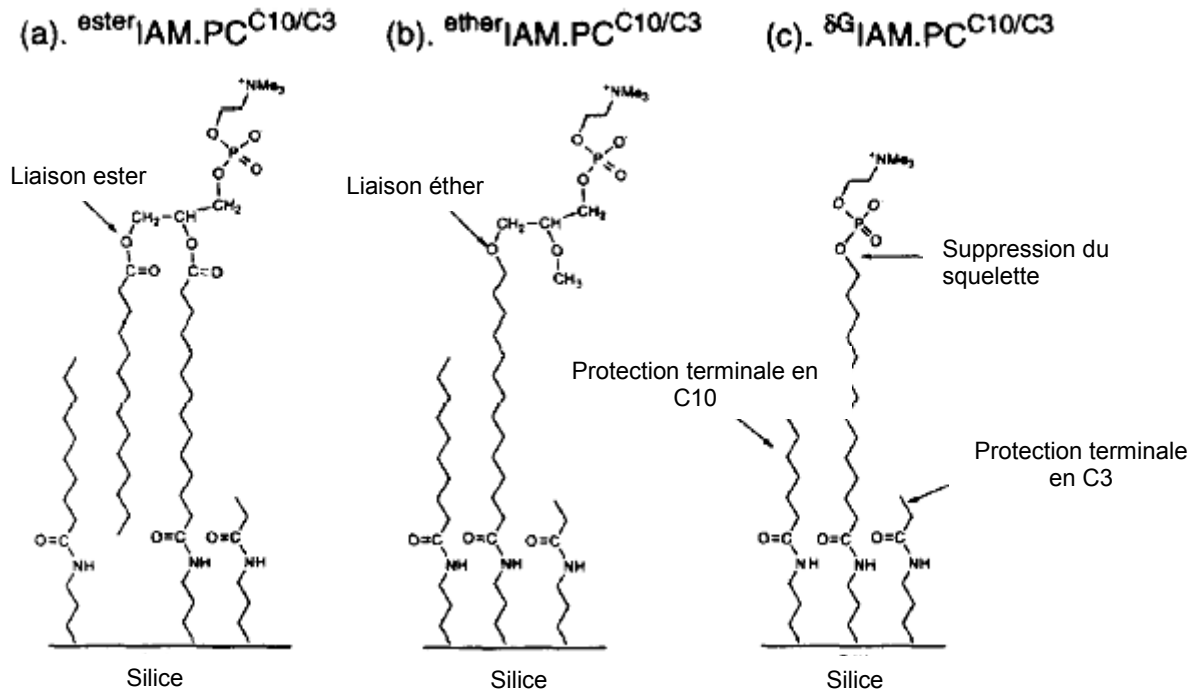


Figure 13 : Structures majeures des surfaces IAM.

Le ligand principal étant la phosphatidylcholine (PC). Les indications à gauche montrent les différences structurales entre les ligands PC utilisés dans chaque cas. C10 et C3 sont les groupements de protection (Yang *et al.*, 1996).

Parmi les applications majeures de la chromatographie en phase stationnaire immobilisée, on peut citer l'étude des processus moléculaires dans les membranes biologiques, l'étude des interactions ligand-membrane, la prédiction de la partition du médicament et de son transport à travers les membranes cellulaires. Dans ce dernier cas, une bonne corrélation a été trouvée entre le facteur de capacité du soluté [$\log(K'_{IAM})$] mesuré sur IAM et le coefficient de partition du soluté à l'équilibre [$\log(K_m)$] mesuré dans les liposomes (Ong *et al.*, 1996). Par contre, une différence majeure entre les liposomes et les IAM est l'absence de mouvements moléculaires dynamiques des lipides qui sont liés de façon covalente au support (Taillardat-Bertschinger *et al.*, 2003). Pour cela, des phases stationnaires sur membrane IAM ont été synthétisées par des liaisons non covalentes entre des chaînes alkyles de phospholipides et les chaînes en C₁₈ de la colonne de chromatographie liquide haute performance (CLHP) phase inverse, formant ainsi une structure "pseudo-bicouche" (Krause *et al.*, 1999). Des liposomes ont même été immobilisés sur gel pour fournir d'autres types de supports chromatographiques (Liu *et al.*, 2001).

En accord avec l'idée de départ que nous avons sur la création d'une membrane biomimétique, cette revue sur les approches de synthèse trouvées dans la littérature permet d'avoir une idée sur les possibilités offertes par cette démarche. Cependant, même si ces approches de synthèse de membranes biomimétiques sont très intéressantes et ont permis la compréhension des mécanismes d'interaction et de transport soluté-membrane, le problème majeur reste leur manque de stabilité à long terme, surtout pour les applications recherchées, à savoir des filtrations sous pression avec l'intervention de produits corrosifs lors du nettoyage, par exemple.

Pour cela, nous développerons par la suite les approches trouvées dans la littérature pour modifier chimiquement la surface de membranes synthétiques, ce qui permet l'obtention d'une surface modifiée de façon contrôlée, durable, et stable dans le temps.

II.2. Approches de la modification chimique de membranes synthétiques

II.2.1. Introduction

La modification en surface des membranes est une approche attractive pour changer leurs propriétés de façon sélective, adaptée à leur utilisation finale, tout en gardant une structure macroporeuse. Plusieurs techniques ont été utilisées pour changer la polarité de la surface membranaire. Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère (le support), une ou plusieurs molécules (le ligand) choisies pour leurs propriétés spécifiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et, par là même, son comportement superficiel. Il a les avantages suivants : facilité de contrôle de la densité des chaînes de greffage et de leur localisation exacte à la surface, stabilité chimique à long terme (Kato *et al.*, 2003). Schématiquement, cette réaction se déroule en deux étapes principales : la fonctionnalisation du support et la fixation du ligand sur la fonction chimique ainsi créée. Les méthodes de fonctionnalisation les plus utilisées sont les réactions chimiques, les rayonnements lumineux, les radiations ionisantes, les plasmas basses températures et l'exposition à l'ozone (Ruckenstein et Li, 2005). Les méthodes de greffage sont généralement divisées en deux classes : "le greffage vers la surface" où des chaînes de polymère préformées comportant des groupements réactifs sont liées de façon covalente à la surface et "le greffage à partir de la surface" qui utilise des groupements actifs existant à la surface pour initier la polymérisation (Ruckenstein et Li, 2005). Une autre approche consiste en un recouvrement par adsorption

physique de la surface de la membrane par un polymère fonctionnalisant (Reddy *et al.*, 2003). Ces différentes méthodes seront brièvement exposées dans une première partie concernant la modification en surface des membranes.

Dans une seconde partie, nous avons répertorié les réactions de modification hydrophobe des propriétés de matériaux barrière à caractère initialement hydrophile (silice, dextrane, cellulose). Selon la littérature, ces réactions étaient destinées à des fins spécifiques comme la modification de la phase stationnaire en chromatographie phase liquide dans le cas de la silice et l'obtention de tensioactifs polymériques dans le cas de la cellulose et du dextrane. Nous nous sommes inspirés de ces dernières réactions pour modifier les membranes dans la partie expérimentale. Pour cela, nous exposerons brièvement les principaux aspects des réactions de modification qui seront repris plus en détail dans la partie expérimentale.

II.2.2. Techniques de fonctionnalisation en surface des membranes

II.2.2.1. Les rayonnements lumineux

Les rayonnements lumineux les plus couramment utilisés pour fonctionnaliser la surface de matériaux membranaires sont dans le domaine ultraviolet. Le mécanisme réactionnel est complexe, et seuls certains composés chimiques (appelés chromophores) sont capables d'absorber l'énergie émise et d'en retransmettre une partie. Ainsi, l'exposition directe des polymères est possible dans certains cas comme ceux des membranes en polysulfone et polyéthersulfone (Pieracci *et al.*, 2000). Dans la plupart des autres cas, il est nécessaire d'accélérer la réaction en utilisant un photoamorceur : la benzophénone est probablement la molécule la plus utilisée (Kato *et al.*, 2003 ; Prucker *et al.*, 1999). Cette molécule est utilisée car la photochimie de ce composé est bien connue, il se fixe aux liaisons C-H dans divers environnements chimiques.

Cette technique conduit à la formation de radicaux libres. Les effets chimiques induits à la surface des matériaux traités sont le greffage et (ou) la polymérisation d'une molécule présente à la surface au moment du traitement et la réticulation des chaînes en surface.

La synthèse de "polymères à empreinte moléculaire" (MIP) utilise les rayonnements UV pour fonctionnaliser une surface en présence d'une molécule modèle. Une copolymérisation a lieu entre un monomère fonctionnel et un agent de réticulation en présence de la molécule modèle. L'élimination ultérieure de cette molécule laisse un site récepteur capable d'être lié sélectivement à la même molécule modèle en solution (Hilal et Kochkodan, 2003). Une

mémoire moléculaire est ainsi créée et représente une approche synthétique de matériaux biomimétiques. Des membranes ont été ensuite créées à base de ces polymères "marqués" de façon moléculaire (Ulbricht, 2004). Trois méthodes peuvent être envisagées :

- préparation de membranes à partir de "polymères à empreinte moléculaire" pré-formés,
- formation simultanée de la structure et de la morphologie des membranes avec polymères MIP,
- préparation des MIP "sur" ou "dans" les supports des membranes.

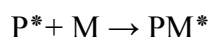
Dans la deuxième approche, une polymérisation *in situ* ou une inversion de phase peuvent être utilisées. La formation d'une "membrane à empreinte moléculaire" (MIM) par inversion de phase semble intéressante et rejoint notre approche de préparation de membranes modifiées. Ainsi, le mélange d'un polymère de base (matrice pour ajuster la structure du pore final) et d'un polymère fonctionnalisé (donnant des sites de liaisons) peut donner les membranes spécifiques recherchées.

II.2.2.2. Les méthodes radiochimiques

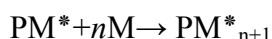
Dans le greffage par copolymérisation induite par des radiations ionisantes (α , β , γ , rayons X, etc...), des sites actifs sont formés sur le squelette du polymère qui, après réaction avec des monomères, produisent des greffons sur des chaînes latérales (Nasef et Hegazy, 2004).

Cette méthode implique trois étapes majeures :

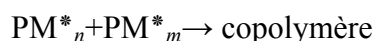
- Amorçage : une molécule monomère M est transformée en centre actif en présence d'un radical primaire P* :



- Propagation (ou croissance) : additions successives de monomères sur le centre actif



- Terminaison :



PM*_n et PM*_m étant les chaînes greffées en croissance.

Les membranes à échange d'ions sont dans la plupart des cas préparées par des méthodes radiochimiques.

II.2.2.3. Les plasmas basse température

Le terme plasma désigne dans les tubes à décharge, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé globalement électriquement neutre. Les "plasmas froids à basse pression" sont artificiellement générés par le confinement d'un champ électromagnétique à haute fréquence dans une enceinte réactionnelle sous pression réduite (1 mbar). Le gaz à l'intérieur peut être l'oxygène, l'azote, l'argon, l'hélium ou l'hydrogène. Le traitement par plasma utilise ces gaz en présence d'oxygène pour former des peroxydes à la surface des membranes. Les peroxydes se décomposent en groupements radicalaires contenant de l'oxygène comme les hydroxyles, les carbonyles ou les carboxyles qui peuvent être liés à des monomères par la suite pour un greffage par co-polymérisation. (Li *et al.*, 1997). Des membranes hydrophobes ont ainsi été préparées sur de l'alumine avec comme précurseurs l'hexadiméthylsiloxane (HDMSO) et le tétrafluorométhane (CF₄) (Görbig *et al.*, 1998). Un caractère hydrophobe a été démontré avec les groupements fluorés qui peuvent s'étendre au-delà des couches externes des membranes poreuses (Mukhopadhyay *et al.*, 2002). Au contraire, des membranes initialement hydrophobes en polysulfone peuvent être rendues hydrophiles par polymérisation initiée par plasma de l'acide acrylique comme monomère (Gancarz *et al.*, 1999).

II.2.2.4. L'exposition à l'ozone

Cette méthode consiste à mettre en contact la surface à traiter avec de l'ozone fabriqué à partir d'oxygène sec. Les surfaces traitées doivent être dégazées sous vide plusieurs heures pour éliminer l'ozone adsorbé. Les fonctions créées sont essentiellement des fonctions peroxydes (Kato *et al.*, 2003).

II.2.2.5. Le greffage par réaction chimique

Ce type de greffage est basé sur des réactions de polycondensation entre fonctions réactives portées par les molécules monomères. Des exemples concernent le greffage de silanes fluorés sur des membranes en céramique pour les rendre plus hydrophobes afin de diminuer l'absorption du liquide lors des séparations gaz/liquide (Picard *et al.*, 2001). Le greffage a lieu par des réactions de condensation successives entre les groupements –OH de la membrane et les groupements Si-O-alkyle des silanes.

II.2.2.6. L'adsorption physique

Des membranes en polyéthersulfone ont été rendues plus hydrophiles par perméation d'une solution de poly-4-styrènesulfonate de sodium (PSS) dans un module d'ultrafiltration. L'adsorption physique d'un polymère sur une membrane résulte des attractions électrostatiques, des liaisons hydrophobes des segments non-polaires, des liaisons hydrogène et des réactions chimiques avec les groupements fonctionnels en surface (Reddy *et al.*, 2003). Le degré de modification des membranes par pré-adsorption du polymère dépend de la taille des pores de la membrane. Un autre exemple concerne la déposition de particules colloïdales de latex sur une membrane d'ultrafiltration par simple filtration. Une modification en surface a lieu par la formation d'une seconde couche de particules coagulées qui ne se redisperse plus en suspension (Alargova *et al.*, 1998). Cette couche diminue le seuil de coupure de la membrane initiale et induit une meilleure sélectivité.

Une autre possibilité consiste à mélanger le polymère de base de la membrane avec un autre polymère pouvant apporter une modification. Ainsi une membrane en polyétherimide est rendue plus hydrophobe par l'addition de groupements fluorés lors de la préparation de la membrane (Khayet *et al.*, 2003). Le polymère additionné se place à la surface de la membrane en raison de considérations thermodynamiques telles que la minimisation de l'énergie interfaciale.

II.2.3. Modification hydrophobe des propriétés de matériaux barrière

II.2.3.1. La silice

La phase stationnaire en chromatographie phase liquide joue un rôle très important dans la rétention des molécules de soluté. La phase stationnaire à base de gel de silice est la plus utilisée dans le cas de la Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) en phase inverse. Des études ont été effectuées afin de comprendre les paramètres influençant les silices greffées comme la longueur des chaînes greffées, le diamètre des pores dans la silice, le taux de greffage, ainsi que les différents modes d'interaction. La surface de la silice est caractérisée par deux types de fonctions chimiques actives : les silanols (Si-OH), qui sont les fonctions les plus réactives de la silice, formant des liaisons covalentes avec d'autres groupements, et les siloxanes (Si-O-Si). Les principales réactions de greffage consistent en des réactions de silanisation dans lesquelles on fait réagir un silane sur les groupements OH de la silice. Les groupements silanols sont ainsi transformés en triméthylsilyles, groupements

plus hydrophobes (Park *et al.*, 2001). La seconde méthode pour obtenir des silices hydrophobes est l'attachement chimique de radicaux d'hydrocarbures à longue chaîne (chloro-ou alkoxyalylsilanes) sur la surface. Les surfaces de silice modifiées avec des groupements hydrocarbures subissent une étape de "end-capping" (protection du dernier oligomère par un triméthylchlorosilane, ce qui permet de diminuer la proportion de groupements hydroxyles libres) (Belyakova et Varvarin, 1999). Les silices greffées avec des chaînes alkyles C₈ et C₁₈ sont les phases les plus utilisées en CLHP- phase inverse.

II.2.3.2. Le dextrane

Les particules de polystyrène divinylbenzène (PS-DVB) forment avec la silice des matrices intéressantes en chromatographie liquide. Toutefois, le caractère hydrophobe du PS-DVB est limité pour une utilisation directe en bio-chromatographie, principalement en raison de l'adsorption des protéines. Une modification hydrophile de leur surface se fait par adsorption physique des particules de dextrane. Ce polysaccharide est synthétisé par des microorganismes à partir du saccharose. Sa chaîne linéaire consiste en unités α -D glucose avec des liaisons prépondérantes en $\alpha(1-6)$, alors que les liaisons en $\alpha(1-3)$ forment les chaînes latérales (Nouvel *et al.*, 2002) (Figure 14).

Avant couplage avec les particules de polystyrène, le dextrane subit une substitution avec des groupements phénoxy hydrophobes (DexP) pour les rendre compatibles avec la surface hydrophobe de PS-DVB (Fournier *et al.*, 1995 ; 1998).

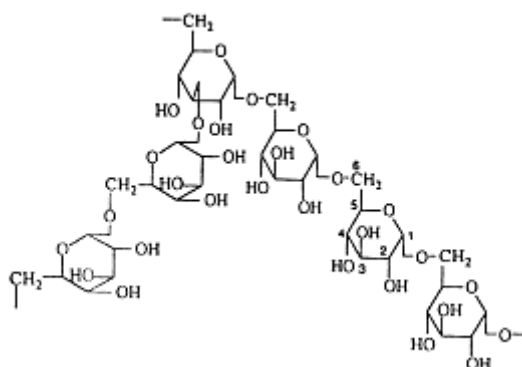


Figure 14 : Structure du dextrane.

L'introduction des groupements aromatiques sur le dextrane se fait en deux étapes. Une première étape consiste à faire réagir le dextrane avec l'épichlorhydrine à un pH convenablement choisi. Le produit est ensuite précipité avec de l'acétone et de l'éthanol. Le

dérivé chloré est alors traité avec une solution aqueuse de phénol pendant 24h. Une précipitation finale s'ensuit avec traitement à la soude pour éliminer les groupements non réactifs. Le produit final est obtenu après dialyse contre de l'eau et une lyophilisation. Les particules de dextrane modifié hydrophobe sont liées par des liaisons hydrophobes à la surface de PS-DVB à l'aide des groupements phénoxy comme points de contact (Figure 15).

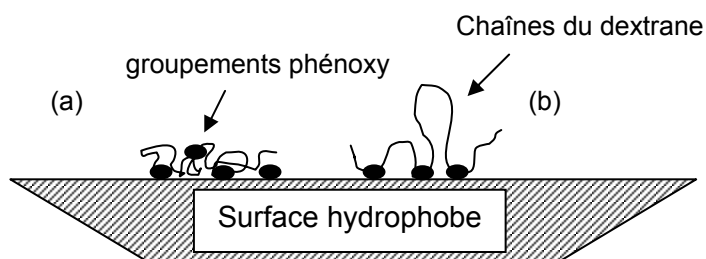


Figure 15 : Adsorption du dextrane modifié (DexP).

DexP ayant un contenu de groupements phénoxy greffés (a) élevé et (b) faible (d'après De Sousa Delgado *et al.*, 2001).

Des analyses par adsorption-désorption d'azote et chromatographie à exclusion de taille montrent qu'avec un faible taux de dextrane modifié, la surface de polystyrène n'est pas saturée : des chaînes déployées de dextrane s'étalent à la surface et bloquent partiellement les plus petits pores. A des concentrations de polymère plus élevées et un contenu supérieur en groupements phénoxy, les chaînes de dextrane s'effondrent et se déposent tout d'abord comme une couche dense avant de remplir les pores et diminuer l'adsorption de protéines. Un faible contenu en groupements phénoxy engendre des couches moins denses du polymère, ce qui le rend plus perméable aux protéines (Léonard *et al.*, 1999).

Dans la même optique de production de nouveaux tensioactifs à base de polysaccharides, la synthèse de polyesters greffés sur du dextrane nécessite la modification hydrophobe du dextrane pour le rendre compatible avec le caractère hydrophile du polyester. Cette modification se fait par une réaction de silylation du dextrane (Nouvel *et al.*, 2002).

II.2.3.3. La cellulose

La cellulose est un polysaccharide obtenu à partir de ressources végétales renouvelables. Il est formé par des unités β -D-glucopyranose reliées par des liaisons

glucosidiques β -(1,4) (Figure 16). Chaque unité de glucose possède trois groupements hydroxyles libres en position C-2, C-3 et C-4.

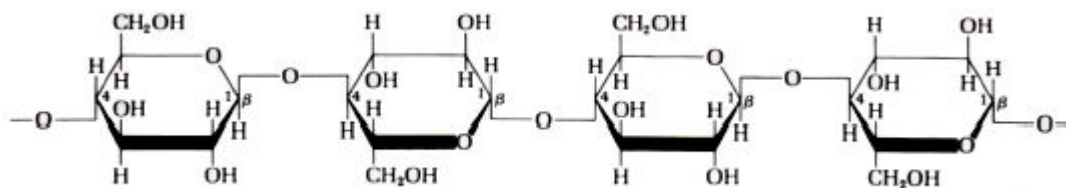


Figure 16 : Le polymère de cellulose.

Les groupements -OH primaires et secondaires sont susceptibles de former des esters (acétate de cellulose et nitrate de cellulose) et des éthers (éthyl-cellulose).

La cellulose n'est pas soluble dans l'eau, probablement à cause de sa cristallinité et des liaisons hydrogène intermoléculaires. Les dérivés cellulosiques comme l'acétate et le nitrate de cellulose sont utilisés pour des applications en micro- et ultrafiltration. L'utilisation de la cellulose comme produit de base pour des modifications ultérieures peut être expliquée par ses propriétés intéressantes comme :

- l'hydrophilicité, la biocompatibilité,
- la stéréorégularité,
- la multi-chiralité,
- les groupements hydroxyles réactifs,
- la capacité à former des super-structures (hélices, films de Langmuir....) (Heinze et Liebert, 2001).

La synthèse de dérivés modifiés à partir de composés cellulosiques hydrosolubles a donc suscité beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés intéressantes en solution et des applications pratiques potentielles (Heinze et Liebert, 2001). La modification des dérivés comme l'hydroxyéthyl-, l'hydroxypropyl- et la méthylcellulose a lieu par réaction des groupements hydroxyles libres avec des groupements fonctionnels amenés par des composés aliphatiques à longue chaîne. De même, la carboxyméthyle cellulose (CMC) peut être hydrophobée par estérification avec du chlorure stéaroylique (Srokova *et al.*, 2004). Les premiers essais ont été conduits par Landoll (1980 ; 1982) pour la préparation de tensioactifs polymériques à partir d'éthers de cellulose modifiés avec des chaînes aliphatiques de C₁₀ à C₂₄. Cette modification se fait par des liaisons éther, ester ou uréthane mais la liaison éther est la préférée. Afin de concilier l'incompatibilité des réactifs hydrophobes et les polymères de

cellulose hydrophiles, les réactions ont lieu en milieu "slurry". Ces méthodes favorisent la réactivité des groupements latéraux. Un "slurry" typique implique le gonflement des dérivés de cellulose hydrophiles de départ dans un solvant organique en milieu basique, suivi de l'addition des réactifs hydrophobes (Zhang, 2001).

Les dérivés hydrophobes à base de cellulose ont des propriétés rhéoépaississantes par rapport aux composés de départ. En effet, en solution aqueuse, les groupements hydrophobes de ces polymères modifiés s'associent pour minimiser l'exposition à l'eau, de façon similaire à la formation des micelles de tensioactifs au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC). Cette association augmente la taille hydrodynamique du polymère et donc la viscosité de la solution (Taylor et Nasr-El-Din, 1998). Cependant, la solubilité de ces polymères modifiés décroît avec leur contenu en composés hydrophobes. Ces polymères de cellulose rendus hydrophobes sont hydro- ou organo-solubles suivant leur degré de substitution.

III. Les mécanismes de formation des membranes par séparation de phases

III.1. Les différents types d'induction de la séparation de phases

III.1.1. Introduction

Il existe différentes techniques pour préparer des membranes synthétiques. Les plus importantes sont : le frittage, l'étirement, le "track-etching" (procédé permettant de créer une porosité contrôlée des membranes) et l'inversion de phase (Mulder, 1991). La plupart des membranes commerciales disponibles sur le marché sont préparées par inversion de phases. Dans cette technique, une solution polymérique initialement homogène devient thermodynamiquement instable et se sépare en deux phases : une phase riche et une autre pauvre en polymère (Altinkaya *et al.*, 2005). La phase riche forme la matrice de la membrane alors que la phase pauvre en polymère constitue les pores.

Un saut de température (trempe) ou de pression favorise généralement la séparation de phases. Suivant les paramètres de la trempe, l'épaisseur initiale et la composition de la solution, des structures membranaires qualifiées de denses jusqu'à fortement asymétriques peuvent être obtenues. Les membranes asymétriques sont caractérisées par une fine couche sélective (0,1-1 μm environ) relativement dense, assurant la séparation et une couche support poreuse (100-200 μm environ) procurant la résistance mécanique (Laity *et al.*, 2002 ; Akthakul *et al.*, 2002). La maîtrise des paramètres de fabrication des membranes permet de

contrôler leur morphologie finale et leurs performances suivant l'application voulue. En général, on distingue quatre méthodes induisant la séparation de phases. Même si ces méthodes apparaissent différentes, elles dépendent des mêmes processus moléculaires, en termes de localisation dans le diagramme de phase où la séparation de phases a lieu et les morphologies correspondantes des membranes (Mulder *et al.*, 1991 ; Van de Witte *et al.*, 1996 ; Kahle II, 2001 ; Jai Lee *et al.*, 2004 ; Matsuyama *et al.*, 2000).

Ces méthodes sont exposées ci-dessous dans les paragraphes III.1.2 jusqu'à III.1.5.

III.1.2. Séparation de phases induite par la température

Une solution de polymère dans un solvant est brusquement refroidie pour induire la séparation de phases. Après démixtion, le solvant est éliminé par extraction, évaporation ou lyophilisation. L'évaporation du solvant permet la formation d'une fine membrane. Cette méthode est fréquemment utilisée pour préparer des membranes de microfiltration.

III.1.3. Séparation de phases par évaporation

Dans ce cas, le polymère est dissous dans un mélange de solvant volatil et d'un autre non-solvant moins volatil. Pendant l'évaporation du solvant, la solubilité du polymère décroît et la séparation de phases peut avoir lieu.

III.1.4. Séparation de phases induite par la vapeur de non-solvant

Dans ce cas, un film formé d'un polymère et d'un solvant est placé dans une atmosphère, où la phase vapeur est celle du non-solvant saturée par le solvant. La membrane est formée par diffusion de la vapeur du non-solvant dans le film polymérique. Une membrane poreuse est ainsi obtenue mais sans couche sélective.

III.1.5. Séparation de phases par précipitation après immersion

Une solution de polymère est étalée sous forme d'un film sur un support, puis celui-ci est immergé dans un bain de non-solvant. La précipitation a lieu car le solvant dans la solution s'échange contre le non-solvant du bain de coagulation (Figure 17).

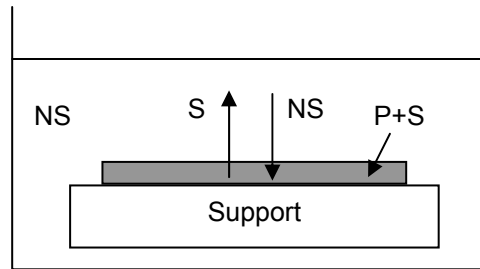


Figure 17 : Schéma illustrant le processus de précipitation par immersion.

P, polymère ; S, le solvant ; NS, le non-solvant.

Différents facteurs expérimentaux influent sur la structure de la membrane finale (Mulder, 1991)

- choix du polymère,
- choix du solvant et du non-solvant,
- composition de la solution de polymère,
- composition du bain de coagulation,
- comportement de gélification et de cristallisation du polymère,
- localisation de la région de démixtion liquide-liquide,
- température de la solution de polymère et du bain de coagulation,
- temps d'évaporation du film polymérique avant immersion.

Les différences entre les quatre méthodes proviennent des mécanismes de désolvatation. Parmi les techniques de séparation de phases, la précipitation par immersion est la plus efficace et la plus exploitée en industrie. Nous avons préparé nos membranes suivant cette méthode et c'est la raison pour laquelle une étude détaillée sur la thermodynamique et les mécanismes de formation des membranes sera donnée dans le paragraphe ci-après.

III.2. Approche thermodynamique de la précipitation par immersion

III.2.1. Thermodynamique de la solution de polymère

Les bases thermodynamiques de la précipitation par immersion peuvent être facilement comprises à partir d'un diagramme de phases ternaire. La théorie de Flory-Huggins (Flory, 1953) pour les solutions de polymère a été étendue aux systèmes ternaires par Tompa (1956). La densité d'énergie libre de Gibbs ΔG_v (énergie libre par site) pour un mélange ternaire est donnée par :

$$\frac{\Delta G_v}{RT} = \frac{\Delta G}{nRT} = \frac{\Delta G}{(\sum m_i n_i)RT} = \left[\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2 + \frac{\varphi_3}{m} \ln \varphi_3 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 + \chi_{23} \varphi_2 \varphi_3 + \chi_{13} \varphi_1 \varphi_3 \right],$$

où φ_1 , φ_2 et φ_3 sont, respectivement, les fractions volumiques du non-solvant, solvant et polymère ; χ_{12} , χ_{23} et χ_{13} sont, respectivement, les paramètres d'interaction non solvant-solvant, solvant-polymère et non solvant-polymère. m est le degré de polymérisation, R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température absolue (K).

Les potentiels chimiques des 3 espèces sont :

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \frac{1}{RT} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1} = \varphi_2^2 \chi_{12} + \varphi_3^2 \chi_{13} + \varphi_3 \left(1 - \frac{1}{m} + \varphi_2 (\chi_{12} + \chi_{13} - \chi_{23}) \right) + \ln(\varphi_1)$$

$$\frac{\Delta \mu_2}{RT} = \frac{1}{RT} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_2} = (\varphi_2 - 1)^2 \chi_{12} + \varphi_3^2 \chi_{13} - \frac{\varphi_3}{m} + \varphi_3 (1 + (\varphi_2 - 1)(\chi_{12} + \chi_{13}) + \chi_{23} - \varphi_2 \chi_{23}) + \ln(\varphi_2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_3}{RT} &= \frac{1}{RT} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_3} = 1 - \varphi_3 + m(-1 + \chi_{13} + \varphi_3^2 \chi_{13}) \\ &+ m(\varphi_3(1 - 2\chi_{13} + \varphi_2(\chi_{12} + \chi_{13} - \chi_{23})) + \varphi_2((\varphi_2 - 1)\chi_{12} - \chi_{13} + \chi_{23})) + \ln(\varphi_3) \end{aligned}$$

Un exemple de diagramme de phases d'un système ternaire est montré dans la figure 18, avec les courbes binodale et spinodale. Les coins du triangle représentent les composants purs, les axes les 3 combinaisons binaires et un point dans le triangle, une composition ternaire.

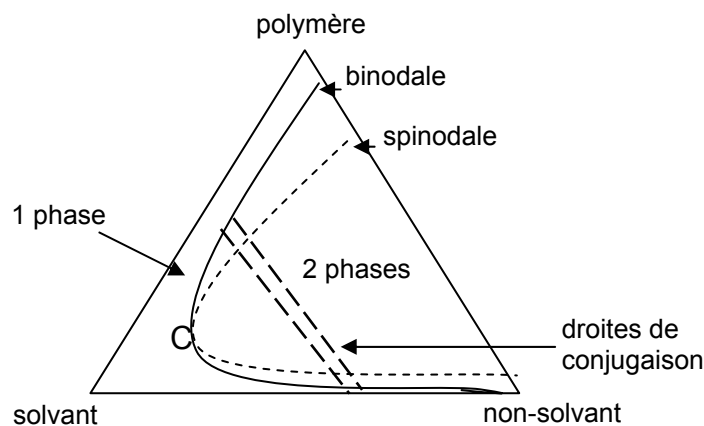


Figure 18 : Diagramme de phases d'un système ternaire polymère - solvant - non solvant avec les courbes binodale et spinodale. Le point critique C est le point de rencontre de ces 2 courbes où la métastabilité est absente.

La courbe binodale est la limite de l'espace de miscibilité. A l'intérieur de l'espace de miscibilité, le système est instable et se décompose en deux phases en équilibre, qui sont reliées par des droites, appelées droites de conjugaison. Physiquement, ces lignes décrivent l'équilibre entre deux phases, ce qui signifie que les potentiels chimiques dans les deux phases doivent être équivalents pour chaque espèce. Ainsi, la binodale est définie par les équations suivantes (' et " représentent les deux phases) :

$$\Delta \mu'_1 = \Delta \mu''_1$$

$$\Delta \mu'_2 = \Delta \mu''_2$$

$$\Delta \mu'_3 = \Delta \mu''_3$$

La région instable est divisée en deux régions par la courbe spinodale. La région entre la spinodale et la binodale est appelée région métastable.

La nucléation et croissance a lieu lorsque l'échantillon s'éloigne de la région thermodynamiquement stable et rentre lentement dans la région métastable du diagramme de phases. Dans cette région, les petites fluctuations de concentration ne causent pas une diminution de l'énergie libre du système à moins que les fluctuations aient formé un noyau de taille critique (Zoppi *et al.*, 1999). En-dessous de cette taille, les gouttelettes émergent se redissolvent aussitôt, car le gain en énergie libre obtenu lors de la formation d'une phase concentrée est surpassé par la perte d'énergie libre causée par la formation de l'interface. Toutefois si les fluctuations donnent lieu à des noyaux d'une taille supérieure à la taille critique, ils croîtront suivant le mécanisme lent de la nucléation et croissance (Butler et Heppenstall-Butler, 2003).

A l'intérieur de la courbe spinodale, toute fluctuation de concentration, si petite soit elle, pourra induire la séparation de phases du système. Dans ce cas, la décomposition spinodale (DS) prend place. Géométriquement, la courbe spinodale du système ternaire est définie par :

$$G_{22}G_{33} - G_{23}^2 = 0$$

G_{ij} est la dérivée de ΔG par rapport à φ_i et φ_j .

L'influence des paramètres d'interaction entre les 3 composants du système ternaire sur les diagrammes de phases a été étudiée par Tompa (1956), Altena et Smolders (1982) et résumée par Van de Witte *et al.* (1996).

- Le paramètre d'interaction polymère-non solvant χ_{13} détermine l'étendue de la région de démixtion liquide-liquide. Pour des valeurs élevées de χ_{13} , le point d'intersection de la région de démixtion avec l'axe polymère-non solvant se situe à des concentrations élevées du polymère.
- Une faible affinité mutuelle du mélange polymère-solvant (χ_{23} élevé) augmente l'étendue de la région de démixtion.
- La même tendance est observée pour une forte compatibilité du solvant-non solvant (χ_{12} faible).

Le diagramme de phases d'un système ternaire est déterminé par des mesures de turbidité, de gonflement, d'analyse des phases coexistantes et des calculs théoriques basés sur des paramètres d'interaction déterminés expérimentalement (Barth *et al.*, 2000).

III.2.2. Processus élémentaires de la précipitation par immersion

Stropanik *et al.* (2000 ; 2002) ont expliqué les mécanismes de formation des membranes poreuses asymétriques suivant une série de processus élémentaires dont la combinaison dans le temps et l'espace induit un mécanisme de formation particulier des membranes (Tableau 2).

Le transport de masse primaire a lieu immédiatement après immersion de la solution de polymère. La direction de ce transport est toujours perpendiculaire à l'interface polymère-bain de coagulation. Il y a toujours rétrécissement du système formant la membrane lors de sa transformation en "protomembrane". En contact avec le non-solvant, les molécules du polymère s'accumulent à l'intérieur de la solution pour fuir le non-solvant. Le solvant diffuse dans le bain et une couche dense de polymère se forme (chemin A dans la figure 19).

Tableau 2 : Processus élémentaires en groupes intervenant au cours de la formation des membranes.

P est le polymère, S, le solvant et NS, le non-solvant (d'après Stropnik et Kaiser, 2002).

Groupe	Processus élémentaires
(i) Transport de masse primaire NS/S/P	<p style="text-align: center;">Modes de transport de masse primaire</p> <ul style="list-style-type: none"> (ia) Accumulation directe du polymère (ib) Diffusion des composants (ic) Convection des composants (id) Flux hydrodynamique des composants
(ii) Transport de masse secondaire NS/S/P	<p style="text-align: center;">Modes de séparation de phases</p> <ul style="list-style-type: none"> (iia) NC de la phase pauvre en polymère (iib) DS (iic) NC de la phase riche en polymère
(iii) Solidification du polymère accumulé	<p style="text-align: center;">Formes de la modification du système</p> <ul style="list-style-type: none"> (iiia) Gélification (iiib) Vitrification, transition vitreuse (iiic) Cristallisation
(iv) Transport de masse tertiaire S/NS/P	<ul style="list-style-type: none"> (iva) lixiviation de la phase pauvre en polymère (ivb) lixiviation du gel
(v) Transport de masse quaternaire NS/P	Recuite ("annealing")

Un autre mécanisme d'échange massique est basé sur la diffusion. Ce mode de transport est propre à l'induction uniforme de l'instabilité thermodynamique et, en conséquence, de la séparation de phases, comme il apparaît clairement dans le transport de masse secondaire. En augmentant la proportion de non-solvant, la composition de la solution de départ traverse la binodale vers la région bi-phasique du diagramme de phases (voies B, C et D dans la figure 19).

Dans la voie B de la figure 19, la séparation de phases a lieu dans la région métastable entre la binodale et la spinodale, à des concentrations en polymère plus élevées que le point critique. La nucléation et croissance (NC) des gouttelettes de non-solvant a lieu, ce qui induit la formation de pores remplis de liquide dans une matrice continue de polymère.

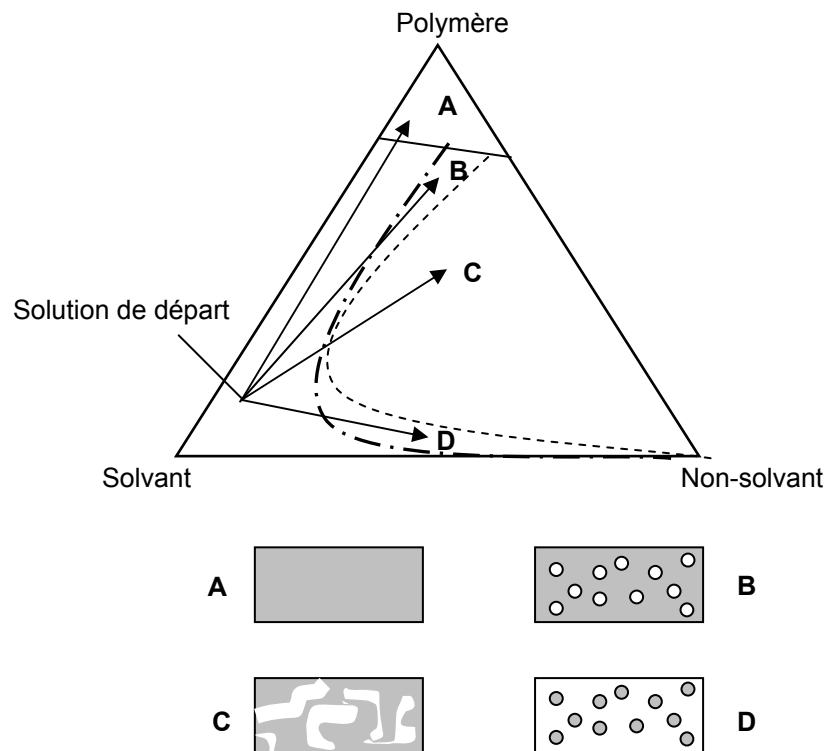


Figure 19 : Diagramme de phases d'un système ternaire polymère-solvant-non solvant montrant 4 voies de coagulation et la morphologie des membranes correspondantes.

----- ligne spinodale - . - . - ligne binodale

- A** : accumulation directe du polymère
- B** : nucléation et croissance (NC) de la phase pauvre en polymère
- C** : décomposition spinodale (DS)
- D** : nucléation et croissance de la phase riche en polymère

Dans l'exemple C, la séparation de phases a lieu dans la région instable du diagramme de phases, limitée par la spinodale. Les phases riche et pauvre en polymère se séparent initialement par une croissance progressive des fluctuations de concentration de fréquence constante mais d'amplitude croissante. C'est le processus de décomposition spinodale (DS) qui génère un réseau continu interconnecté de domaines de polymère et de pores (Laity *et al.*, 2002). Les lois régissant la séparation de phases proprement dite, à savoir la nucléation et croissance (NC), ainsi que la décomposition spinodale (DS) seront abordées en détail ultérieurement.

La voie D entre dans la région métastable avec une concentration du polymère au-dessous du point critique. La nucléation et croissance des particules polymériques se traduit par une morphologie granulaire (Laity *et al.*, 2002).

La solidification n'est pas un processus de transport de masse à proprement parler, mais un moyen d'arrêter les mouvements translationnels des molécules et les convertir en mouvements internes. Elle peut avoir lieu par gélification, transition vitreuse, cristallisation ou par combinaison des trois processus (Tableau 2).

La gélification entraîne l'immobilisation de certaines molécules du solvant et du non-solvant dans le gel du polymère, les molécules évacuant cette matrice par transport tertiaire, laissant derrière elles une structure ferme et microporeuse.

Le système peut être exposé à une température plus élevée durant le transport quaternaire (recuite) qui intervient dans une région limitée.

Des modèles théoriques du transfert de masse lors de la précipitation par immersion ont été développés par Reuvers *et al.* (1986 ; 1987) et Radovanovic *et al.* (1992). Ces modèles décrivent les processus de diffusion aux premiers moments de l'immersion. Ces modèles cinétiques résultent du chemin de composition dans le diagramme de phases ternaire. Ce chemin représente, soit un changement de composition d'un seul élément en solution en fonction du temps, soit les compositions de toutes les localisations dans le film à un moment donné (Wienk *et al.*, 1996). En combinaison avec les équations thermodynamiques à l'équilibre du système, on peut déterminer quand et où le chemin de composition va traverser la binodale. Ainsi, ces modèles permettent de prédire à quel moment après l'immersion, la séparation de phases aura lieu à l'interface et la composition de la solution du polymère à ce moment.

D'après des données expérimentales, Reuvers *et al.* (1986 ; 1987) ont divisé les processus de formation des membranes en deux groupes : les systèmes à démixtion instantanée et ceux à démixtion retardée.

Durant le processus de démixtion retardée, la composition de toute la solution de polymère reste dans la région homogène du diagramme de phases pendant un certain temps, appelé temps de latence. Durant ce temps, la composition de la solution de polymère se décale graduellement vers des concentrations plus élevées en non-solvant jusqu'à démixtion. Les membranes obtenues par ce processus montrent une sous-structure poreuse avec une couche sélective dense, relativement épaisse. Elles servent pour des applications en hyperfiltration, séparation de gaz, pervaporation ou en osmose inverse (Van de Witte *et al.*, 1996).

Pendant la démixtion instantanée, le chemin de composition traverse immédiatement la binodale (temps de latence nul). Ces membranes ont une sous-structure hautement poreuse, une couche sélective poreuse et fine avec des structures nodulaires. Ce sont des membranes d'ultrafiltration ou d'hyperfiltration (Van de Witte *et al.*, 1996).

Le temps de latence apparaît comme un paramètre important dans la détermination du type de processus, par l'intermédiaire de l'interaction entre le solvant, le non-solvant et la concentration initiale du polymère en solution.

III.2.3. Formation des différentes parties de la membrane

Dans ce paragraphe, la formation de la couche sélective externe de la membrane, des pores et du support poreux assurant la stabilité mécanique est expliquée.

La couche sélective est d'une très haute importance dans la détermination de la performance d'une membrane de filtration. Une couche sélective dense formée par accumulation du polymère sera moins perméable, mais plus sélective sur les petites espèces présentes dans le milieu de filtration. Dans ce cas, le matériel formant la couche sélective de la membrane reste dans la région monophasique du diagramme de phases. L'épaisseur de la couche sélective augmente graduellement, jusqu'à ce que la diffusion du solvant à partir de la couche sous-jacente à travers la couche sélective dense et jusqu'au bain de coagulation soit empêchée. Entre temps, le non-solvant diffuse à travers la couche sélective dense. Différents auteurs ont trouvé des structures particulières, cellulaires ou nodulaires dans la couche sélective (Wienk *et al.*, 1994 ; Kim *et al.*, 1999). Ceci a lieu quand une quantité suffisante de non-solvant amène une variation de composition et permet au système de traverser la binodale.

Une fois dans la région métastable, un premier nucleus de la phase pauvre en polymère est formé et donne naissance à un pore dans la première strate de la couche sous-jacente (Figure 20). La diffusion continue du non-solvant à travers les sites de la première strate multiplie le nombre de pores. Un pore naissant va croître quand la diffusion continue du non-solvant induit la diffusion du solvant présent autour du pore à l'intérieur de celui-ci. Puis, la diffusion du solvant dans le pore naissant augmente la concentration du polymère dans la phase riche en polymère encerclant le pore. Quand cette phase riche en polymère passe dans la région de solidification, la croissance du pore s'arrête.

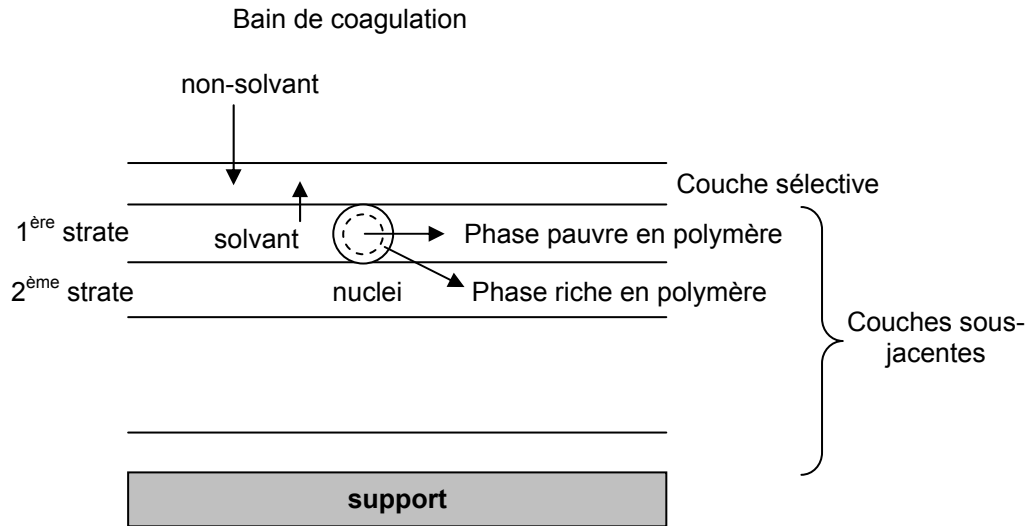


Figure 20 : Représentation schématique de la formation des pores.

L'un des facteurs influençant la taille des pores est l'affinité entre le solvant et le non-solvant. En effet, une faible affinité entraîne une diffusion lente et donc une croissance lente du pore qui sera de petite taille (Young et Chen, 1995). Les temps d'induction avant l'apparition des nuclei sont très différents et donc, la première strate de la couche sous-jacente peut contenir des pores matures, des pores ouverts, des pores en cours de croissance ou des pores nouvellement créés quand le non-solvant passe à la deuxième strate (Figure 21).

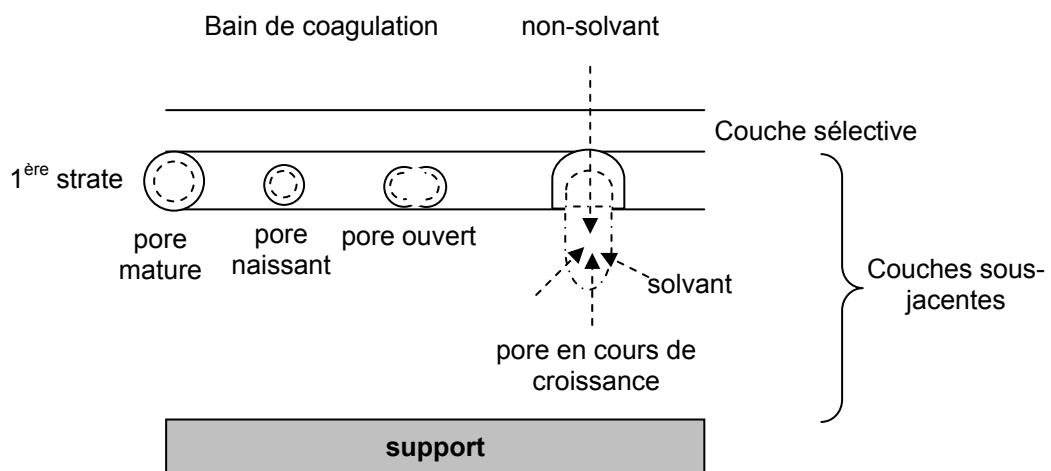


Figure 21 : Représentation schématique des différentes catégories de pores au cours de leur croissance.

Il est possible pour les pores en cours de croissance de solidifier la partie qui se trouve dans la première strate et étendre la partie inférieure en cours de croissance dans la seconde strate. Ainsi de suite, les pores de la couche sous-jacente se forment progressivement.

Le support plus large en dessous de la couche sélective forme la matrice de la membrane et est en principe poreux. Ce support assure la stabilité mécanique de la membrane. Il est formé par la solidification de la phase riche en polymère. Les modes de séparation de phases déterminent sa morphologie : une structure cellulaire est obtenue par nucléation et croissance de la phase pauvre en polymère, tandis qu'une structure bicontinue est formée par décomposition spinodale. La nucléation et croissance de la phase riche en polymère forme une structure avec une porosité particulière (Stropanik et Kaiser, 2002).

III.2.4. Mécanismes de démixtion liquide-liquide des solutions polymériques

III.2.4.1. Décomposition spinodale (DS) et nucléation et croissance (NC)

La nucléation et croissance est le mécanisme attendu quand un système quitte la région stable et homogène vers la région métastable, entre la binodale et la spinodale. La nucléation est initiée par des fluctuations de concentration ou de densité locale formant des nuclei dispersés. Ces derniers deviennent stables si l'énergie d'activation pour leur formation est supérieure à l'énergie libre de surface (Schuhmacher *et al.*, 2001). Une fois qu'un nuclei de diamètre critique est formé, il commence à croître immédiatement (gradient de diffusion positif par transport des molécules) (Figure 22B). La diffusion des macromolécules dans les domaines de nucléation est un processus spontané et la composition des nuclei est stable. La NC est un phénomène lent qui tend vers une morphologie matrice/domaines dispersés (morphologie de la figure 22d).

Les mélanges à l'intérieur de la zone délimitée par la spinodale subissent une séparation de phases suivant le mécanisme de la décomposition spinodale (DS). Dans ce cas, la séparation de phases est caractérisée par le développement de fluctuations de concentrations périodiques (gradient de diffusion négatif), donnant lieu à deux phases continues ayant une distance inter-phasique périodique caractéristique (Figure 22A). Si le processus est "figé" assez tôt par un changement de mobilité, une morphologie interconnectée est obtenue (morphologie de la figure 22a). Dans les stades tardifs de la séparation de phases, la coalescence peut avoir lieu, conduisant à une morphologie matrice/domaines dispersés, commune à la NC (Figure 22d) (Zoppi *et al.*, 1999).

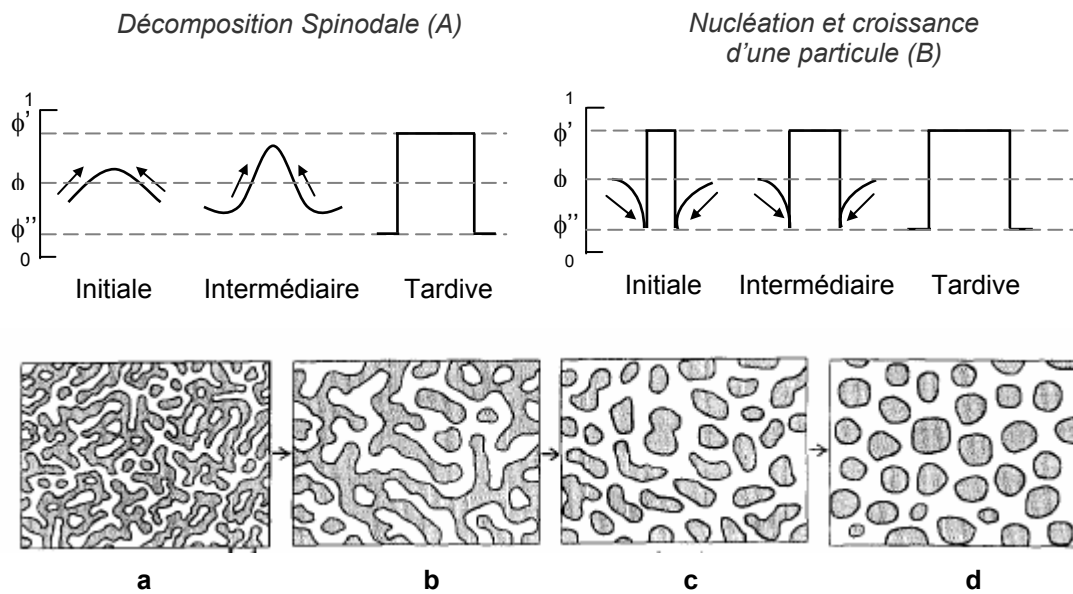


Figure 22 : Changement du profil de concentration en fonction du temps pour la décomposition de phases par décomposition spinodale (A) et nucléation et croissance (B). ϕ , concentration initiale, ϕ' et ϕ'' compositions binodales (Schéma au-dessus). La figure en-dessous montre l'évolution au cours du temps d'une structure interconnectée initiale obtenue par décomposition spinodale (a) vers une structure matrice/domaines tardive (d) commune à la nucléation et croissance (d'après Inoue, 1995).

Afin de distinguer les deux mécanismes, la méthode de diffusion statique de la lumière aux petits angles est souvent utilisée, surtout lors des premiers stades de la séparation de phases, où la différenciation est plus nette.

III.2.4.2. Séparation de phases suivie par diffusion statique de la lumière aux petits angles (DSLPA)

Dans les deux mécanismes de séparation de phases (NC et DS), le système passe d'un mélange homogène ayant un indice de réfraction unique vers un mélange avec deux phases différentes (donc deux indices de réfraction distincts). Il est donc possible d'utiliser la diffusion de la lumière aux petits angles pour étudier ce type de systèmes. La diffusion de la lumière aux petits angles est déterminée par deux facteurs : un paramètre de forme, P concernant la diffusion par les particules et un paramètre de structure, S, fonction de l'arrangement spatial des particules (Maughey *et al.*, 2001). L'intensité diffusée $I(q)$ est proportionnelle à ces deux facteurs :

$$I(q) \sim P(q) \times S(q)$$

Connaissant la nature des unités diffusant la lumière et leur arrangement spatial, on peut prédire le modèle de diffusion de la lumière. Le raisonnement inverse est plus délicat mais permettrait de remonter, à partir du profil de l'intensité diffusée, aux facteurs de structure et de forme et au type de mécanisme régissant la séparation de phases.

La décomposition spinodale est expliquée suivant la théorie de Cahn-Hilliard (1958). En appliquant cette théorie, la lumière passant à travers un système subissant une séparation de phases par DS est diffusée, où elle forme une auréole (Jai Lee *et al.*, 2004). Durant la décomposition spinodale, chaque fluctuation de concentration avec un vecteur de diffusion q contribue à la diffusion à un angle θ :

$$q = (4\pi n / \lambda) \sin(\theta/2)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente et n l'indice de réfraction du solvant.

Quelques fluctuations avec un vecteur d'onde q_{\max} sont prédominantes et contribuent à un maximum de l'intensité de la lumière diffusée à un angle θ_{\max} , formant l'auréole observée. La DS est caractérisée par l'apparition d'un maximum lors de l'évolution de $I(q)$ en fonction de q , à un vecteur de diffusion particulier différent de zéro. La présence d'un pic de diffusion (maximum) durant la DS indique la présence d'une structure périodique. La position du maximum, q_{\max} , est fixe durant la toute première étape de la DS puis se déplace vers les plus petits vecteurs de diffusion et le maximum d'intensité diffusée, I_{\max} , continue à augmenter au cours du temps (Figure 23). Ceci indique une croissance d'une longueur caractéristique, Λ , dite encore longueur de corrélation caractéristique et représente la distance moyenne entre les phases (interphase). Selon la théorie linéaire de Cahn-Hilliard, la pente de la droite $\log I$ (I étant l'intensité de la lumière diffusée) en fonction du temps à un angle fixe θ donne $R(q)$, le taux de croissance des fluctuations de concentration (Figure 23) :

$$I(q,t) \cong \exp[2R(q)t]$$

Dans les systèmes contrôlés par la DS et suivant la théorie de Cahn-Hilliard, la courbe de $R(q)/q^2$ en fonction de q^2 est linéaire. L'extrapolation à $q=0$ permet une estimation du coefficient de diffusion apparente, D_{app} , qui exprime la vitesse de la séparation de phases (Zoppi *et al.*, 1999) :

$$D_{app} = \lim_{q \rightarrow 0} [2R(q)/q^2]$$

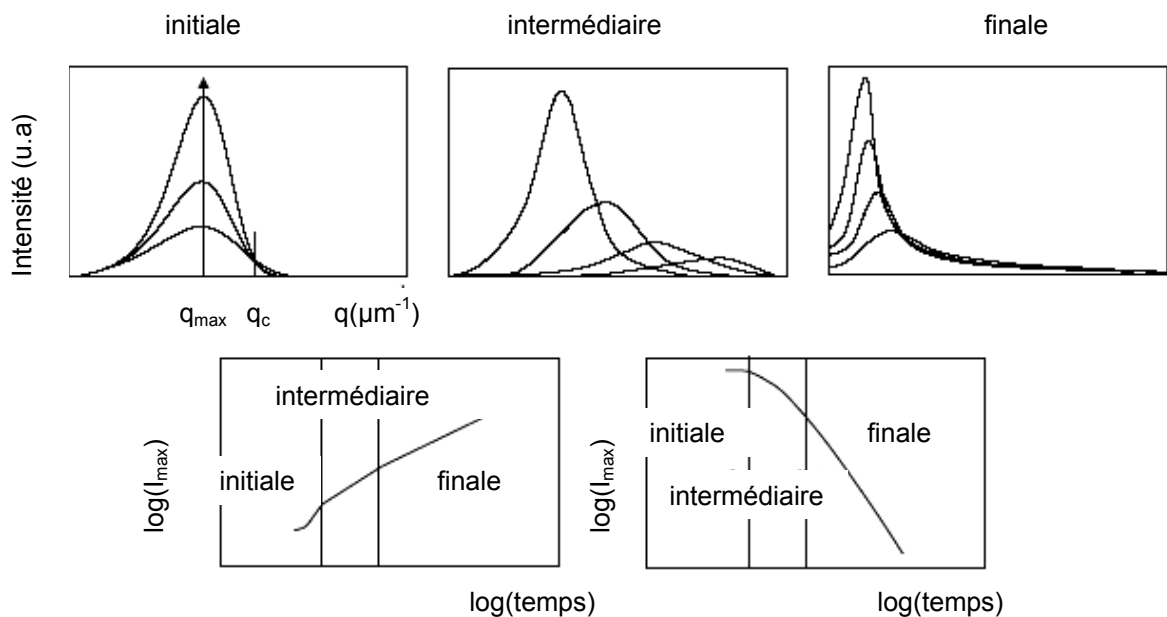


Figure 23 : Schéma illustrant l'évolution du pic de corrélation durant la DS.
 (d'après Maugey *et al.*, 2001)

D_{app} dépend des aspects thermodynamiques et cinétiques. Du point de vue cinétique, les solutions de polymère avec un solvant de poids moléculaire faible se démixent plus rapidement (D_{app} élevé) qu'un mélange du même polymère, mais avec un solvant de poids moléculaire élevé (Nunes et Inoue, 1996). Du point de vue thermodynamique, la séparation de phases est plus rapide quand la profondeur de la trempe est plus élevée (loin de la courbe spinodale et à l'intérieur de la région bi-phasique du diagramme ternaire). Très proche de la courbe spinodale, la vitesse est fortement ralentie et $D_{app} = 0$. Dans la DS, q_{max} peut être relié à la distance moyenne entre les phases, Λ , (Matsuyama *et al.*, 2000) suivant :

$$\Lambda = 2\pi / q_{max}$$

Durant les étapes intermédiaire et tardive, la croissance des domaines structuraux ou des gouttelettes induits par la séparation de phases suit une loi de puissance du type :

$$I_{max} \sim t^\beta \text{ et } q_{max} \sim t^{-\alpha}$$

L'exposant β est en relation avec le changement de volume des domaines de phase (de Hoog et Tromp, 2003). L'exposant α dépend du mécanisme dominant le transport de masse. Ainsi, trois principaux régimes de croissance ont été déterminés. Lorsque $\alpha = 1/3$, les phénomènes de diffusion sont prédominants et la croissance des gouttelettes se fait par coalescence ou par maturation d'Ostwald qui décrit la croissance de grosses gouttelettes aux dépens des petites. Dans les systèmes concentrés, la coalescence est dominante, alors que la maturation d'Ostwald devient prépondérante dans les systèmes dilués où les gouttelettes ont peu de chance de se rencontrer. Il en est de même dans les systèmes gélifiés dans lesquels la mobilité des gouttelettes est fortement réduite ou nulle (Butler et Heppenstall-Butler, 2001). Pour $\alpha = 1$, le régime de croissance est de type hydrodynamique lié aux mouvements de fluide (Tromp *et al.*, 1995). Pour $\alpha = 2/3$, l'inertie hydrodynamique du fluide devient prépondérante (Jai Lee *et al.*, 2004).

Au cours de la nucléation et croissance, l'augmentation de l'intensité de la lumière diffusée à un angle constant suit la loi de puissance suivante :

$$I = K(t - \tau)^{2n}$$

où I est l'intensité de la lumière diffusée à un angle constant ; K , la constante de croissance ; t , le temps et τ , le temps de latence nécessaire pour que la nucléation commence (généralement estimé à zéro). Dans le cas de nuclei sphériques, n possède une valeur de 1,5 dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion et une valeur de 3 pour une croissance contrôlée par l'interface (Wijmans *et al.*, 1985).

Dans le cas de la NC, l'intensité de la lumière diffusée, $I(q)$, décroît de façon monotone en fonction de q (Nunes et Inoue, 1996). Ce point caractéristique de la NC permet la distinction avec la DS. Cependant Eliçabe *et al.* (1997 ; 1998) ont montré l'apparition d'un pic de corrélation à $q \neq 0$ dans le cas de la NC, mais qui est présent dès le début du processus. Ceci peut être expliqué par l'apparition d'une zone de déplétion autour des nuclei avec une densité locale inférieure à celle du milieu (Tromp et Jones, 1996).

Radonanovic *et al.* (1992) se sont basés sur le temps d'induction pour différencier les deux mécanismes de NC et DS. Le temps d'induction est le temps nécessaire pour que les

fluctuations de concentration locales dépassent une barrière d'énergie libre afin de produire des nuclei stables. Ce temps d'induction est nul dans le cas de la DS.

Le démarrage de la séparation de phases dans le cas de la NC dépend d'une fluctuation de concentration suffisante pour rendre la croissance énergétiquement favorable. Dans la séparation des solutions, cette croissance va être limitée par la vitesse de diffusion, sauf dans les premiers stades après l'apparition des fluctuations de croissance (nucléation). Un gradient de concentration se développe à travers les nuclei en croissance, c'est la couche de déplétion. Durant le premier stade de la NC impliquant la croissance limitée par la diffusion des particules isolées, la taille moyenne des particules suit une loi de puissance avec un exposant de $\frac{1}{2}$:

$$R(t) \sim t^{1/2}$$

Après des temps plus longs, les couches de déplétion s'étendent et commencent à toucher les particules voisines. La croissance diminue, on entre alors dans un régime de transition avec des exposants entre $\frac{1}{6}$ et $\frac{1}{3}$ (Tromp et Jones, 1996).

Dans les phases tardives de la DS et de la NC, des gouttes séparées se sont formées et croissent par coalescence ou par maturation d'Ostwald. Dans les deux cas, leur croissance en fonction du temps suit une loi de puissance $\frac{1}{3}$.

IV. Applications des techniques membranaires en milieu hydrophobe

Un parcours des applications des techniques membranaires en milieu lipidique, permet de se rendre compte des avancées effectuées ainsi que des limites rencontrées. En premier lieu, les constituants des huiles végétales sont exposés. Le raffinage chimique usuel des huiles est décrit puis ses alternatives comme le raffinage physique et le raffinage par l'utilisation de membranes. Cette partie se termine par trois mécanismes originaux permettant d'élargir les axes de recherche dans le domaine des séparations membranaires en milieu hydrophobe.

IV.1. Constituants des huiles végétales

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons tout particulièrement aux huiles végétales qui sont principalement constituées de triacylglycérols (TAG). Néanmoins, l'huile contient un certain nombre de molécules minoritaires qui sont en partie éliminées durant les étapes de raffinage des huiles brutes (Poisson et Narce, 2003).

- Les mono et di-glycérides ainsi que les acides gras (AG) sont considérés comme des produits de dégradation des TAGs. En plus de leurs mauvaises qualités gustatives, leur présence facilite l'oxydation des autres composants des huiles.
- Les phospholipides : ils proviennent des membranes cellulaires. Ils doivent être éliminés, sinon ils peuvent agir comme agents émulsifiants, induire une perte de l'huile neutre et la formation de produits finis de faible qualité (Subramanian et Nakajima, 1997). On distingue deux classes :
 - Les phospholipides hydratables, PLH
 - Les phospholipides non hydratables, PLNH
- Les stérols : de part leur faible affinité avec l'eau, ils sont considérés comme ayant des propriétés émulsifiantes. Dans les corps gras, ils se trouvent à l'état libre ou sont estérifiés par des acides gras.
- Les cires : elles sont considérées comme des constituants de l'enveloppe de la graine. Ce sont des esters d'acides gras et de mono-(ou di-) alcools insolubles dans l'eau en raison de leur masse moléculaire élevée.
- Les pigments : ils donnent la couleur aux huiles et matières grasses. On distingue principalement les caroténoïdes, chlorophylles et gossypols, ces derniers étant notamment présents dans les huiles de coton.
- Les vitamines : on retrouve principalement de la vitamine E en mélange d' α -, β -, γ - et δ -tocophérols, ayant un pouvoir antioxydant puissant. La vitamine K est présente dans certaines huiles végétales comme l'huile d'olive et joue un rôle important dans la coagulation du sang.

Dans les parties qui suivent (paragraphe IV.2 ; IV.3 et IV.4) seront décrits, respectivement, le raffinage chimique usuel des huiles, puis le raffinage physique et enfin les alternatives membranaires au cours des différentes étapes de raffinage, trouvées dans la littérature.

IV.2. Procédé usuel de raffinage chimique des huiles

IV.2.1. L'extraction

A l'exception des huiles de fruits, les huiles de graines végétales sont généralement extraites par trituration des graines, suivie d'une extraction par solvant. L'hexane est le solvant de choix à cause de sa structure alkylée similaire à celle des chaînes d'acides gras dans les triglycérides. Le choix du solvant dépend de son énergie de dissolution dans les lipides et de son enthalpie de vaporisation. Les propriétés de transport du mélange solvant-lipide suivent la séquence suivante (Kuk *et al.*, 1989) :

- transport des molécules de solvant par diffusion jusqu'aux lipides de la graine,
- dissolution des lipides,
- transport du mélange résultant par diffusion vers l'extérieur de la masse.

Le miscella ainsi formé est ensuite distillé pour séparer l'huile de l'hexane. Ceci implique une grande quantité d'énergie (530 kJ par kg d'huile) en raison de l'étape de changement de phase du solvant (Raman *et al.*, 1996).

IV.2.2. Le raffinage

Afin d'éliminer les molécules indésirables, il est nécessaire de procéder au raffinage qui comporte 4 étapes : le dégommeage, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation.

IV.2.2.1. Le dégommeage

Une huile raffinée mal débarrassée de ses phospholipides s'acidifie, s'oxyde et développe plus rapidement un goût désagréable ; par ailleurs l'élimination incomplète des composés phosphorés peut avoir comme conséquence de créer un certain nombre de difficultés dans les étapes ultérieures du raffinage (Gibon et Tirtiaux, 1998).

Les phospholipides facilement hydratables sont aisément extraits par simple dégommeage à l'eau qui s'opère en général directement après l'extraction. Dans ce cas, les phospholipides sont précipités par hydratation suivie d'une agitation et d'une centrifugation. Le contenu en phospholipides d'une huile de qualité moyenne est réduit à 1800-6000 mg/kg et le contenu en phosphore à 60-200 mg/kg.

Les phospholipides non hydratables, dont la quantité dépend de la nature de l'huile mais aussi du soin apporté lors de l'extraction, nécessitent un traitement supplémentaire. Il est généralement réalisé par contact avec une solution acidifiée (acide citrique ou phosphorique), qui augmente l'hydratation des sels d'acide phosphatidique et abaisse le contenu en phospholipides à moins de 1500 mg/kg (Subramanian et Nakajima, 1997).

IV.2.2.2. La neutralisation

Les acides gras libres sont indésirables à cause de leur effet pro-oxydant contribuant à la diminution de la durée de vie de l'huile (Hafidi *et al.*, 2005). La neutralisation alcaline (souvent l'hydroxyde de sodium) précipite les acides gras libres en savons. Ces derniers sont enlevés par séparation mécanique. On observe une perte considérable de l'huile neutre en raison de la saponification due à la soude. Malgré cela, la neutralisation chimique reste appliquée en industrie, car elle permet d'atteindre un niveau acceptable d'acides gras libres (jusqu'à 0,03%) (Bhosle et Subramanian, 2005).

IV.2.2.3. La décoloration

Des terres décolorantes ajoutées aux huiles à raison de moins de 1% en masse fixent les pigments (caroténoïdes et chlorophylles) mais aussi les produits d'oxydation, les traces métalliques et les résidus de savon. Les traces de métaux (cuivre, manganèse...) ont l'inconvénient d'être des catalyseurs d'oxydation très efficaces et donc des facteurs puissants d'instabilité des huiles, même à faible concentration. Un lavage acide les élimine aisément au cours d'un raffinage chimique (Parmentier *et al.*, 2003).

IV.2.2.4. La désodorisation

Cette dernière étape consiste en une injection de vapeur d'eau dans l'huile chauffée à haute température et basse pression. La vapeur d'eau entraîne principalement les composés volatils responsables des saveurs indésirables.

IV.3. Le raffinage physique des huiles

Les méthodes alternatives de raffinage physique ont été développées en réponse à des réglementations de plus en plus strictes vis-à-vis de l'environnement. De plus, le raffinage

chimique présente encore le désavantage d'entraîner des pertes importantes en huile neutre. Les principales voies de raffinage physique sont résumées dans les paragraphes suivants.

IV.3.1. Les nouvelles méthodes de dégomme

Le terme de raffinage physique remonte aux débuts du XX^{ème} siècle avec les travaux de Hefter et Wecker qui montrèrent la possibilité de désacidifier l'huile par distillation à haute température avec de la vapeur surchauffée (Gibon et Tirtiaux, 1998). Dans ce cas, les acides gras sont distillés lors de l'étape de désodorisation et il est donc nécessaire d'éliminer les phospholipides dès le début du raffinage. Cela a entraîné le développement d'un certain nombre de méthodes de dégomme ayant toutes pour objet de réduire au maximum le niveau de phosphore. Les méthodes de dégomme associées au raffinage physique permettent d'aboutir à des taux de phosphore résiduel pouvant varier entre 5 et 30 ppm. Parmi les méthodes les plus récentes, on note (Gibon et Tirtiaux, 1998) :

- Le dégomme enzymatique : développé par Lurgi (Enzymax) où, sous l'action de la phospholipase A2, les phospholipides non hydratés sont convertis en lyso-phospholipides, insolubles dans l'huile. Cette technique reste assez coûteuse et nécessite toujours de la soude,
- Le dégomme micellaire par ultrafiltration : il permet de séparer les micelles de phospholipides formées en milieu solvant,
- Le dégomme à sec : combine un contact acide et une décoloration sur terres activées. La quantité de terre décolorante étant proportionnelle à la quantité de phospholipides, ce dégomme est préconisé pour les huiles à faible taux en phospholipides,
- Les dégommes acide et acido-basique: en ajoutant l'acide (acide phosphorique ou citrique), il y a complexation avec les cations divalents. Dans le dégomme acide, on ne rajoute que de l'eau. L'ajout de la soude dans le cas du dégomme acido-basique permet une neutralisation partielle des acides gras. Ceci permet de garder un degré de neutralisation suffisamment faible pour éviter la formation de savons. Dans les deux types de dégommes, l'huile est passée dans des centrifugeurs permettant la séparation des gommes et de l'huile neutre.

Les principales méthodes de dégomme acide et acido-basiques mises au point sont :

- Special degumming (Société Alfa-laval) (Nilsson-Johansson *et al.*, 1988)

- Uni- et Super degumming (société Unilever) (Segers et Van de Sande, 1982 ; Van de Sande et Segers, 1989)
- Top degumming (Société Vandemoortele) (Dijkstra et Van Opstal, 1989)
- Le dégommeage SOFT (Société Tirtiaux) (Gibon et Tirtiaux, 1998) : comporte une étape de complexation des phospholipides par l'agent chélatant EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) qui augmente l'hydratabilité de l'acide phosphatidique et de la phosphatidylcholine, suivie d'une étape de transfert de la totalité des phospholipides (hydratables et non hydratables) en phase aqueuse. L'émulsion est ensuite brisée par décantation ou centrifugation.

IV.3.2. La désacidification physique

Le tableau 3 regroupe les différents types de désacidification physique.

Tableau 3 : Méthodes alternatives pour la désacidification (d'après Bhosle et Subramanian, 2005).

Procédures	Limites
1 <i>Désacidification biologique</i> A- microorganismes	A- AG à longue chaîne uniquement, l'utilisation d'AG dépend de leur solubilité dans l'eau.
B- ré-estérification enzymatique	B- Coût élevé de l'enzyme.
2 <i>Ré-estérification chimique</i>	Ré-estérification au hasard. Polymérisation thermique. Processus coûteux.
3 <i>Extraction par solvant</i>	Opération coûteuse énergétiquement. Désacidification incomplète (solubilité TAG augmente avec les AG dans le milieu).
4 <i>Raffinage par vapeur</i> <i>Distillation moléculaire</i>	Températures élevées, possibilité de réactions secondaires.
5 <i>Extraction par fluide supercritique</i>	Processus coûteux.
6 <i>Raffinage par vapeur de gaz inerte</i>	Processus coûteux.
7 <i>Procédés membranaires</i>	Faible différence de poids moléculaire entre TAG et acides gras libres (AGL) pour la séparation. Pas de membrane sélective disponible. Faible flux de perméat.

- La désacidification biologique :
 - Les microorganismes assimilent sélectivement les AGL pour leur propre croissance (Cho *et al.*, 1990).
 - Certaines lipases microbiennes synthétisent un triglycéride à partir de trois acides gras et d'un glycérol. Ce processus permet d'avoir une huile finale de bonne qualité et une moindre perte durant le raffinage.

- La ré-estérification chimique permet de convertir les AGL en glycérides neutres par ré-estérification avec des groupements hydroxyles restant dans l'huile (ou ajout des groupements hydroxyles à partir du glycérol) à des températures élevées, une atmosphère inerte, avec ou sans catalyseur.

- L'extraction par un solvant exploite la solubilité différente des AG et des glycérides neutres dans différents solvants organiques. L'extraction se fait à température ambiante et à la pression atmosphérique, préservant ainsi les composants naturels. A cause des points d'ébullition différents du solvant et des composés gras, la récupération du solvant à partir de l'huile raffinée peut être effectuée (Pina et Meirelles, 2000).

- Raffinage par la vapeur d'eau et distillation moléculaire : le raffinage par la vapeur d'eau (200-270°C) à faible pression permet d'enlever les AGL, les substances insaponifiables et les composés âcres. Il prend l'avantage sur la neutralisation chimique, grâce à ses implications sur l'environnement (Bhosle et Subramanian, 2005). Les pertes en huile sont réduites et l'opération de neutralisation est simplifiée. Par contre, ce type de raffinage peut induire l'oxydation des huiles fortement insaturées.

La distillation moléculaire, contrairement à la distillation conventionnelle, préserve les substances naturelles comme les tocophérols et les phytostérols (Bhosle et Subramanian, 2005).

- Extraction par un fluide supercritique : le CO₂ supercritique a prouvé son efficacité dans la désacidification des huiles à contenu élevé en AGL. Contrairement aux huiles extraites avec l'hexane, ces huiles ne contiennent pas de phospholipides et autres composants complexes et ne nécessitent donc pas de dégommeage. Ce process a les avantages de

s'effectuer à basse température, avec un solvant inerte et permettre une séparation sélective (Ooi *et al.*, 1996).

- Raffinage par vapeur de gaz inerte : l'utilisation de l'azote à la place de la vapeur procure une plus grande efficacité sur la vaporisation des AGL, moins de perte de la fraction insaponifiable, un entraînement minime des TAG ainsi qu'une diminution du risque d'oxydation (Ruiz-Mendez *et al.*, 1996).

- Raffinage par les techniques membranaires : le paragraphe suivant sera entièrement consacré à ces techniques.

IV.4. Alternatives membranaires au cours du raffinage

IV.4.1. Introduction

A l'exception de l'huile d'olive extra vierge, toutes les huiles végétales doivent subir un raffinage afin d'enlever les composants indésirables et obtenir une huile stable, pure et ayant les caractéristiques organoleptiques recherchées par le consommateur. Ce raffinage, comme on l'a vu, peut se faire par des moyens chimiques ou physiques. Les deux schémas nécessitent une grande consommation d'énergie. De plus, l'huile subit des traitements à température élevée durant ces deux modes de raffinage ce qui a des conséquences directes sur les composants responsables de la qualité de l'huile. Parmi celles-ci, on peut citer les altérations de polymérisation, hydrolytiques et oxydatives. Le raffinage physique, outre les solutions qu'il peut apporter, n'est pas exempt des réactions de stéréo isomérisation et de polymérisation (Hafidi *et al.*, 2005). Afin de remédier à ces inconvénients, toute la recherche s'est activée depuis plus d'un demi siècle pour trouver des alternatives diminuant la consommation d'énergie et les réactions secondaires. Les procédés membranaires ont surgi dans le domaine de l'huilerie suite au brevet de Sen Gupta en 1977 qui propose un procédé original de dégomme. Les économies d'énergie ont été estimées à 15-22 trillions de kJ/an en remplaçant les étapes conventionnelles de raffinage par des techniques membranaires (Koseoglu et Engelgau, 1990). Avec leur caractère non polluant et leur faible consommation d'énergie, les procédés membranaires devraient trouver leur place dans les étapes de raffinage, mais des progrès restent à faire sur leur adaptabilité aux milieux lipidiques, puis leur transfert à l'échelle industrielle.

IV.4.2. L'extraction

L'extraction conventionnelle des graines avec l'hexane donne lieu à un miscella qui doit être évaporé par la suite pour séparer l'huile de l'hexane. Ceci requiert une grande quantité d'énergie à cause de l'étape de changement de phase du solvant. De plus, les vapeurs explosives du solvant posent des problèmes de sécurité. L'éthanol a été envisagé comme alternatif à l'hexane à cause de sa capacité à extraire les gossypols et aflatoxines (Kuk *et al.*, 1989). Cependant, l'éthanol possède une chaleur latente de vaporisation plus élevée que l'hexane.

Le miscella peut être passé à travers une membrane adéquate qui serait perméable au solvant et retiendrait l'huile. Le perméat, essentiellement formé de solvant, peut être recyclé alors que le rétentat repasse à travers des stades membranaires successifs permettant la récupération maximale du solvant, afin de ne laisser qu'une quantité minimale de solvant à évaporer (Raman *et al.*, 1996). La clé de cette alternative réside dans le matériau membranaire et sa résistance aux solvants.

Des membranes d'osmose inverse en polyamide ont été étudiées pour la récupération de l'éthanol par Kuk *et al.* (1989) mais elles n'ont pas permis de séparations satisfaisantes. De plus les membranes ne supportent pas de longs séjours en milieu solvant. Koeseoglu *et al.* (1990) ont testé une grande variété de membranes d'osmose inverse et d'ultrafiltration avec l'hexane, l'isopropanol et l'éthanol. Ils ont trouvé que la membrane en polyamide est la moins affectée par les solvants, mais elle présente les mêmes inconvénients de stabilité à long terme et d'efficacité de rétention d'huile.

IV.4.3. Le raffinage

IV.4.3.1. Le dégommeage

Les membranes d'ultrafiltration permettent le passage des triglycérides, des acides gras libres et du solvant en retenant les phospholipides. Subramanian et Nakajima (1997) ont utilisé des membranes composites hydrophobes comportant une couche active en silicone et des couches support en polysulfone et polyimide. Ces deux types de membranes ont permis une rétention respective des phospholipides de 99,7 à 99,5%. Dans le processus conventionnel, le contenu en phospholipides est réduit à 22,9% et formé majoritairement de phospholipides hydratables. Le contenu est encore réduit dans les étapes suivantes de désacidification et de blanchiment. La réduction efficace en une seule étape après passage sur

membrane suggère que les phospholipides rejetés ne sont pas uniquement hydratables. Toutefois, même si ces expériences montrent une stabilité à long terme, le flux reste très faible, ce qui empêche une véritable adoption industrielle. L'ordre de perméation décroissant des différents composés sur des membranes hydrophobes denses est le suivant: tocophérols, acides gras libres, triglycérides, aldéhydes et peroxydes (Subramanian *et al.*, 1998a ; 1998b). La perméation préférentielle des acides gras libres et tocophérols est attribuée à l'effet solution-diffusion et donc à l'interaction entre les molécules individuelles et la couche active de la membrane. Dans le cas des phospholipides, ces tensioactifs ayant des groupements hydrophobes et hydrophiles, peuvent former des micelles inverses dans des systèmes non aqueux comme les huiles végétales et les miscella hexane-huile au-dessus de la CMC (concentration micellaire critique). Cette organisation micellaire des phospholipides fait appel à une structuration autour d'impuretés plus ou moins hydrophiles, dont l'eau elle-même (Subramanian *et al.*, 2001). Ces micelles peuvent être retenues par des membranes d'ultrafiltration par exclusion de taille (Subramanian *et al.*, 2001 ; 1998a ; 1998b ; Hancer *et al.*, 2002). Dans le cas où la concentration est en dessous de la CMC, la rétention des phospholipides est due à leur faible sorption par le matériel membranaire (Subramanian *et al.*, 2001). Un dégommeage sur de l'huile brute a permis de séparer jusqu'à 77% des phospholipides et d'améliorer la séparation jusqu'à 97% environ en ajoutant de l'eau (Koris et Vatai, 2002). Un dégommeage et une désacidification simultanés ont été réalisés par pré-traitement de l'huile brute afin de neutraliser les AGL (Hafidi *et al.*, 2005). Dans les conditions adéquates, ces sels d'acides gras, les phospholipides et l'eau peuvent former des structures en agrégats qui sont ensuite éliminées par microfiltration. Cette approche sans l'assistance par solvant nécessite de nouveaux matériaux barrières, assurant une bonne réjection des phospholipides, avec des débits de perméation élevés et stables dans le temps (Pioch *et al.*, 1998). Le colmatage reste un problème majeur et le débit initial ne peut parfois être restauré, même après nettoyage.

IV.4.3.2. La désacidification

On peut lister des tentatives de désacidification avec ou sans solvant, par utilisation de membranes poreuses ou non. Le poids moléculaire des acides gras est inférieur à 300 Da et celui des triglycérides en moyenne supérieur à 800 Da. Le processus idéal impliquerait l'utilisation de membranes hydrophobes avec une taille de pores si spécifique qu'elle permettrait la séparation des acides gras et des triglycérides (Bhosle et Subramanian, 2005).

Cependant, cette différence de poids moléculaire est très faible pour permettre l'utilisation seule des membranes de nanofiltration dans la séparation. Dans le modèle triglycéride-acide oléique, l'acide oléique passe préférentiellement à cause de sa plus grande solubilité et sa diffusivité dans le matériel membranaire (Subramanian *et al.*, 2001). Mais la sélectivité reste inadaptée pour une application industrielle. Une séparation partielle des acides gras dans l'hexane est observée en utilisant une membrane de nanofiltration convenable (Raman *et al.*, 1996). Une réduction de 40% dans la concentration en acides gras libres est ainsi obtenue et plus de 50% de réduction de l'énergie nécessaire pour évaporer l'hexane est observée. Sen Gupta (1985) a proposé une méthode dans laquelle l'association chimique des acides gras en micelles permet leur séparation ultérieure par ultrafiltration sur membrane. Comme nous l'avons signalé précédemment, une réduction simultanée des acides gras et des phospholipides dans les huiles brutes a pu être effectuée par addition d'hydroxyde de sodium suivie de microfiltration (Pioch *et al.*, 1998). D'autres auteurs ont utilisé une extraction aux solvants, comme l'éthanol (Kumar et Bhowmick, 1996), suivie d'une filtration avec des membranes cellulosiques et non cellulosiques. Ce sont les membranes en polyamide (MWCO 500-600 Da) qui ont montré la meilleure sélectivité dans la séparation des acides gras. Cependant, l'introduction d'un second solvant dans le process n'est pas réellement avantageuse par rapport à une désacidification directe sur membrane.

IV.4.3.3. Le blanchiment et la décoloration

Les terres décolorantes ajoutées aux huiles à raison de moins de 1% en masse fixent les pigments et impuretés diverses, l'ensemble étant ensuite éliminé par filtration. Toutefois, la rétention d'huile par le gâteau est loin d'être négligeable : elle est évaluée à 20 000 tonnes d'huile par an aux Etats-Unis (Parmentier *et al.*, 2003). De plus, les boues formées posent un réel problème d'environnement. D'autres équipes, comme celle de Koseoglu *et al.* (1990), ont testé plusieurs membranes pour extraire le gossypol de l'huile de coton.

IV.4.3.4. Le décirage

Le décirage des huiles est une opération qui se prête bien à une technologie de filtration sur membrane. L'inconvénient majeur est que les cires se déposent sur la membrane qu'elles colmatent très rapidement, d'où la nécessité d'une conduite spécifique du procédé pour refondre les cires périodiquement (Parmentier *et al.*, 2003).

IV.5. Séparation des phases huile/eau par membranes

La séparation des phases aqueuse et hydrophobe par membrane a été étudiée tout d'abord dans l'industrie pétrolière pour la séparation eau salée/pétrole brut. Dans les milieux alimentaires, la séparation des émulsions huile dans l'eau a été appliquée dans plusieurs milieux : laits végétaux, laits animaux, sous-produits (babeurre, sérums) et émulsions pauvres (eaux usées de laiterie, d'huilerie) (Parmentier *et al.*, 2003). Idéalement, une phase continue est poussée à travers la membrane par l'application d'une pression transmembranaire tandis que la phase dispersée est retenue à la surface par un effet de tamis. Mais les gouttelettes liquides sont déformables et peuvent passer au travers des pores si la pression appliquée est supérieure à la pression capillaire de la phase dispersée (Hlavacek, 1995). Les membranes de microfiltration donnent des flux convenables mais peuvent permettre le passage de l'huile. Pour cela, les membranes d'ultrafiltration, avec des pores plus petits sont préférables et ont été utilisées dans la plupart des applications. Ces membranes sont polymériques (acétate de cellulose, polysulfone ou polyéthersulfone) ou inorganiques (alumine, verre) avec des seuils de coupure de 20000 à 50000 Da (Kong et Li, 1999). Des membranes hydrophiles permettent la séparation mais induisent la récupération de grandes quantités de perméat d'eau et donc une consommation élevée d'énergie et de surface membranaire. Parmi ces membranes hydrophiles, les membranes en céramique sont les plus efficaces à cause de leurs propriétés physiques et chimiques uniques assurant leur stabilité (Koltuniewicz et Field, 1996). Les membranes en céramique ont été davantage modifiées avec une couche de zircone afin d'augmenter l'efficacité de la séparation (Yang *et al.*, 1998).

Lors de l'utilisation de membranes hydrophobes, comme en fluorure de polyvinylidène (PVDF) (Kong et Li, 1999) ou en polypropylène (Daiminger *et al.*, 1995), l'huile est produite comme perméat mais en plus faible quantité. La séparation des émulsions par membranes impliquent des phénomènes de déformation de gouttelettes, de coalescence et même d'inversion de phase (Koltuniewicz *et al.*, 1995).

Dans les eaux usées, l'huile et les graisses peuvent exister sous trois formes : libre, dispersée ou émulsifiée, la différence se faisant suivant la taille. Dans les émulsions huile/eau, l'huile libre est caractérisée par des gouttes de taille supérieure à 150 μ m, de 20-150 μ m dans l'huile dispersée et de moins de 20 μ m dans l'huile émulsifiée (Cheryan et Rajagopalan, 1998). Les techniques conventionnelles dans le traitement des eaux usées incluent la séparation par gravité, flottation par air dissous, démulsiification par coagulation et floculation. Ces techniques ne sont pas toutes efficaces pour la séparation d'émulsions stables,

dans lesquelles les gouttes sont de petite taille (Cheryan et Rajagopalan, 1998). Les techniques membranaires ont l'avantage de produire une meilleure qualité du perméat, de moindres coûts énergétiques et un traitement final réduit des effluents.

De plus, la séparation huile/eau n'est pas uniquement fondée sur des effets de discrimination par la taille, mais aussi sur des interactions entre les milieux à séparer et la membrane (Kocherginsky *et al.*, 2003). Parmi les paramètres influençant la séparation huile/eau, on peut citer : le type de membrane, les conditions expérimentales comme la pression transmembranaire, la vitesse de recirculation, la concentration du milieu d'alimentation et la température (Koltuniewicz et Field, 1996).

Lors du passage du perméat à travers la membrane, un colmatage s'installe et peut s'avérer irréversible, suite à la physisorption ou chimisorption des particules sur la surface de la membrane et des pores. Dans le cas des milieux alimentaires, les protéines sont souvent responsables de ce phénomène en formant des films à la surface des membranes (Parmentier *et al.*, 2003). Dans le cas des émulsions huile/eau, on opte pour des modifications chimiques et physiques afin d'améliorer le flux et éviter le colmatage. Ces études visent à l'identification des espèces responsables du colmatage et à changer l'hydrophobicité de la surface par un greffage chimique de polymères (Lindau et Jönsson, 1999 ; Faibish et Cohen, 2001).

IV.6. Mécanismes originaux de séparation dans les milieux hydrophobes

IV.6.1. Spécificité des milieux hydrophobes

Même si les membranes ont été utilisées dans les étapes de raffinage, les résultats ne sont que partiellement satisfaisants et les techniques membranaires ne peuvent être appliquées à elles seules dans l'industrie. Ceci peut être à cause des démarches qui ont été adoptées en essayant d'appliquer les lois qui régissent les milieux aqueux aux milieux lipidiques. Or, l'organisation moléculaire des milieux hydrophobes n'a rien à voir avec ce qui est observé dans les solutions ioniques ou macromoléculaires dans l'eau (Parmentier et Fanni, 1998). En effet, dans les milieux lipidiques, la ressemblance des molécules et la dispersion des masses moléculaires (entre 500 et 1000 daltons) ne permettent pas une filtration en terme d'exclusion de taille.

D'autre part, l'eau qui est le solvant majoritaire dans les milieux vivants, doit être remplacée par des solvants organiques dans les milieux lipidiques. Des études récentes ont consisté à étudier la stabilité des matériaux membranaires dans les systèmes non-aqueux afin

de développer des modèles de transport pour la perméation du solvant organique (Bhanushali *et al.*, 2001) puis des solutés (Bhanushali *et al.*, 2002). Pour la perméation du solvant à travers une membrane polymérique hydrophobe, les auteurs utilisent des paramètres comme la viscosité et le volume molaire du solvant. Ce modèle peut être étendu à différents types de membranes (hydrophile et hydrophobe) en utilisant des propriétés comme l'énergie de surface de la membrane et la sorption du solvant. Ce modèle se fonde sur l'approche de la solution-diffusion en tenant compte des différents paramètres cités auparavant et donne une bonne corrélation pour les alcools et les alcanes (Bhanushali *et al.*, 2001). Le flux du solvant devient :

$$J \propto A \propto \left(\frac{V_m}{\mu} \right) \left(\frac{1}{\phi^n \gamma_{sv}} \right)$$

où A est le coefficient de perméabilité au solvant ; V_m , le volume molaire du solvant ; μ la viscosité du solvant ; ϕ la sorption du solvant et γ_{sv} l'énergie libre de surface de la membrane.

Dans le cas du transport d'un soluté à travers une membrane en milieu hydrophobe, l'interaction soluté-membrane et solvant-membrane doivent être prises en compte (Bhanushali *et al.*, 2002 ; Tsuru *et al.*, 2001) :

- si le soluté a une plus grande affinité que le solvant pour la membrane, le rejet est faible.
- si l'interaction membrane-solvant est plus importante que l'interaction membrane-soluté, le rejet est élevé.
- si le solvant et le soluté ont une affinité faible/forte avec la membrane, le rejet est déterminé par les espèces ayant l'affinité relative la plus élevée.

Dans le cas des solutés, le modèle de solution-diffusion ne peut être appliqué sans introduire un effet de couplage solvant-soluté. Le modèle de Spiegler-Kedem (Gilron *et al.*, 2001) et le modèle du pore (Mehdizadeh et Dickson, 1991) tenant compte des effets de couplage soluté-solvant-membrane peuvent être utilisés comme modèles de prédiction.

Toutefois, même si ces modèles tentent d'établir des théories de la réjection dans les milieux hydrophobes, les systèmes modèles soluté-solvant à séparer sont très simplifiés et très loin des milieux complexes qu'on trouve dans la réalité. De plus, toutes les transformations utilisant des solvants sont maintenant mises à l'index et la similarité avec les phénomènes observés en milieu aqueux est une direction de recherche stérile, tant les propriétés des milieux différents (Parmentier et Fanni, 1998). Au cours de quelques travaux sur le

fractionnement de l'huile de beurre et la matière grasse laitière anhydre (MGLA), des hypothèses originales ont été émises et ont conduit à des recherches selon deux axes parallèles.

IV.6.2. Hypothèse de l'organisation micellaire

Le brevet de Parmentier *et al.* (1993) a consisté à fractionner la matière grasse laitière anhydre suivant les points de fusion des triglycérides dont la gamme dans le beurre s'étend de -40°C à +70°C. Compte tenu de la répartition des acides gras sur le glycérol, les points de fusion des mélanges complexes de triglycérides ne sont pas strictement liés à leur composition en acides gras, mais dépendent directement de l'insaturation globale de la molécule (Parmentier *et al.*, 2003). Toute transformation qui affecte ce paramètre structural conduit à deux types de fractions : la plus insaturée, à bas points de fusion et la plus saturée, à hauts points de fusion. Une filtration frontale de l'huile de beurre sur une membrane en acier fritté inoxydable (pores 0,5 µm) a mis en évidence la répartition des triglycérides suivant le poids moléculaire et l'indice d'insaturation (Bornaz *et al.*, 1995a). Ce phénomène a été exploité en filtration tangentielle et caractérisé par le suivi du contenu en matières grasses solides (SFC) (Bornaz *et al.*, 1995b). L'équipe a observé une divergence des SFC entre le perméat et le rétentat indiquant qu'une partition moléculaire avait lieu. De là vient l'hypothèse d'une organisation micellaire dans laquelle un mélange de triglycérides, à l'échelle microscopique, et proche de son point de fusion, n'est pas un système homogène (Fanni et Parmentier, 2000) : des structures organisées apparentées aux formes solides peuvent exister au sein du liquide. Ces structures forment dans une plage de stabilité thermique limitée des agrégats ou des structures "micellaires" qui pourraient être filtrés.

IV.6.3. Hypothèse de l'interaction molécule/membrane

Un autre mécanisme de fractionnement sur membrane met en avant les interactions entre les molécules et la couche de filtration. Une filtration frontale de l'huile de beurre sur différentes couches d'oxydes métalliques (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) montre une discrimination dépendant de la nature chimique de la couche (El'Ama *et al.*, 2000a). La suite de l'étude a mis l'accent sur la nature chimique de la couche barrière par une percolation de l'huile de beurre sur une colonne de billes de verres modifiées à différentes concentrations par du silicone et donnant lieu à des supports d'hydrophobicité variable (El'Ama *et al.*, 2000b).

Ces couches modifiées ont permis de diviser les triglycérides en trois groupes : les molécules à courte chaîne retenues par un effet stérique, les molécules de taille moyenne qui traversent le support à cause de leur comportement intermédiaire et les TAG à longue chaîne qui traversent le support à cause des interactions hydrophobes. Les interactions hydrophiles ou hydrophobes entre les TAG et la couche filtrante dépendent de leur conformation à l'interface polaire/non polaire modulée par la longueur de ces chaînes et leur insaturation. Ainsi devant une couche hydrophobe, la conformation en "diapason" domine et les chaînes d'acides gras peuvent engager des liaisons Van der Waals avec la couche. Face à une couche hydrophile, la conformation en "trident" permet aux oxygènes des liaisons esters des triglycérides d'engager des liaisons hydrogène avec les OH du support (Fanni et Parmentier, 2000). Ainsi, les TAG en configuration compatible avec la surface des pores traverseront la membrane et ceux qui ont des propriétés inverses seront exclus de la proximité de la membrane et rejetés dans la masse du liquide (Parmentier *et al.*, 2003).

Des travaux sur l'adsorption des TAG sur des couches de silice traitées de façon à les rendre hydrophiles ou hydrophobes, montrent une interaction entre les TAG insaturés et la silice hydrophile (Lonchamp, 2001) avec une implication directe de la liaison ester.

Dans les études sur le colmatage des membranes, des interactions entre les phospholipides et la membrane permettent d'expliquer l'adsorption de ces derniers, même si leur taille est inférieure à celle des pores (Hafidi *et al.*, 2003). Avec les glycérides comme la trioléine et la dioléine, une adsorption sur alumine a lieu à l'aide d'une liaison hydrogène entre les carbonyles de l'ester carboxylique et les hydroxyles de la surface (Hafidi *et al.*, 2004). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de démontrer que l'adsorption physique des TAG et particulièrement de l'acide oléique sur la silice impliquait une liaison hydrogène entre les carbonyles des TAG et les groupements silanols de l'acide silicique (Adhikari *et al.*, 1994 ; Yates *et al.*, 1997 ; Lonchamp, 2001).

Ces deux hypothèses fortement schématiques mais expérimentalement fondées, ouvrent de nouvelles voies au développement des techniques membranaires en milieu lipidique, basées sur la synthèse de nouveaux matériaux de filtration.

IV.6.4. Modèle théorique de la jonction hydrophile/hydrophobe

Des travaux récents concernant des moyens de contrôler les propriétés physiques et chimiques des surfaces fonctionnalisées ont été publiés. Parmi ceux-ci, une irradiation UV

($\lambda=365$ nm) permet de re-transformer une surface rendue hydrophobe par des groupements fonctionnalisés, en son état hydrophile initial (Critchley *et al.*, 2005). Une surface fonctionnalisée par des groupements amines est masquée par des groupements hydrophobes de protection (fluorocarbone) qui, sous l'action de la lumière UV, sont clivés. La surface retrouve alors son état hydrophile initial. D'autres études ont permis le passage d'une surface de dioxyde de Titane (TiO_2) hydrophile sous l'action d'une irradiation UV à un état hydrophobe sous l'action de la lumière visible (Miyachi *et al.*, 2002).

Une approche similaire consiste à utiliser un potentiel électrique pour induire une surface à propriétés hydrophiles/hydrophobes réversibles (Lahann *et al.*, 2003). Une monocouche auto-assemblée d'un dérivé de l'acide hexadécanoïque (MHA) sur de l'or est chargée avec des groupements globulaires qui contrôlent la densité moléculaire. Par suite de leur clivage, une différence de potentiel électrique est appliquée et permet une transition conformationnelle réversible entre des états hydrophile et hydrophobe (Figure 24). Le potentiel électrique attire les groupements carboxylates de la surface vers le support en or, exposant ainsi les chaînes aliphatiques des molécules MHA vers le milieu environnant.

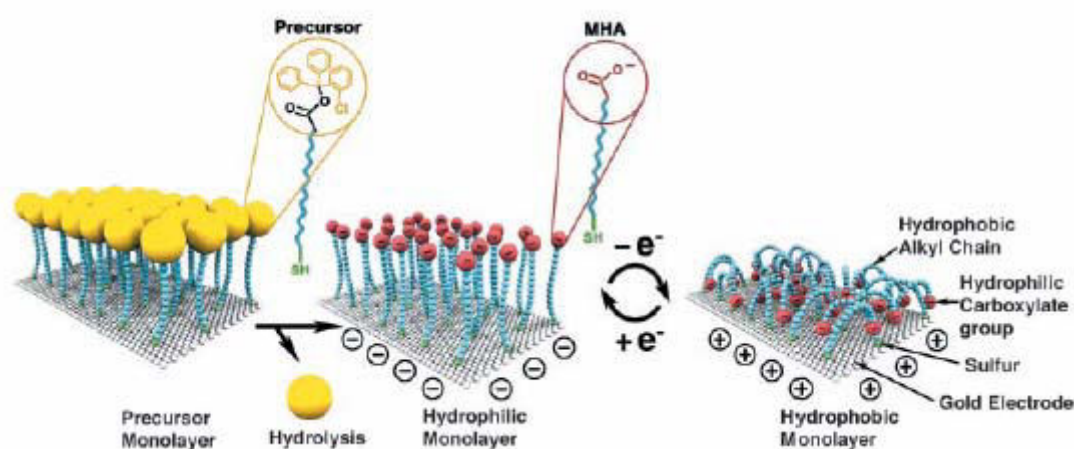


Figure 24 : Transition réversible entre une conformation moléculaire droite (hydrophile) et courbée (hydrophobe).

Par suite du clivage du précurseur de MHA, les groupements carboxylates sont contrôlés par le potentiel électrique (d'après Lahann *et al.*, 2003).

Les applications de ces modèles originaux concernent le contrôle de la mouillabilité des surfaces solides dans les domaines de l'adhésion et des applications potentielles en bioséparation et libération de substances actives.

Dans le domaine lipidique, l'approche que nous proposons consiste à construire une cellule associant deux valves hydrophile-hydrophobe conçues sur le modèle de la figure 25 et montées tête-bêche.

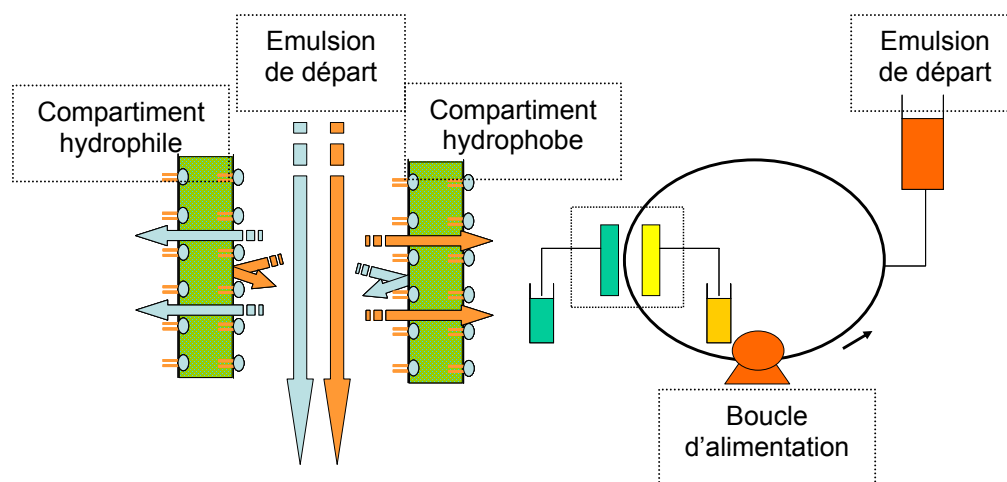


Figure 25 : Cellule de séparation membranaire construite par l'association de 2 valves hydrophobe/ hydrophile montées en "tête-bêche".

Ces valves sont construites par dépôt sur une base poreuse d'un composé polaire induisant une orientation moléculaire à la surface, de telle sorte que la membrane générée fonctionne comme une jonction électronique : les molécules compatibles avec la surface peuvent traverser mais dans un seul sens (Parmentier *et al.*, 2004). L'utilisation de deux valves permettrait en théorie de séparer les composants d'un milieu mixte, comme l'émulsion, en composés polaires dans le compartiment hydrophile et apolaires dans le compartiment hydrophobe. L'efficacité du montage dépend entièrement des membranes et de leur sélectivité. Un rapprochement de ce montage théorique sera présenté dans la partie résultats et discussion. L'astuce technique consiste à remplacer la boucle d'alimentation par une chambre circulaire, dans laquelle le fluide de charge est mis en mouvement circulaire par une agitation. La validation de ce modèle avec des membranes commerciales et des membranes modifiées au laboratoire est proposée afin d'obtenir la meilleure sélectivité en termes de balance hydrophile-lipophile.

Partie 2

Matériels et méthodes

I. Tests de filtration dans le module de fractionnement à quatre compartiments

I.1. Préparation de l'émulsion et étude de sa stabilité

La capacité émulsifiante est définie comme étant le volume de phase lipidique pouvant être émulsifié par gramme de tensioactif. Elle est déterminée par la mesure de la quantité d'huile nécessaire pour émulsifier une dispersion, avant le point d'inversion de phase permettant le passage d'une émulsion "huile dans l'eau" à une émulsion "eau dans l'huile". Cette inversion peut être détectée de diverses manières, notamment visuellement ou par changement de résistance électrique. Nous avons utilisé les méthodes actuelles fondées sur la mesure de la conductivité (unité : le Siemens ou $\mu\text{mho/cm}$).

Dans le cas d'une émulsion huile dans l'eau, la solution de tensioactif présente une valeur de conductivité élevée qui dépend de la concentration en tensioactif. Au cours de l'addition de la phase lipidique, la valeur de conductivité de la solution diminue jusqu'à un minimum qui détermine le point d'inversion de phase.

Une solution aqueuse de tensioactif à 0,1% est préparée à l'aide de sodium dodécylsulfate (SDS) (Rectapur, Prolabo, Paris, France). On prélève des fractions de 50 mL de cette solution qui sont introduites dans un récipient à double paroi assurant une circulation continue d'eau froide pour stabiliser la température. L'huile de germe de maïs utilisée provient du commerce.



Figure 26 : Montage expérimental pour la préparation des émulsions.

On tare la balance sur laquelle repose la bouteille d'huile (Figure 26). Le conductimètre à microprocesseur (LF 196, WTW, Allemagne) est mis sous tension et on note la valeur de conductivité initiale. Un homogénéisateur (Ultra-Turrax T25, Janke&Kunkel, GMBH&Co, Allemagne) est mis sous tension et la vitesse est augmentée très rapidement à 20 000 trs/min. L'huile est ajoutée à l'aide d'une pompe péristaltique à débit constant (15 mL/min) (Easy-Load, Masterflex, Millipore). La chute brutale de la conductivité correspond à l'inversion de l'émulsion. Dans notre cas, une émulsion stable est obtenue pour 40 g huile dans 50 g d'eau et 0,1% de SDS.

I.2. Description du module de fractionnement et tests effectués

Le module de fractionnement utilisé lors des expériences est montré dans la figure 27. Il est constitué d'une chambre centrale pouvant contenir jusqu'à 500 mL d'émulsion. Quatre compartiments sont placés à des distances égales de la chambre centrale. La communication entre les quatre compartiments et le réservoir central peut être assurée par passage à travers des membranes placées devant des grilles perforées servant de support mécanique. Les compartiments peuvent être ouverts à la diffusion ou fermés en fonction du choix de grilles perforées ou non. Les quatre récipients en verre sont montés après fixation des membranes et des grilles de support à l'aide de joints. Chaque compartiment est fermé par une plaque placée derrière le fond du récipient en verre par l'intermédiaire d'un système à vis et écrous papillon. Le module de fractionnement peut être placé dans une chambre assurant l'agitation mécanique du système et la régulation de la température. La pression motrice est assurée par un gaz (N_2) pouvant être amené dans le réservoir central par une connexion souple.



Figure 27 : Module de fractionnement à quatre compartiments placé dans une chambre à température contrôlée.

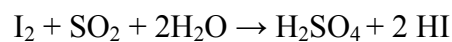
Les membranes utilisées lors des tests étaient des membranes commerciales (Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France) :

- en cellulose régénérée avec un seuil de coupure de 10 000 Da,
- en polyéthersulfone avec un seuil de coupure de 100 000 Da,
- en fluorure de polyvinylidène de taille de pores 0,1 μm (Durapore).

L'émulsion préparée (300 mL) est introduite au centre du module. Au cours des essais préliminaires, seuls deux compartiments sont utilisés. Une membrane hydrophile en cellulose régénérée est placée en face d'une membrane plus hydrophobe soit en polyéthersulfone, soit en fluorure de polyvinylidène. La chambre centrale est agitée à la vitesse de 150 trs/min. L'expérience est conduite sur 24 heures à température ambiante et sous une pression de 0,2 bar d'azote. Les perméats respectifs passant à travers les deux membranes sont alors récupérés à l'aide de pipettes introduites dans les ouvertures des compartiments.

I.3. Dosage de l'eau dans l'huile récupérée à travers la membrane hydrophobe

La teneur en eau de l'huile récupérée comme perméat à travers le compartiment hydrophobe du module a été déterminée par la méthode titrimétrique de Karl-Fisher. La méthode est basée sur la réaction chimique suivante :



Cette réaction est réalisée en milieu méthanol + base faible adéquate (ex : pyridine), solvants de l'iode et de l'anhydride sulfureux. Le titrage est suivi à l'aide d'une électrode de platine à deux pointes dont les pôles sont raccordés à une source de courant. La tension, mesurée sur la paire d'électrodes polarisées, sert de signal d'entrée au régulateur. Quand les dernières traces d'eau ont été titrées, la tension tombe pratiquement à zéro : les électrodes sont dépolarisées par l'iode présent dans la solution. Le faible courant électrique oxyde l'iode sur une électrode et réduit la même quantité d'iodure sur l'autre électrode. Après un pré-titrage et un étalonnage du réactif de Karl-Fisher avec une quantité connue d'eau, 100 mg d'huile sont introduits dans le vase de titration de l'appareil (Mettler DL 18, Mettler Instruments AG, Suisse). Le résultat obtenu s'exprime en g d'eau pour 100 g d'échantillon et la moyenne de 3 essais est présentée.

I.4. Dosage de l'huile dans l'eau récupérée à travers la membrane hydrophile

La quantité d'huile qui peut se trouver dans l'eau récupérée à travers la membrane hydrophile dans l'expérience de séparation de l'émulsion est évaluée par extraction selon la méthode de Bligh et Dyer (1959). Cette méthode est fondée sur l'extraction de la matière grasse par ajout de solvants comme le méthanol, le chloroforme et l'eau dans un ratio volumique total de 2/2/1,8. Après l'ajout successif de ces solvants et ajustement de la quantité d'eau à la quantité initiale de l'échantillon d'eau, le mélange total est agité puis mis dans une ampoule à décanter jusqu'à la séparation nette des phases. La phase inférieure organique est récupérée dans un ballon taré puis le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif (Laborota 4000, Heidolph, Allemagne) à 70°C. La masse finale d'huile récupérée est ensuite exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon d'eau.

II. Démarches expérimentales pour la synthèse et la modification des membranes

Dans ce paragraphe, les différentes démarches expérimentales entreprises pour obtenir une membrane hydrophobe, intermédiaire entre les deux membranes commerciales hydrophile et hydrophobe utilisées pour la séparation de l'émulsion, vont être résumées (Figure 29). Ceci permet d'avoir une vue globale des expériences, qui seront reprises en détail dans les paragraphes suivants.

Les expériences ont été conduites selon deux axes majeurs :

1) Modification hydrophobe de la membrane commerciale en cellulose régénérée : cette partie comporte deux axes parallèles :

- filtration d'une solution de carboxyméthyl-dextrane hydrophobé à travers la membrane commerciale,
- modification *in situ* de la membrane commerciale par couplage avec l'époxydodécane.

2) Synthèse au laboratoire de membranes polymériques hydrophobes : les membranes sont synthétisées par la méthode d'immersion-précipitation, à partir d'un mélange d'acétate de cellulose et de méthylcellulose alkylée.

Dans les deux cas, la réaction globale entre l'époxydodécane et le dextrane ou la méthylcellulose peut se résumer suivant :

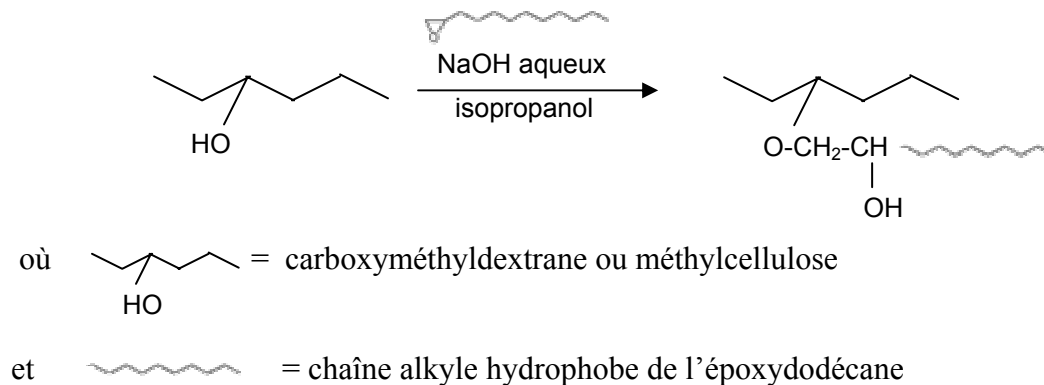


Figure 28 : Voies de synthèse d'éthers de cellulose et de dextrane contenant de longues chaînes hydrocarbonées.

Le schéma récapitulatif suivant résume les pistes explorées :

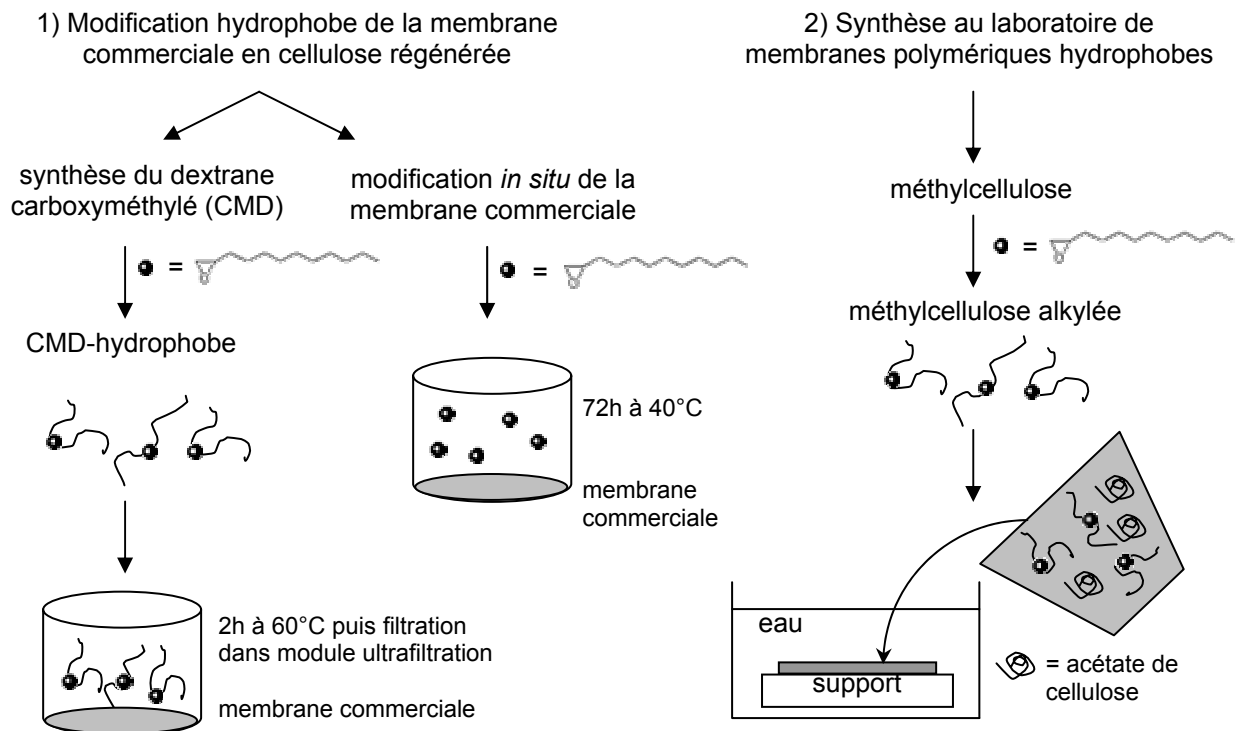


Figure 29 : Schéma récapitulatif des démarches expérimentales pour la synthèse et la modification des membranes.

III. Essais de modification de la membrane commerciale en cellulose régénérée

Dans cette partie, les essais de modification des membranes commerciales en cellulose régénérée sont décrits. Le choix du dextrane et de la membrane commerciale est justifié. La synthèse de carboxyméthyl-dextrane rendu hydrophobe précède sa fixation ultérieure par filtration à travers la membrane. Une autre approche consiste à modifier la membrane *in situ* à l'aide d'époxydodécane.

III.1. Choix du dextrane et de la membrane commerciale

Des essais préliminaires de perméation de solutions de dextrane T40 et T500 (Amersham Biosciences AB, Uppsala, Suède) dans de l'eau distillée (2 mg/mL) ont été effectués à travers des membranes commerciales en cellulose régénérée avec des seuils de coupure de 10 000 Da (notée M10) et 100 000 Da (notée M100). Les dextrans notés T40 et T500 sont des fractions obtenues par hydrolyse acide partielle du dextrane natif. Les désignations 40 et 500 représentent les poids moléculaires moyens divisés par 1000. Ainsi, le dextrane T40 correspond à un poids moléculaire moyen de 40000 g.mol⁻¹ et le dextrane T500 à 500000 g.mol⁻¹. Les perméats récupérés sont lyophilisés et leurs masses molaires analysées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à un diffusiomètre laser multiangle dit MALLS (Multi-Angle Light Scattering) (Wyatt, Mini Dawn, Santa Barbara, Etats-Unis). L'association des deux techniques, notée SEC-MALLS, permet de calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse des polymères \overline{M}_n et \overline{M}_w , respectivement. Le système de chromatographie d'exclusion stérique est constitué d'une pompe Waters 590, d'un dégazeur (Degazys DG 1310, Uniflow), d'une boucle d'injection de 200 µL et d'une série de colonnes PL aquagel-OH (30 8µm, 40 8µm et 50 8µm) avec une pré-colonne du même type. A la sortie des colonnes, un photodiffusiomètre de modèle miniDawn (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, Etats-Unis) est en place. La longueur d'onde du laser est fixée à 690 nm par le constructeur, et trois photodiodes mesurent l'intensité diffusée à 45, 90 et 140°. L'éluant utilisé est une solution aqueuse de NaNO₃ (0,1 mole/L) et les solutions de polymères sont préparées dans l'éluant à des concentrations de 6 g/L. Les courbes sont traitées selon la méthode de Zimm.

Le tableau 4 résume les résultats obtenus. Pour une adsorption du dextrane modifié sur la membrane, le polymère doit être retenu. Ainsi, le choix s'est porté sur le système dextrane T500 et la membrane en cellulose régénérée avec un seuil de coupure de 10 000 Da.

Tableau 4 : Résultats de perméation des solutions de dextrane (T40-T500) à travers des membranes à seuil de coupure 10 000 et 100 000 Da.

	M10-T40	M10-T500	M100-T40	M100-T500
Concentration initiale (mg/mL)	2	2	2	2
Concentration finale (mg/mL)	0,89	0,04	1,45	1,36
Mw moyenne initiale	4,31.10 ⁴	4,84.10⁵	4,31.10 ⁴	4,84.10 ⁵
Mw moyenne finale	2,90.10 ⁴	3,12.10⁵	4,22.10 ⁴	4.10 ⁵

III.2. Carboxyméthylation du dextrane

La réaction consiste à introduire des groupements carboxylates sur le squelette du dextrane. Le protocole suivi est inspiré de celui de Hattori *et al.* (1994) et qui à l'origine a été décrit pour la carboxyméthylation de l'amidon.

On dissout 1 g de dextrane T500 dans 10 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) (Fisher Chemicals, Angleterre) sous agitation à 45°C. Un volume de 4,1 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) (Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France) à 40% en poids est ensuite ajouté. Le mélange est laissé sous agitation à 45°C durant 2 heures. Un mélange de 1,75 g d'acide chloroacétique et 12,5 mL de TBAOH est ajouté goutte à goutte à la solution de dextrane T500 sous agitation à 45°C. Le milieu réactionnel est gardé sous agitation à 45°C durant 48 h. Pour récupérer le polymère, le mélange réactionnel est dialysé avec une membrane de seuil de coupure 6000-8000 Da (Spectra/Por, Interchim, Montluçon, France) contre une solution de chlorure de sodium (NaCl) (Riedel-deHaën, Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France) 0,1M durant environ 5 jours, puis contre de l'eau distillée pendant 5 jours supplémentaires. Le contenu final de la membrane est dialysé pour recueillir le carboxyméthyl-dextrane. Le degré de modification est déterminé par le spectre de RMN ¹H du dextrane modifié comme décrit plus loin.

III.3. Modification hydrophobe du carboxyméthyl-dextrane

Dans 20 mL de DMSO à 40°C, 1g de carboxyméthyl-dextrane (CMD) ayant 0,0049 mole d'unités de répétition du motif est dissout. Puis 3,2 mL de solution de TBAOH à 40% en

poids sont ajoutés, ce qui est équivalent à 0,0049 mole. Au bout de 20 minutes, une quantité d'époxydodécane est ajoutée de façon équimolaire (Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France). La réaction induite par le mélange de ces réactifs a lieu pendant 72 heures. Le milieu réactionnel est dialysé dans un premier temps dans un mélange eau/éthanol (50/50) puis dans l'eau pure. La solution aqueuse obtenue est lyophilisée. Ainsi un dextrane avec des groupements carboxyméthyles et des groupements hydrocarbonés aliphatiques, noté CMD-hydrophobe devrait être obtenu.

III.4. Modification de la membrane commerciale en cellulose régénérée

III.4.1. Couplage entre la membrane commerciale et le CMD

Des essais préliminaires de couplage ont été effectués par filtration d'une solution de dextrane carboxyméthylé (CMD), à une concentration de 5 mg/mL dans un tampon phosphate pH 6, à travers un module d'ultrafiltration d'une capacité de 400 mL et une base de diamètre 76 mm (Modèle 8400, Amicon-Millipore, Saint-Quentin Yvelines, France). La pression utilisée est de 0,2 bar et la membrane est modifiée en présence ou non de l'agent de couplage qui est le chlorhydrate de 1-éthyl-3-[3-(diméthylamino)propyl] carbodiimide hydrochloride (EDC) (Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France). Les perméats et rétentats sont analysés par SEC. La membrane est lavée à l'eau après passage du dextrane CMD puis elle est analysée par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-RTA) (Figure 30).

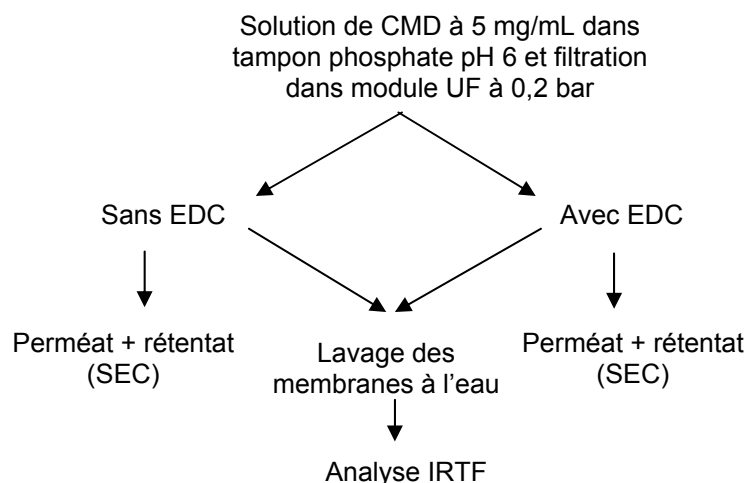


Figure 30 : Protocole expérimental pour le couplage membrane-CMD.

III.4.2. Couplage entre la membrane commerciale et le CMD-hydrophobe

Des essais ont été réalisés afin de rendre la membrane commerciale en cellulose régénérée plus hydrophobe. Pour cela, une solution de CMD-hydrophobe est préparée dans un tampon phosphate pH 6,6 à la concentration de 5 mg/mL. L'agent de couplage EDC est ajouté en quantité 10 fois supérieure à celle des groupements carboxylates. La solution est mise à réagir sous agitation (100 trs/min) pendant 2h à 60°C dans le module d'ultrafiltration. Une filtration sous 1 bar permet le passage complet de la solution. La membrane obtenue est ensuite lavée à l'eau distillée. Une analyse par IRTF-RTA est alors effectuée.

III.4.3. Modification in situ de la membrane commerciale avec des époxydes d'alcanes

Le protocole de Landoll (1982) pour la modification des éthers de cellulose avec des époxydes d'alcanes a été adapté pour notre étude. Pour connaître la quantité d'époxyde à ajouter, nous procédons à une estimation de la quantité de cellulose dans la membrane commerciale. En connaissant la densité de la cellulose et la surface de la membrane, on obtient une estimation de 0,144 g de cellulose pour la totalité de la membrane. Pour la réaction de modification, un volume de 0,460 mL de TBAOH est mis au-dessus de la membrane placée dans le module d'ultrafiltration. L'époxydodécane (0,130 g) est dissous dans 2,88 mL de DMSO puis cette solution est ajoutée dans le module. Le mélange est laissé sous agitation pour réagir à 40°C pendant 72h. Le mélange au-dessus de la membrane est récupéré. La membrane est lavée avec 250 mL du mélange eau/éthanol (50/50) puis à l'eau pure.

III.4.4. Mesure des angles de contact des membranes

Lorsqu'un liquide est en contact avec une surface solide, on observe deux comportements :

- Etalement du liquide sur la surface sous forme de film : l'affinité entre liquide et solide est alors forte et la surface de contact liquide-solide est importante. Ceci représente la mouillabilité d'une surface (Figure 31a),
- Formation de gouttes : l'affinité est faible et la surface de contact est faible également (Figure 31b).



Figure 31 : Etalement complet d'une goutte de liquide sur une surface solide (a) et étalement partiel montrant l'angle de contact (b).

La mesure de l'angle de contact donne une indication sur l'hydrophobicité de surface des membranes. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Sensorielle de l'Aliment et des Produits de Santé (IMSAPS) –ENSBANA-Dijon à l'aide d'un goniomètre Kruss G1 (Kruss GmbH, Allemagne) équipé d'un logiciel de traitement d'images (Drop Shape Analysis, Kruss GmbH, Allemagne). La méthode de la goutte sessile est une méthode optique de mesure d'angle de contact, fréquemment utilisée pour estimer les propriétés de mouillabilité d'une surface solide. Une gouttelette d'eau distillée ($\sim 1 \mu\text{L}$) est déposée sur la surface de la membrane à l'aide d'une seringue de précision. Les membranes sont préalablement lavées à l'eau pour enlever les substances conservatrices, puis séchées sur pentoxyde de phosphore (P_2O_5). La méthode est basée sur un traitement d'images et un ajustement de courbe pour obtenir un profil méridien théorique de la goutte. La mesure de l'angle de contact se fait entre la ligne de base de la goutte et la tangente à la frontière de la goutte. L'acquisition vidéo (caméra CCD) avec amplification de l'image de la goutte est transmise à l'ordinateur. L'angle de contact est mesuré sur les extrémités de la goutte et la moyenne de 5 mesures est calculée.

IV. Membranes en acétate de cellulose

Cette partie décrit la synthèse au laboratoire de membranes en acétate de cellulose, préparées par la méthode d'immersion-précipitation. Une mise au point de la méthode de la diffusion de la lumière aux petits angles au système étudié a permis la détermination du mécanisme de séparation de phases. Ces membranes seront ensuite modifiées de façon hydrophobe suivant le protocole décrit dans la partie V.

IV.1. Préparation des membranes

Les membranes sont préparées à partir du système ternaire acétate de cellulose/eau/acétone par la méthode de précipitation par immersion. Les solutions de

polymère sont obtenues par dissolution de l'acétate de cellulose à 40% d'acétyle (Figure 33) (Sigma, Saint Quentin Fallavier, France) dans de l'acétone (Carlo Erba Réactifs SA) à une concentration de 17,5% (p/v). Les solutions sont agitées pendant deux heures puis laissées au repos pendant une demi heure pour éliminer les bulles d'air. Les membranes sont préparées par étalement de la solution de polymère avec une épaisseur de 500 μm à l'aide d'un étaleur (Desaga, Heidelberg, Allemagne). Le dépôt se fait sur un papier non tissé Hollytex 3710 (Ahlstrom, Holly Springs, Etats-Unis) qui est ensuite déposé dans un cadre fabriqué à cette fin en polyéthylène haute densité de dimensions 25,3×20,3 cm (Figure 32). La membrane se forme en plongeant la solution de polymère dans un bain de non-solvant. L'expérience est réalisée dans une enceinte thermostatée à $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Les films sont plongés dans les bains de coagulation après une minute d'attente. Ce temps d'attente proposé par Pereira *et al.*, (2001), diminue l'incidence de macropores dans la membrane. En effet, une séparation de phases liquide-liquide et une précipitation ont lieu durant ce temps d'exposition avant immersion dans le bain. La création d'une couche précipitée à la surface crée une résistance additionnelle au transfert de masse lors de l'immersion dans le bain et donc à la croissance de nuclei puis la formation de macropores. Les bains de coagulation avec les ratios eau/acétone (non-solvant/solvant) suivants ont été testés : 100/0, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70.

Les membranes sont laissées pendant 2 heures dans les bains sauf la membrane trempée dans un bain de coagulation avec un rapport eau/acétone 30/70 qui a été laissée pendant 24 h, car la séparation de phases a lieu plus lentement.

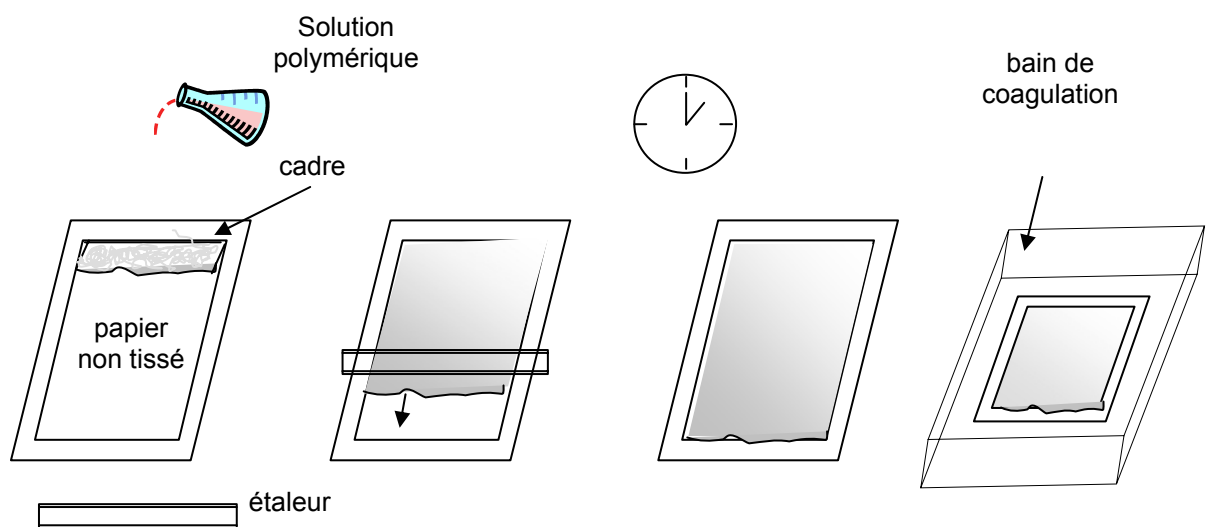


Figure 32 : Procédure de préparation des membranes par dépôt sur un papier non tissé, placé ensuite dans un cadre approprié puis plongé dans un bain de coagulation.

IV.2. Diffusion statique de la lumière aux petits angles

IV.2.1. Principe

Un Mastersizer S version banc long a été utilisé (Malvern Instruments, Worcestershire, UK) pour effectuer ces mesures. Il est équipé d'un laser de type hélium-néon (He/Ne) d'une puissance de 5mW émettant à une longueur d'onde de 632,8 nm. Le système optique était composé d'une cellule de mesure de 2,4 mm d'épaisseur sur laquelle est montée une lentille optique référencée 300RF (Reverse Fourier) ayant une distance focale de 45 mm. La lentille est équipée de capteurs de rétrodiffusion permettant de recueillir des intensités lumineuses diffusées par de très petites particules. L'intensité lumineuse diffusée par l'échantillon est recueillie par des photodiodes, au nombre de 42, placées à différents angles, recouvrant une plage de vecteurs de diffusion (q) de 8.10^{-3} à $10,414 \mu\text{m}^{-1}$. Chaque vecteur d'onde correspond à un angle de diffusion de la lumière, donc à une taille de particule donnée, la lumière diffusée par une particule à un angle étant inversement proportionnelle à sa taille. Les grandes particules dévient une quantité importante de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation. A l'inverse, les particules de plus petites tailles dévient des quantités infimes de lumière à des angles beaucoup plus importants. L'appareil était relié à un système informatique exploitant le logiciel de traitement Malvern (Sizer Sv2.17) qui assure la récupération et l'analyse des données brutes provenant de l'unité optique. L'intensité diffusée expérimentale $I(\theta)$ a été enregistrée toutes les 10 secondes (temps d'acquisition de 5 secondes) pendant 2 heures, à température ambiante. Les valeurs de $I(\theta)$ ont été ensuite corrigées par la turbidité et par l'angle de diffusion (pour tenir compte de la dépendance entre l'angle de diffusion et la géométrie des détecteurs) suivant la formule suivante (Stein et Keane, 1955 ; Hashimoto *et al.*, 1986) :

$$I_c(\theta) = I_m(\theta)\exp(\tau d/\cos\theta)[\tau d (\cos^{-1}\theta-1)] \times \{\exp[\tau d (\cos^{-1}\theta-1)]-1\}^{-1}$$

avec $\tau d = -\ln T(t)$, I_c et I_m étant, respectivement, les intensités diffusées corrigée et mesurée, d l'épaisseur de l'échantillon, τ la turbidité et $T(t)$ la transmittance de l'échantillon à un temps donné t après le début de la séparation de phases. L'intensité diffusée corrigée I_c sera décrite comme $I(q)$ par la suite.

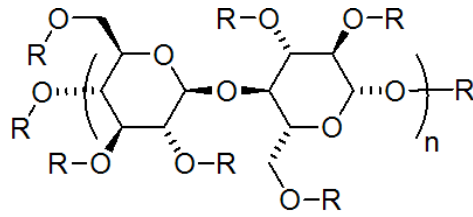
IV.2.2. Mode opératoire

Les solutions d'acétate de cellulose dans l'acétone à 17,5% (p/v) ont été préparées comme décrit auparavant. Dans l'unité de dispersion sous agitation du Mastersizer (Malvern Instruments, Angleterre), un mélange eau/acétone à un ratio 40/60 est placé, formant ainsi le bain de coagulation. Ce mélange est agité à 2000 trs/min pendant 20 secondes à l'aide de l'agitateur intégré dans l'unité de dispersion. L'alignement du laser est effectué et le blanc est réalisé sur le mélange eau/acétone. L'acquisition des données est lancée en même temps qu'une quantité adéquate de solution d'acétate de cellulose est ajoutée dans l'unité de dispersion. La quantité de solution de polymère est ajoutée dans le même rapport vis-à-vis du bain de coagulation que dans les expériences de formation des membranes. La solution polymère-bain est agitée pendant une minute dans l'unité de dispersion. L'intensité diffusée $I(q)$ est mesurée et l'évolution de la taille des particules formées au cours du temps est suivie.

V. Modification des membranes en acétate de cellulose avec la méthylcellulose modifiée.

V.1. Réaction de modification de la méthylcellulose avec l'époxydodécane

Le protocole de Landoll (1982) a été suivi pour la modification de la méthylcellulose, contenant 27,5-32% de groupements méthoxyles (OCH_3) (Methocel MC, Fluka AG, Suisse). 10 g de méthylcellulose sont dissous dans 62,5 mL de 2-propanol (Rectapur, Prolabo, Paris, France). Une solution aqueuse de soude (3,140g dans 6,25 mL) est ajoutée à la solution du polymère. Le mélange réactionnel est agité pendant 24h à 3°C pour permettre le gonflement de la méthylcellulose. Le 1,2-époxydodécane (Sigma-Aldrich, Saint Quentin Fallavier, France) est ajouté en raison de 1 mole pour une mole d'unité de répétition de la méthylcellulose (Figure 33). L'époxydodécane est dissous dans du 2-propanol et le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 6h sous agitation. Le mélange est ensuite refroidi, neutralisé à l'acide, filtré et lavé plusieurs fois à l'acétone. Le produit final est lavé abondamment à l'hexane pour enlever les hydrocarbures non liés puis séché sous vide. Le rendement de la réaction est de 89%. Le même protocole est suivi mais sans ajouter de l'époxydodécane pour obtenir la méthylcellulose témoin est obtenue. Les poudres de méthylcellulose initiale, témoin et modifiée sont ensuite analysées par RMN.



R = CH₃ ou H dans le cas de la méthylcellulose

R = COCH₃ ou H dans le cas de l'acétate de cellulose

Figure 33 : Unité de répétition de l'acétate de cellulose et de la méthylcellulose.

La teneur en eau des poudres a été mesurée selon la norme AOAC (1995 ; 927.05), par pesée et étuvage à 103°C jusqu'à l'obtention d'une masse de poudre constante (tableau 5).

Tableau 5 : Teneur en eau (g/100g poudre) des différentes poudres utilisées.

	Acétate de cellulose	Méthylcellulose initiale	Méthylcellulose alkylée
Teneur en eau (%)	3,9 ± 0,1	4,7 ± 0,1	3,8 ± 0,2

V.2. Préparation des membranes modifiées

Les membranes modifiées sont préparées par un mélange d'acétate de cellulose et de méthylcellulose modifiée. Dans le cas des membranes témoins, la méthylcellulose témoin est utilisée. Dans les deux cas, la concentration totale en polymère est de 17,5% (p/v) dans un mélange d'acétone/DMSO (50/50). Le DMSO, plus polaire que l'acétone, est ajouté pour une meilleure solubilité du polysaccharide. Les méthylcelluloses modifiée et témoin sont additionnées à 20% en poids de la quantité de polymère totale. Toutes les membranes sont préparées par un dépôt de film sur du papier non tissé Hollytex 3710 (Ahlstrom, Holly Springs, Etats-Unis) puis par immersion dans un bain d'eau pendant 2h.

VI. Caractérisation du dextrane et de la méthylcellulose modifiés

VI.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

VI.1.1. Principe

La résonance magnétique nucléaire étant un phénomène qui affecte les noyaux atomiques, elle permet selon le type d'appareil et les analyses effectuées de qualifier l'environnement des atomes concernés.

Une expérience de RMN nécessite un aimant créant un champ magnétique statique interne, B_0 , un générateur de champ radiofréquence ν_1 , un récepteur détectant l'émission d'énergie de l'échantillon. Lorsqu'on allume le générateur, il produit un champ magnétique perpendiculaire à B_0 . La résonance a lieu lorsque la fréquence du champ généré par ν_1 est égale à la fréquence de résonance des noyaux. En fonction de l'intensité du champ magnétique de l'aimant permanent, on distingue la haute et la basse résolution (Bertrand et Dufour, 2000). Dans le noyau d'un atome, les protons sont en rotation de spin. Celui-ci peut alors être considéré comme un micro-aimant de moment magnétique μ . Ainsi placés dans un champ magnétique, ces moments magnétiques se répartiront entre deux états énergétiques E_1 et E_2 , correspondant à des directions parallèle et antiparallèle au champ imposé. Au sein d'une population d'atomes, les protons se retrouvent avec une légère préférence dans l'état E_1 (parallèle). Cette différence engendre au sein d'une population d'atomes un vecteur aimantation M_0 , c'est l'aimantation macroscopique. Elle sera responsable du signal de RMN. La théorie de Bloch (1946) montre que l'intensité de cette différence d'énergie, ΔE est directement proportionnelle au champ B_0 :

$$\Delta E = \gamma(h/2\pi)B_0$$

avec γ la constante gyrométrique de l'atome ; h la constante de Planck et B_0 l'intensité du champ (en Tesla).

Pour les noyaux possédant un nombre pair de charge et de masse, la répartition énergétique des protons est exactement identique. Ces noyaux sont donc magnétiquement neutres et inobservables en RMN. Les noyaux atomiques les plus couramment étudiés en RMN sont le proton, le fluor 19 et les isotopes du carbone (^{13}C) et de l'azote (^{15}N).

Différents types d'aimants sont utilisés afin de créer le champ magnétique qui permet d'orienter dans une même direction les moments magnétiques des noyaux. L'intensité du champ est mesurée en Tesla. Comme nous l'avons déjà souligné avec la théorie de Bloch, l'intensité du champ détermine la sensibilité de l'appareil. Cependant le champ créé au niveau de l'échantillon n'est pas homogène. Une correction de cette inhomogénéité a lieu par l'ajout de différentes bobines de fréquence modulable afin d'obtenir un champ magnétique homogène. Dans ce cas, on parle de résonance magnétique haute résolution. Sans correction de cette inhomogénéité, il est impossible de déterminer les différentes fréquences de

résonance de l'échantillon. On parle alors de résonance magnétique basse résolution. Dans ce cas, seule l'intensité du signal et les temps de relaxation du noyau seront alors facilement exploitables. Un atome n'absorbe une radiation que si sa fréquence lui confère une énergie $h\nu_1$ qui est égale à la différence entre deux niveaux d'énergie, ΔE .

Ainsi en reprenant les équations de Bloch, une nouvelle relation, appelée relation de Larmor, est obtenue:

$$\nu_1 = (\gamma/2\pi)B_0$$

La radiofréquence qui provoque l'échange entre deux niveaux d'énergie est également appelée fréquence de Larmor. Pour un élément et une valeur de champ B_0 donnés, cette fréquence est unique. Cependant au sein d'une molécule, chaque atome se trouve dans un environnement légèrement différent. En effet, les électrons impliqués dans les liaisons chimiques provoquent un faible champ de sens opposé au champ B_0 , générant ainsi un écran magnétique. La fréquence de résonance sera donc fonction de l'environnement de chaque atome.

VI.1.2. Mode opératoire

Les expériences RMN ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) à l'ENSIC-INPL -Nancy avec un spectromètre haute résolution à 300 MHz (Bruker, Wissembourg, France). Les échantillons du dextrane initial et carboxyméthylé sont dissous dans de l'eau deutérée (D_2O) à une concentration de 20 mg dans 0,6 mL. Les spectres du ^{13}C sont enregistrés et fournissent une analyse qualitative pour détecter la présence de groupements carbonyles. Le dextrane modifié est dialysé contre du TBAOH pour analyser quantitativement le degré de modification avec la RMN 1H .

Le carboxyméthyl-dextrane modifié avec de l'époxydodécane est analysé par RMN 1H et dissous dans un mélange $D_2O/DMSO-d_6$ (50/50).

Les méthylcelluloses initiale, témoin et modifiée avec de l'époxydodécane sont analysées par RMN 1H après dissolution dans le $DMSO-d_6$.

VI.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en transmission

VI.2.1. Principe

La spectroscopie infrarouge permet de mesurer les énergies de vibration des liaisons moléculaires. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires assimilables à des dipôles peuvent absorber cette énergie. Pour cela, il faut que la fréquence d'oscillation de la liaison soit égale à celle de l'onde émise. Il existe plusieurs modes de vibration dans un groupe d'atomes : des vibrations d'élongation symétriques ou anti-symétriques, qui affectent la longueur d'une liaison atomique et des vibrations de déformation angulaire qui se produisent dans le plan d'une molécule ou hors du plan. La figure suivante montre ces modes de vibration dans le cas de groupements méthylènes d'une chaîne hydrocarbonée.

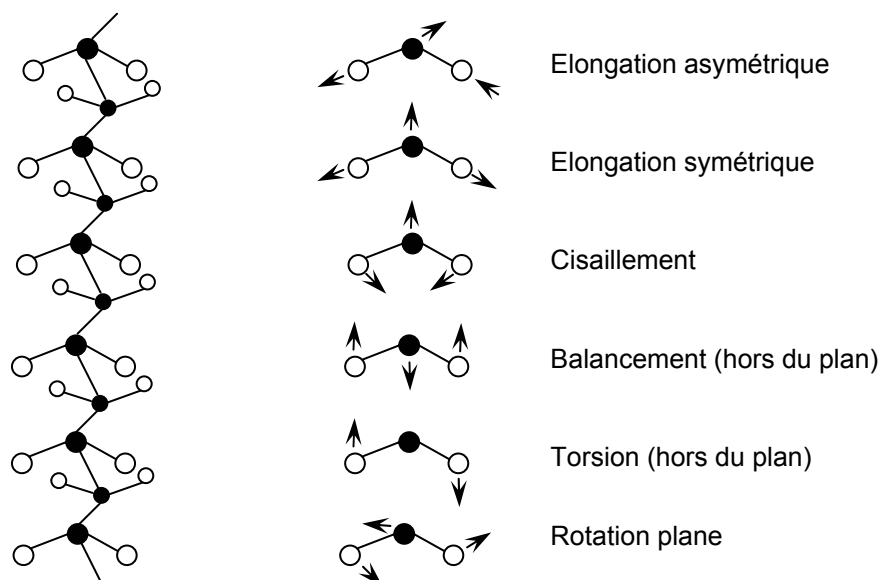


Figure 34 : Modes de vibration d'une chaîne hydrocarbonée (d'après Bertrand et Dufour, 2000).

Classiquement, les spectres représentent l'absorbance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde. Le nombre d'onde ν (en cm^{-1}) correspond à l'inverse de la longueur d'onde, λ (en cm). Il faut une énergie moindre pour déformer une molécule que pour l'étirer. En conséquence, les nombres d'ondes d'élongation sont toujours plus élevés que ceux de déformation. Il existe trois domaines d'infrarouge : le proche infrarouge ($14283\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) ; l'infrarouge moyen qui est utilisé dans notre cas ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) et l'infrarouge lointain ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$).

Les analyses de poudres de méthyl- et d'acétate de cellulose ont été effectuées par transmission. Dans ce cas, un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée traverse un échantillon d'épaisseur dx et de concentration c en substance absorbant spécifiquement la lumière du faisceau. Du fait de l'absorption de la lumière par l'échantillon, l'intensité du faisceau est atténuée depuis la valeur I_0 à l'entrée d'un côté de l'échantillon jusqu'à la valeur I_T , à sa sortie ($I_T < I_0$).

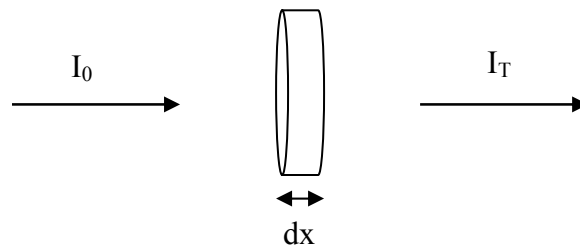


Figure 35 : Schéma illustrant le processus de transmission de la lumière à travers un échantillon dont on considère une tranche verticale d'épaisseur dx .

VI.2.2. Mode opératoire

Toutes les analyses sont effectuées avec un spectromètre infrarouge moyen à Transformée de Fourier, Tensor 27 (Bruker, Wissembourg, France). Les échantillons de poudre de méthylcellulose témoin et modifiée et d'acétate de cellulose à analyser sont dilués extemporanément à 4% (p/p) dans du KBr anhydre (bromure de potassium), transparent aux rayons infrarouges. En spectroscopie par transmission, les échantillons de poudres sont finement broyés puis dispersés dans du KBr. Des films très fins de ce mélange sont obtenus à l'aide d'une presse manuelle pour la préparation de pastilles (Specadie kit P/N 3700, SPECAC, Paris, France) puis placés verticalement à l'aide d'un porte-échantillon dans le spectromètre pour les mesures en transmission. Une accumulation de 64 spectres par échantillon est réalisée et la résolution spectrale est de 4 cm^{-1} . La première étape du traitement des spectres bruts consiste à soustraire la contribution du CO_2 atmosphérique. L'étude approfondie des spectres infrarouges nécessite ensuite un second traitement qui comporte plusieurs étapes. Il a été effectué avec le logiciel de traitement de données OPUS/IR (Bruker, Wissembourg, France). Les spectres ont été lissés en utilisant un algorithme de Savitzky-Golay avec une fenêtre de 13 points. Ils ont ensuite été redressés en corrigeant leur ligne de base en 2 points. Pour comparer l'absorbance des différentes bandes vibrationnelles, les

spectres sont normalisés selon la moyenne des valeurs d'absorbance de la bande et leur écart-type, selon l'équation :

Valeur normalisée = (valeur – moyenne des valeurs de la bande) / écart-type des valeurs

Le calcul des dérivées secondes d'une bande vibrationnelle a également été effectué sur certaines régions à partir des spectres lissés, corrigés en ligne de base et normalisés. Le calcul des dérivées secondes permet d'optimiser l'exploitation des spectres en augmentant la résolution spectrale et la détection des épaulements présents lors des recouvrements spectraux importants entre les bandes. Cette méthode de déconvolution des spectres infrarouges apparaît comme la plus objective car elle n'implique pas de choisir des valeurs de paramètres de calcul. Il faut noter que le signe des variations des dérivées secondes est opposé à celui des spectres originaux, c'est-à-dire qu'un pic de dérivée seconde est orienté vers le bas. Une bande d'absorbance du spectre infrarouge original correspond donc à la somme des contributions des pics de dérivées secondes qui, eux, sont repérés vers le bas. Chaque essai est répété 3 fois.

VII. Analyse des membranes en acétate de cellulose initiales et modifiées

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser la morphologie de surface (microscopie électronique à balayage), la structure chimique de la couche active externe (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode RTA, spectroscopie des photélectrons X) et l'hydrophobicité relative des membranes par une mesure des angles de contact.

VII.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

VII.1.1. Principe

Un faisceau très fin d'électrons, accélérés sous une tension de 10 à 30 kV, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Les électrons secondaires et/ou rétro-diffusés sont recueillis en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. Ainsi, une image de la surface est obtenue. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération appliquée et de la nature des atomes présents.

Le contraste topographique est lié aux taux d'électrons secondaires et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie. Le contraste chimique, quant à lui, dépend du facteur de diffusion de l'atome donc du numéro atomique : plus l'atome est lourd, plus le nombre d'électrons rétro-diffusés est important et plus la zone correspondante sera brillante.

VII.1.2. Mode opératoire

L'observation des échantillons de membranes a été réalisée au laboratoire de chimie minérale à la Faculté des Sciences- UHP Nancy 1- Vandoeuvre-lès-Nancy.

Les membranes à analyser ont été préalablement séchées une nuit sur P_2O_5 . Des morceaux ont été ensuite coupés de façon aléatoire à partir de la surface de la membrane. Les échantillons sont ensuite fixés sur un ruban adhésif double face monté sur un support. Une fine couche de carbone de 10 nm, puis un mélange or/palladium sont pulvérisés à la surface des membranes. Les observations sont réalisées sous vide secondaire ($\sim 10^{-5}$ torr) par rétro-diffusion des électrons secondaires au moyen d'un microscope électronique à balayage Hitachi S2500 (Hitachi, Tokyo, Japon). Les membranes observées au MEB sont les membranes commerciales en cellulose régénérée, en polyéthersulfone et en fluorure de polyvinylidène. Les membranes en acétate de cellulose synthétisées au laboratoire par immersion dans des bains de coagulation à différents ratios en solvant/non-solvant ont été examinées au MEB. Les membranes modifiées par addition de 20% en poids de méthylcellulose alkylée ont été également étudiées.

VII.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (IRTF-RTA)

VII.2.1. Principe

Lorsque la surface de la matière illuminée est brillante, la lumière est réfléchiée selon les lois classiques de l'optique géométrique. Les ondes réfléchies se propagent dans le même plan que les ondes incidentes et leur direction forme avec la normale un angle égal à l'angle d'incidence (Bertrand et Dufour, 2000). L'angle critique ϕ est défini par son sinus:

$$\sin\phi = \frac{n_2}{n_1}$$

où n_1 , est l'indice de réfraction plus élevé du milieu solide plus dense servant de porte-échantillon et n_2 , l'indice de réfraction du produit étudié. Pour des angles d'incidence supérieurs à ϕ , le faisceau subit une réflexion totale à l'intérieur du milieu plus dense, s'il provient de celui-ci (Figure 36). Si l'échantillon absorbe la lumière, une partie de l'énergie lumineuse est atténuée d'où la dénomination de réflexion totale atténuée. La réflexion totale atténuée (RTA) est particulièrement adaptée aux échantillons sous forme de films de faible épaisseur, comme les membranes.

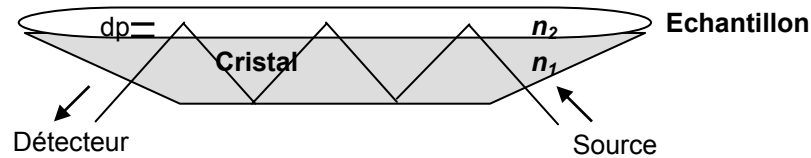


Figure 36 : Schéma illustrant le processus de réflexion totale atténuée à des points de la surface supérieure d'un cristal ATR plat (indice de réfraction n_1) et un échantillon (indice de réfraction n_2) dans lequel l'onde évanescente pénètre jusqu'à une profondeur dp .

La profondeur de pénétration des ondes évanescentes dans l'échantillon dépend de la longueur d'onde λ , de l'angle ϕ d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du cristal et des indices de réfraction n_1 et n_2 selon la formule :

$$dp = \lambda / (2\pi \cdot n_1 (\sin^2 \phi - (n_2/n_1)^2))^{1/2}$$

VII.2.2. Mode opératoire

Les membranes préalablement séchées sur P_2O_5 sont découpées aux dimensions d'un cristal en forme de cuvette en séléniure de zinc (ZnSe). La surface active externe de la membrane est placée en contact avec la surface du cristal à l'intérieur duquel le rayon lumineux subit de nombreuses réflexions. Les analyses sont effectuées avec le spectromètre Moyen Infrarouge à Transformée de Fourier, Tensor 27 (Bruker, Wissembourg, France). Le détecteur MCT (Tellure de Mercure et de Cadmium) utilisé est refroidi à l'azote liquide. Les spectres ont été enregistrés par accumulation de 64 mesures pour chaque spectre avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , variant de 4000 à 850 cm^{-1} . Les spectres ont été traités comme décrit précédemment dans le paragraphe VI.2.2. Les spectres sont confirmés par 3 essais sur des membranes préparées indépendamment.

VII.3. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)

VII.3.1. Principe

La spectroscopie SPX est basée sur la photoémission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes du matériel émettent des électrons appelés photoélectrons. Les photoélectrons éjectés quittent les atomes de surface avec une énergie cinétique dépendant de l'énergie des photons X incidents ($h\nu$) et de l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome avant l'interaction. L'énergie de liaison de l'électron, caractéristique d'un atome, est directement accessible par la relation de conservation de l'énergie et représentée dans la figure 37.

$$E_1 = h\nu - E_c - \phi$$

avec $h\nu$, l'énergie du photon incident (eV)

E_1 , l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau (eV)

E_c , l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté (eV)

ϕ , l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide (travail d'extraction électronique) (eV)

h , la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν , la fréquence de l'onde (s^{-1} ou Hz)

Ces grandeurs sont reportées sur la figure 37.

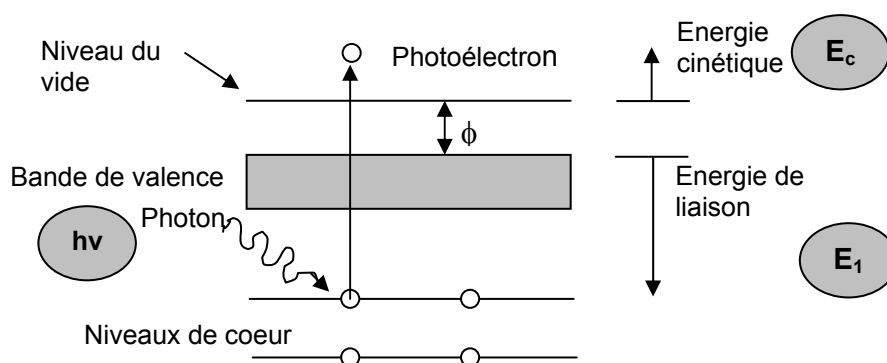


Figure 37 : Processus de photoionisation des électrons de cœur.

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Tous les atomes sont donc détectables sauf l'hydrogène et l'hélium (Briggs, 1998). L'ion très instable restant après l'éjection du

photoélectron donne lieu à des transitions Auger. La relaxation de l'atome est réalisée au travers de deux mécanismes: l'émission d'un électron Auger, dominante pour les éléments légers comme c'est le cas ici, ou l'émission d'un photon X (fluorescence X) rencontrée préférentiellement pour les éléments lourds. Des pics provenant de l'émission d'électrons Auger apparaissent suite aux processus de relaxation. L'énergie des pics Auger est indépendante de l'énergie des photons incidents. Cette propriété permettra en pratique de les distinguer des pics de photoémission primaire en changeant l'énergie des photons incidents.

Enfin, l'intensité du signal en fonction de la distance d entre l'atome émetteur et la surface de l'échantillon est amortie par un facteur $\exp(-d/\lambda)$ avec λ , libre parcours moyen des électrons dans la matière.

Plus on s'éloigne de la surface, moins les électrons éjectés seront détectés, donc plus leur contribution au signal total est faible. C'est pourquoi 70% du signal détecté provient des λ premiers nm. Au-delà de 3λ , la contribution est négligeable. λ étant de l'ordre de 1 à 2 nm, la profondeur d'analyse est donc de 3 à 6 nm. Ainsi, la technique SPX est une technique d'analyse de surface (Briggs et Seah, 1994).

La spectroscopie SPX permet une **analyse élémentaire**. Les spectres des photoélectrons sont représentés en énergie de liaison. L'énergie de liaison étant spécifique d'un atome, l'identification des éléments présents en surface de la membrane est possible à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre complet. L'analyse fine des pics (C,O) reflète directement la composition chimique de la membrane. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques dont sont issus les photoélectrons (C1s et O1s).

La spectroscopie SPX permet aussi une **analyse chimique**. Lorsque l'atome est engagé dans un composé donné, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement chimique par rapport à l'atome isolé avec des variations de l'énergie des orbitales de l'ordre de quelques eV. Cette variation est appelée "déplacement chimique". Le déplacement chimique dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature de l'atome émetteur et des différences d'électronégativité entre les atomes. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques (groupements fonctionnels), l'identification de composés ou encore la détermination des degrés d'oxydation. La détermination des formes chimiques est obtenue par décomposition des pics en ses différentes composantes chimiques.

Une mesure de l'intensité d'un pic photoélectrique après soustraction du bruit de fond permet d'effectuer l'**analyse quantitative** d'un élément ou d'une fonctionnalité chimique donnés et de déterminer la stoechiométrie du composé analysé. La spectroscopie SPX permet donc également des mesures quantitatives.

VII.3.2. Mode opératoire

Les expériences de spectroscopie des photoélectrons X ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour l'Environnement (LCPME)- UMR 7564 CNRS Université Henry Poincaré Nancy 1-Vandoeuvre-lès-Nancy. L'appareil utilisé (Kratos Axis Ultra, Kratos Analytical, Manchester, Angleterre) est décrit dans la figure 38. La source de radiation est une source monochromatique (pour améliorer sensiblement la résolution) d'aluminium ($AlK\alpha$) permettant une énergie incidente de 1486,6 eV. Le détecteur utilisé (DLD pour "delay line detector") permet une grande vitesse de comptage. La puissance de la source est réduite à 90 W afin d'éviter la dégradation de l'échantillon au contact de la source de radiation. L'énergie cinétique des photoélectrons émis peut être mesurée par un analyseur d'énergie des électrons, tel que l'analyseur hémisphérique concentrique. Chaque essai a été répété sur trois membranes témoins et modifiées préparées indépendamment.

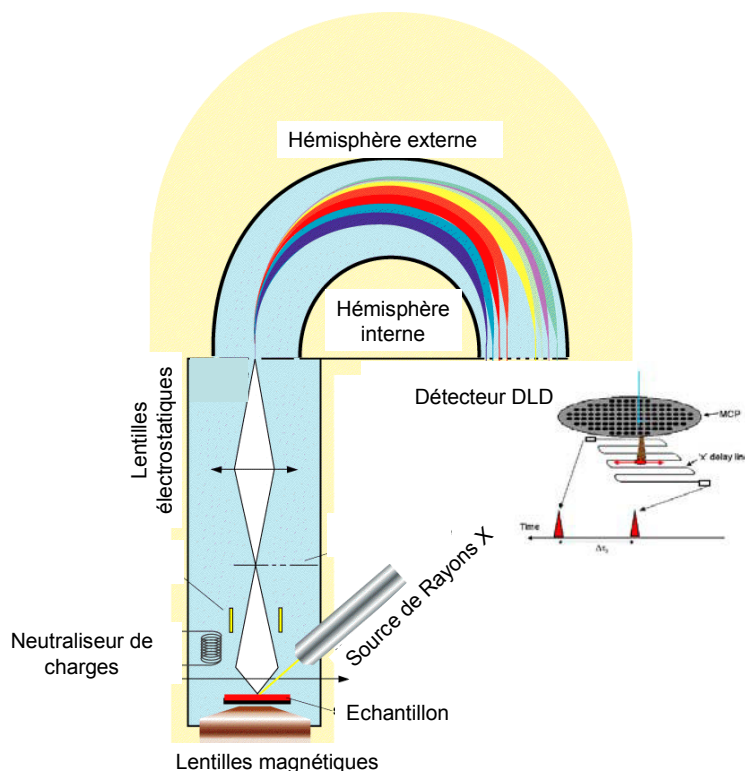


Figure 38 : Schéma descriptif des différents constituants du spectromètre des photoélectrons X.

Les échantillons de membranes incorporées de méthylcellulose modifiée avec l'époxydodécane et la méthylcellulose témoin sont placés sur un ruban adhésif double face après séchage sur P_2O_5 pendant une nuit. Les échantillons sont dégazés pendant une nuit avant toute analyse SPX. La taille des fentes d'entrée détermine la dimension de la zone analysée sur la surface. Elle est fixée à environ $700 \mu m^2$ pour nos analyses. Les spectres complets sont accomplis avec une énergie de passage de 160 eV alors que les spectres de plus haute résolution sont obtenus avec une énergie de passage de 20 eV. Dans les deux cas une lentille en mode hybride est utilisée (lentille électrostatique et électromagnétique).

La profondeur de l'analyse est estimée à 5 nm. Dans le cas d'échantillons isolants comme les polymères, des effets de charge peuvent être observés. L'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles sur l'échantillon, qui dans le cas des isolants ne s'écoulent pas et la surface de l'échantillon se charge alors positivement. Ce potentiel de surface ralentit les photoélectrons et déplace les énergies de liaison vers des valeurs plus élevées. Afin de compenser ces effets induisant des valeurs erronées de déplacements chimiques, un neutraliseur de charges reste activé pendant toute la durée de la mesure.

Suite à une sur-compensation toujours observée, la composante aliphatique du pic du carbone C1s est fixée à 284,60 eV et utilisée comme référence interne. Le décalage imposé pour cette correction est ensuite appliqué à tous les autres pics.

Les spectres sont ensuite traités à l'aide du logiciel de l'appareil Kratos (Vision 2.2.0). Une ligne de base de type Shirley est appliquée en soustraction de la ligne de base. Les pics obtenus sont décomposés à l'aide d'un rapport gaussienne et lorentzienne respectivement de 70 et 30%.

Des tests ont été effectués sur des coupes transversales de membranes modifiées. L'analyse se fait à 0,3 mm environ de la surface. La même décomposition du pic du carbone C1s en quatre composantes est établie. La moyenne de cinq mesures est notée.

VII.4. Mesure des angles de contact des membranes

Le principe et le mode opératoire de cette technique ont été détaillés précédemment dans le paragraphe III.4.4. Dans cette partie, les mêmes mesures ont été réalisées sur les membranes en acétate de cellulose témoin et modifiée par incorporation de méthylcellulose alkylée. Ces angles sont ensuite comparés à ceux des membranes commerciales hydrophiles et hydrophobes.

VIII. Caractérisation des membranes par des tests de filtration

VIII.1. Filtration de lait écrémé

Afin d'avoir une idée sur la performance des membranes modifiées par rapport aux membranes commerciales, des tests de filtration de lait cru écrémé sont effectués dans le module d'ultrafiltration. Le lait cru est écrémé par centrifugation à 4500 trs/min pendant 10 minutes à 30°C. Les membranes commerciales en cellulose régénérée (Millipore, Saint-Quentin en Yvelines), en polyéthersulfone (Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France) et en fluorure de polyvinylidène (Durapore, Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France) ont été comparées aux membranes en acétate de cellulose témoin et modifiée par addition de 20% en poids de polymère total de méthylcellulose rendue hydrophobe. Une charge de lait écrémé est filtrée sous agitation et sous une pression de 1 bar pour tous les tests.

La méthode de Kjeldahl (AOAC, 1997 ; 960.52) permet le dosage des différents teneurs en azote : l'azote totale (NT), l'azote non caséinique (ANC) et l'azote non protéique (ANP). Après minéralisation (400°C pendant 2 heures) à l'aide d'un appareil du type Kjeldatherm (Gerhardt, Les Essarts le Roi, France), les échantillons sont titrés par l'acide sulfurique 0,01 N. La distillation a été effectuée au moyen d'un appareil automatique Vapodest 50 (Gerhardt, Les Essarts le Roi, France). Les résultats sont exprimés en g d'azote pour 100 g de matière sèche et correspondent à la moyenne de deux répétitions sur les perméats récupérés lors d'une seule filtration. Les concentrations en matière azotée totale (g /100 g de lait ou de perméat) et en caséines (g caséines/100 g de lait ou de perméat) sont respectivement calculées à partir des relations suivantes : $NT \times 6,38$; $(NT-ANC) \times 6,38$ (le facteur de transformation de 6,38 est couramment adopté pour les protéines laitières, contrairement au facteur 6,25 habituellement utilisé).

VIII.2. Essais de filtration dans le module à quatre compartiments

Des expériences de séparation de l'émulsion modèle précédemment décrite ont été effectuées dans le module de fractionnement à quatre compartiments. Les quatre compartiments ont été occupés par les membranes en cellulose régénérée, en fluorure de polyvinylidène et la membrane synthétisée modifiée. Une pression de 0,2 bar permet d'amorcer le passage des perméats à travers les membranes.

Partie 3

Résultats et discussion

I. Tests de séparation de l'émulsion dans le module de fractionnement à quatre compartiments

Dans le chapitre 1, nous avons exposé notre modèle théorique d'une cellule associant deux valves hydrophile-hydrophobe et montées tête-bêche. Des tests ont été effectués afin de se rapprocher de ce modèle théorique en utilisant le dispositif simplifié représenté dans la figure 39. Le module de fractionnement à quatre compartiments, précédemment décrit dans la partie expérimentale, est alimenté avec une émulsion modèle "huile dans l'eau" d'huile de maïs-eau-SDS. Des membranes commerciales, l'une hydrophile (cellulose régénérée) et l'autre hydrophobe (polyéthersulfone ou fluorure de polyvinylidène) occupent deux compartiments opposés du module. Sous une pression de 0,2 bar, il suffit d'une dizaine de minutes pour obtenir les premières gouttes d'eau et d'huile dans les compartiments hydrophile et hydrophobe, respectivement (Figure 39). L'originalité de cette approche membranaire réside dans la récupération simultanée de l'huile et de l'eau au cours d'une filtration unique.

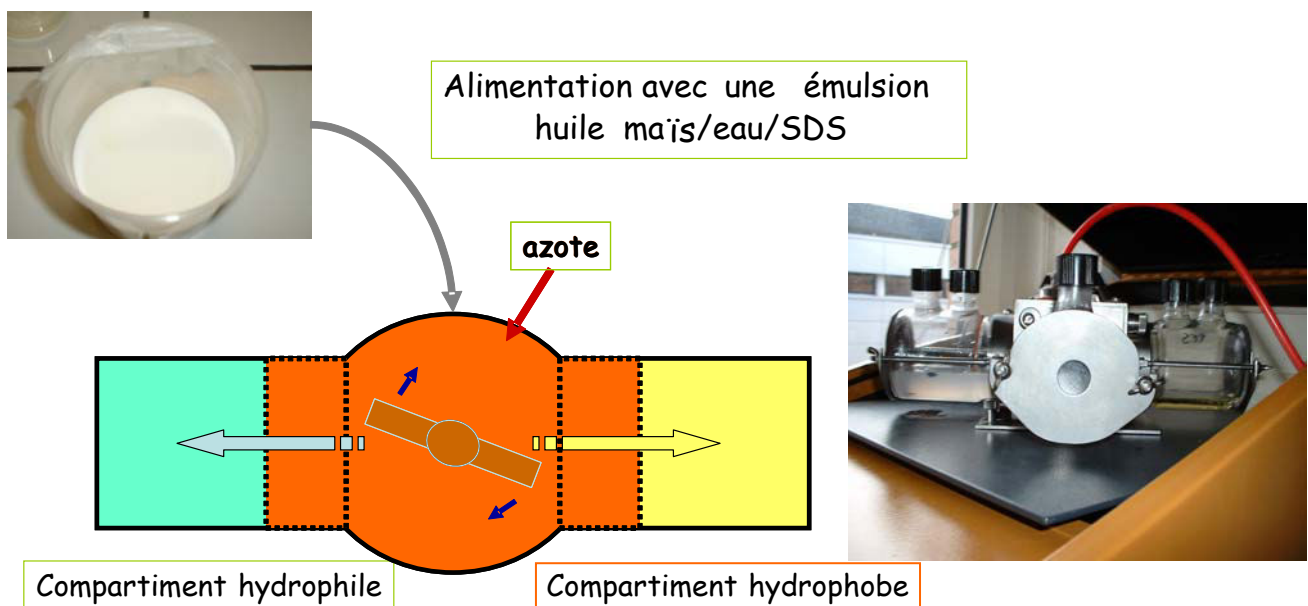


Figure 39 : Séparation d'une émulsion huile de maïs-eau-SDS par membrane.

Les résultats publiés jusqu'ici montrent l'obtention ou bien de l'huile à travers une membrane hydrophobe (Hlavacek, 1995 ; Kong et Li, 1999 ; Daiminger *et al.*, 1995) ou bien de l'eau à travers une membrane hydrophile (Kocherginsky *et al.*, 2003).

Dans le cas du passage de l'huile et de l'eau à travers les membranes, la séparation a lieu en trois étapes :

- les gouttelettes s'attachent à la surface de la membrane,
- les gouttelettes pénètrent à travers les pores de la membrane,
- l'huile et l'eau sont libérées du côté perméat.

L'eau peut pénétrer à travers la membrane hydrophobe et contaminer l'huile récupérée. Ceci s'explique par la présence d'une pression de mouillage qui s'oppose au passage de l'eau. Ce passage ne devient possible que si la pression appliquée est supérieure à la pression de mouillage (Kong et Li, 1999). La pression de mouillage est donnée par l'équation de Laplace :

$$P_w = - \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

avec σ la tension interfaciale (huile/eau), θ l'angle de contact et r le rayon du pore.

Dans notre cas, la très faible pression utilisée (0,2 bar) ne force pas le passage de la totalité de l'émulsion mais amorce l'interaction de l'huile et de l'eau avec les membranes hydrophobe et hydrophile, respectivement. Le dosage de l'eau dans l'huile récupérée à travers la membrane hydrophobe (en fluorure de polyvinylidène) par la méthode de Karl-Fischer donne une valeur de $1,58\% \pm 0,08$. Cette faible teneur d'eau résiduelle dans la phase huileuse montre que la séparation est très efficace. Quant à la quantité d'huile en phase aqueuse récupérée à travers la membrane hydrophile (en cellulose régénérée), l'extraction par la méthode de Bligh et Dyer (1959) donne une valeur de 0,04%, de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

Les meilleures séparations des phases huile-eau sont obtenues avec la membrane en cellulose régénérée comme membrane hydrophile et la membrane en fluorure de polyvinylidène comme membrane hydrophobe. Au bout de 24 heures, l'émulsion est séparée jusqu'à 73% (somme des phases eau et huile séparées) par rapport à la totalité de l'émulsion de départ (Figure 40). Les différentes fractions récupérées montrent visuellement que l'émulsion reste stable même au bout de 24 heures. Les premiers essais avec les membranes en polyéthersulfone ont permis le passage de l'huile mais ce résultat n'a pu être obtenu par la suite avec un deuxième lot de membranes. Nous pensons que cela est dû à des petites fluctuations dans la qualité des lots des membranes commerciales en polyéthersulfone. De plus, le caractère à la limite hydrophile/hydrophobe de cette membrane pourrait expliquer ce résultat, comme le confirmeront ultérieurement la mesure des angles de contact. Par contre,

dans le cas de la membrane à caractère extrêmement hydrophobe en fluorure de polyvinylidène, le résultat obtenu est net et répétable.

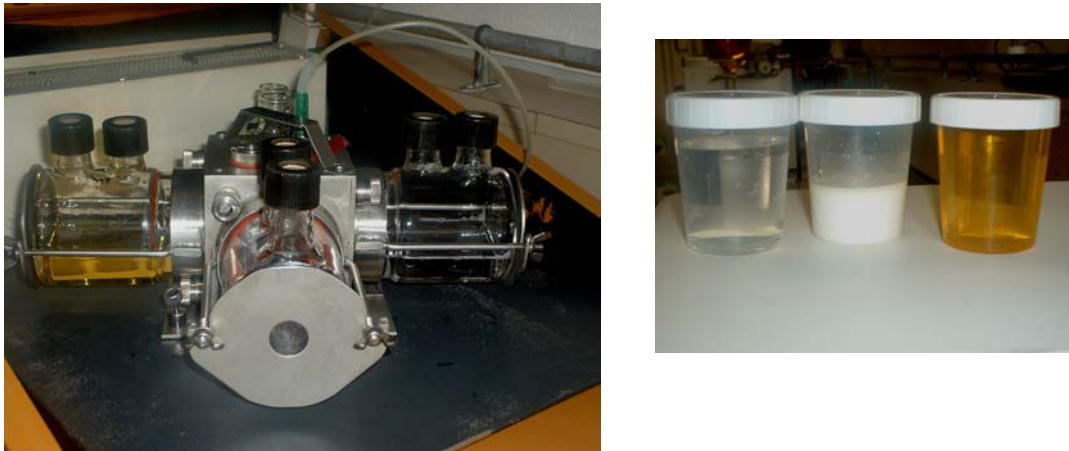


Figure 40 : Séparation de l'émulsion à travers une membrane hydrophile en cellulose régénérée et en fluorure de polivinylidène au bout de 24 heures.
Les produits récupérés à travers les 2 membranes et l'émulsion restant au centre du module sont représentés dans la photo adjacente.

Le phénomène de coalescence permet d'expliquer le passage de l'huile et de l'eau à travers les membranes. La figure 41a explique la démulscification par passage de l'huile à travers une membrane hydrophobe et la figure 41b celle par le passage de l'eau à travers une membrane hydrophile.

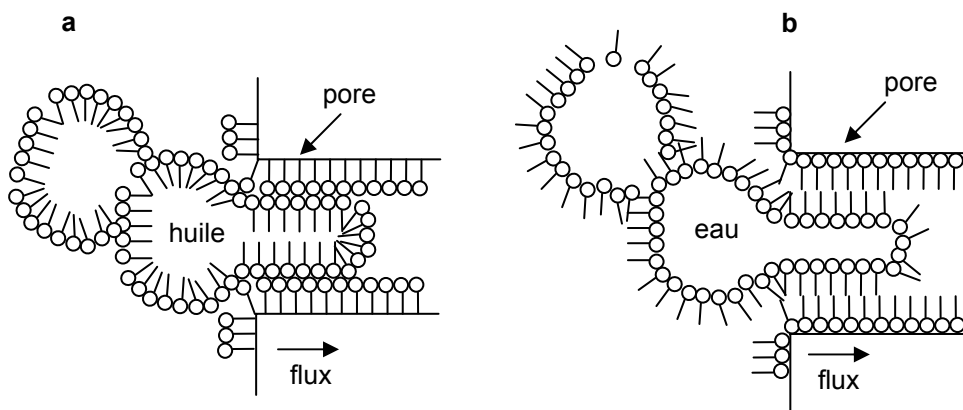


Figure 41 : Schéma de la déstabilisation de l'émulsion par une membrane hydrophobe (a) et hydrophile (b).

Les gouttelettes de l'émulsion sont couvertes par un film de surfactant (SDS) qui les stabilise et empêche leur coalescence. La membrane possède des pores de taille inférieure à celle des gouttelettes. Ceci implique que les gouttelettes doivent être comprimées pour passer à travers

ceux-ci. La surface de la membrane joue un rôle important en interagissant avec les gouttelettes d'huile ou d'eau initialement stabilisées par le surfactant. Le confinement des gouttelettes à l'approche des pores et leur interaction avec la paroi du pore peuvent être à l'origine de la déstabilisation du film de surfactant (Kocherginsky *et al.*, 2003 ; Hlavacek, 1995).

Dans le cas de la membrane hydrophobe, par exemple, les gouttelettes d'huile débarrassées du surfactant s'étalent et fusionnent à la surface du pore. Cette situation est thermodynamiquement stable car l'huile et la surface des pores sont hydrophobes.

La coalescence est induite par une augmentation de la tension de surface après élimination du surfactant. Cette partie de la goutte ayant une tension superficielle élevée favorise la fusion d'autres gouttelettes et leur transport à travers la membrane.

Ainsi, la séparation n'est pas uniquement basée sur le phénomène de discrimination par taille mais aussi sur les interactions qui peuvent avoir lieu entre les gouttelettes et la surface de la membrane, à proximité des pores. Ce concept d'interaction entre l'émulsion et la surface du pore se retrouve dans la littérature avec les travaux de l'équipe Kawashima (1991). Ils montrent que des émulsions Eau/Huile/Eau, contenant un mélange de tensioactifs hydrophobes et hydrophiles, subissent une inversion de phases à travers des membranes de microfiltration. Le matériel membranaire détermine la nature de l'émulsion obtenue : une émulsion eau dans l'huile (E/H) est obtenue à travers une membrane hydrophobe et une émulsion huile dans l'eau (H/E) à travers une membrane hydrophile. Les résultats décrits ne permettent pas d'avoir une séparation proprement dite, mais prouvent l'interaction directe entre l'émulsion et les pores, modifiant ainsi les propriétés initiales des émulsions.

Dans notre cas, l'hydrophobicité de surface est bien la clé de la séparation. Une faible pression a été choisie pour amorcer la séparation sans forcer le passage du milieu émulsifié en entier. Ainsi une meilleure sélectivité est obtenue avec une faible pression et une agitation en continu pour permettre au milieu d'interagir avec le matériau membranaire. Dans les expériences décrites, nous pouvons parler d'une filtration tangentielle plutôt que d'une filtration frontale. Ce montage est original et aucune description similaire n'a été trouvée dans la littérature. Le potentiel d'application de ce système est vaste, puisque dans de nombreuses configurations industrielles, le "cassage" de l'émulsion est obligatoire, soit pour extraire l'un des constituants, soit pour récupérer la phase aqueuse. La principale difficulté de ce montage réside dans les membranes elles-mêmes. Notre objectif à long terme serait de pouvoir

incorporer jusqu'à quatre membranes de polarité différentes, adaptées aux séparations voulues. Ainsi, une échelle d'hydrophobicité pourrait être créée. Une troisième membrane intermédiaire entre les deux membranes commerciales a été synthétisée au laboratoire afin d'obtenir une meilleure sélection en termes de balance hydrophile-lipophile.

Les premiers essais ont consisté à modifier la membrane commerciale en cellulose et les résultats sont décrits dans le paragraphe qui suit.

II. Essais de modification des membranes commerciales en cellulose avec le carboxyméthyl-dextrans modifié avec de l'époxydodécane

II.1. Carboxyméthylation du dextrane

II.1.1. Analyse qualitative par RMN du ^{13}C

La réaction de carboxyméthylation du dextrane avec l'acide chloroacétique peut être décrite suivant l'équation :



Durant la réaction de carboxyméthylation et comme chaque unité de dextrane comporte trois groupements hydroxyles, des mono- et bi- substitutions sont possibles au cours de la réaction. Dans notre cas, la réaction n'est pas stéréo sélective : le spectre ^{13}C du carboxyméthyl-dextrans (CMD) (Figure 43B) montre l'apparition de deux pics avec des déplacements chimiques de 178,2 ppm et 179,3 ppm, absents dans le spectre du dextrane initial (Figure 43A). Ces deux pics correspondent à la substitution de groupements carbonyles en 2 positions différentes sur l'unité du dextrane. Ce résultat est conforté par les travaux de Sokolov *et al.* (1999) et Krentsel *et al.* (1997). En effet, la présence de 3 groupements hydroxyles dans les unités glucopyranose du dextrane offre plusieurs possibilités durant la fonctionnalisation. L'attribution des pics du dextrane initial est montrée sur le motif suivant (Figure 42) et en accord avec les travaux de Naji *et al.* (2003) :

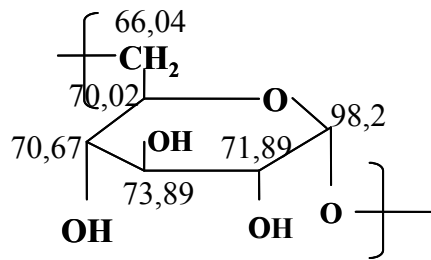


Figure 42 : Attribution des pics du spectre ¹³C du dextrane initial.

La spectroscopie du ¹³C s'avère être un complément bien souvent indispensable à la spectroscopie du proton grâce à une gamme de déplacements chimiques plus importante (200 ppm pour le ¹³C contre 10 ppm pour le proton). La prise en considération, à la fois, des déplacements chimiques du proton et du ¹³C permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives du produit analysé. C'est pourquoi, les spectres du proton du dextrane initial et modifié ont été analysés pour une quantification du degré de modification.

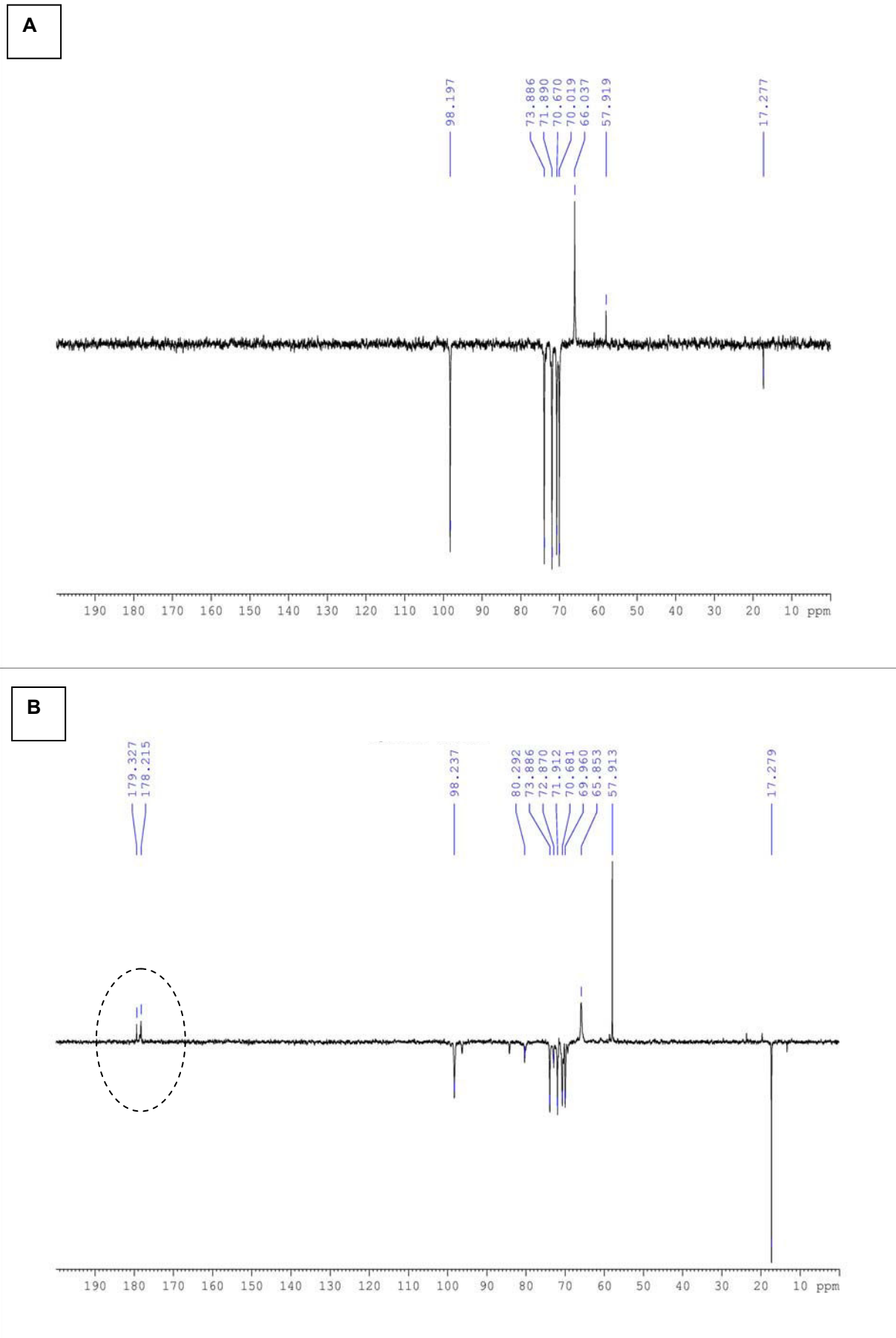


Figure 43 : Spectres ^{13}C du dextane initial (A) et carboxyméthylé (B).

II.1.2. Analyse quantitative du degré de modification du dextrane par RMN du ^1H

Afin de pouvoir quantifier les groupements carboxylates par RMN du proton, des dialyses du dextrane initial et du dextrane modifié contre une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) 0,1 M puis de l'eau sont effectuées (Figure 44). Ainsi des motifs $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_4\text{-N}^+$ seront liés de façon non covalente au carboxyméthyl-dextrane. Leur empreinte dans les spectres des produits sera détectée (Figure 45) et servira à quantifier le degré de carboxyméthylation du dextrane.

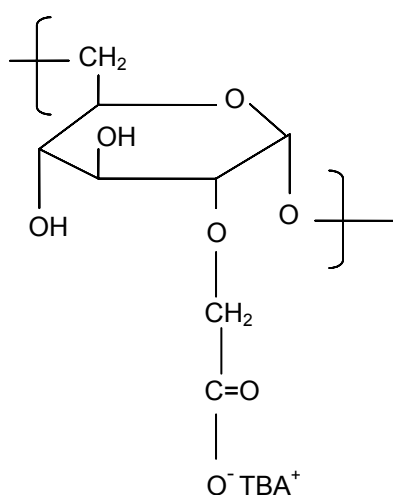


Figure 44 : Carboxyméthyl-dextrane après dialyse contre une solution de TBAOH.

Les dialyses sont effectuées dans les mêmes conditions pour les deux dextrans, initial et carboxyméthylé. Les pics à 2,24 ppm dans les deux spectres correspondent à des traces d'acétone utilisée lors du séchage des tubes d'analyse. Les pics vers 4,79 ppm correspondent aux déplacements chimiques du solvant qui est le D_2O . Les attributions des pics correspondant au motif TBAOH dans le carboxyméthyl-dextrane sont notés sur le motif suivant : $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_4\text{-N}^+$

(a) (b) (c) (d)

La zone située entre 0,94 ppm et 1,66 ppm correspond aux groupements apportés par le TBAOH. Le triplet dans la zone 0,94-0,98 ppm est attribué aux groupements CH_3 du TBAOH (notés *a* dans la formule précédente). Ces signaux sont fortement blindés. Le terme blindage désigne un effet d'écran. Il devient d'autant plus important que les résonances sont situées à droite du spectre. Pour ces mêmes signaux, une résonance à *champ fort* est décrite, toujours par référence au balayage de champ, qui serait effectué dans le sens opposé de la variation de

fréquence (Canet, 2002). Il faut noter que le déplacement chimique est également lié aux effets électroniques de substituants proches des noyaux formés. En particulier, l'électronégativité de ces substituants et leurs effets inductifs participent au blindage ou déblindage des noyaux considérés. C'est le cas ici des groupements méthylènes du motif du TBAOH. Les différentes fréquences de résonance de ces groupements sont liées à l'environnement chimique qui est spécifique à chaque noyau. Le quadruplet situé entre 1,32-1,44 ppm correspond aux CH₂ liés aux CH₃ terminaux (notés *b* dans la formule). Les groupements CH₂ qui se trouvent dans la zone 1,61-1,66 ppm sont plus éloignés du CH₃ terminal et sont plus déblindés (notés *c* dans la formule). Le signal vers 3,2 ppm correspond aux CH₂ fortement déblindés et les plus proches de l'atome d'azote (notés *d*). Ces pics (*a, b, c, d*) apparaissent dans le dextrane initial mais sous forme de traces. Il s'agit d'hydroxyde de tétrabutylammonium qui n'a pas été extrait lors de la dialyse. Dans le cas du carboxyméthyl-dextrane, ces pics ont des intégrations significatives et servent au calcul du taux de modification.

Dans le spectre du dextrane initial, la zone correspondant aux protons d'une unité glucopyranose du dextrane (mis à part les hydroxyles) se trouve entre 3,44 et 4,02 ppm. La somme des intégrations de cette zone est de 6,1. Cette valeur est divisée par l'intégration du proton anomérique se situant vers 5 ppm et qui est égale à l'unité. La valeur de 6,1 correspond bien aux 6 protons de l'unité glucopyranose du dextrane. Cette valeur augmente à 8,7 dans le cas du carboxyméthyl-dextrane dans lequel deux protons d'un groupement CH₂ sont ajoutés par carboxyméthylation.

Le taux de modification est calculé suivant la formule :

$$\frac{\text{Aires pics } CH_2 \text{ et } CH_3 \text{ du motif TBAOH}}{\text{nombre total de protons du motif TBAOH}} \times \frac{1}{\text{Aire proton anomérique}} \times 100$$
$$= \frac{6,187 + 4,187 + 4,169 + 4,170}{36} \times \frac{1}{1} \times 100 \sim 52\%$$

Cette valeur est supérieure au taux de substitution de 40% obtenu par Hattori *et al.* (1994) qui utilisent un plus faible rapport molaire d'acide chloroacétique par unité de glucose.

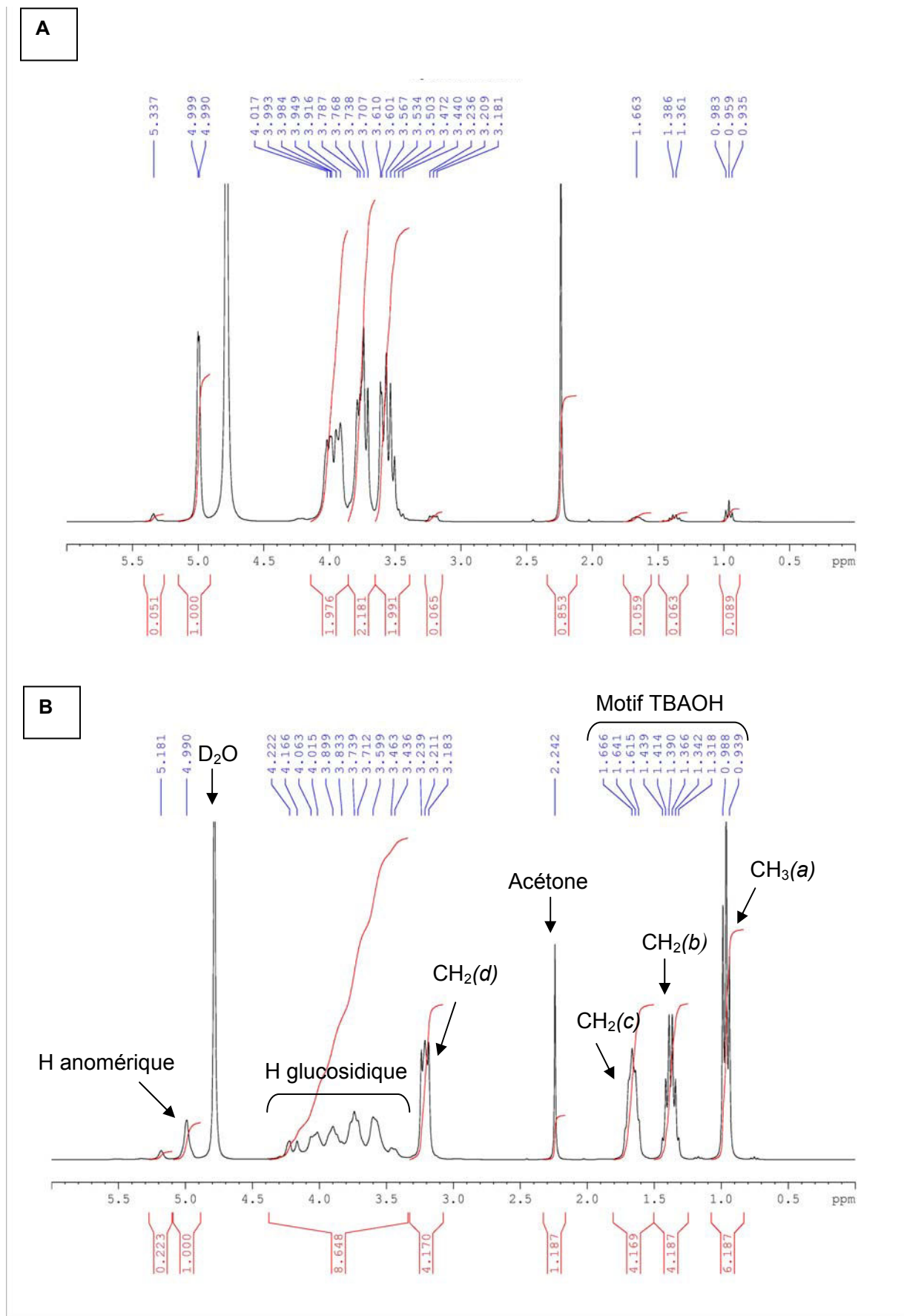


Figure 45 : Spectres RMN du proton du dextrane initial (A) et CMD (B).

II.2. Modification hydrophobe du CMD avec l'époxydodécane

La réaction du CMD avec l'époxydodécane conduit à un produit plus hydrophobe, noté CMD-hydrophobe, en raison des motifs méthylènes apportés par l'époxydodécane. La présence de ces motifs est vérifiée par RMN du proton du dextrane CMD et du CMD-hydrophobe (Figure 47). La réaction de modification du dextrane a lieu par l'intermédiaire d'une liaison éther entre la fonction hydroxyle du dextrane et une fonction méthylène de l'époxydodécane suivant la réaction :

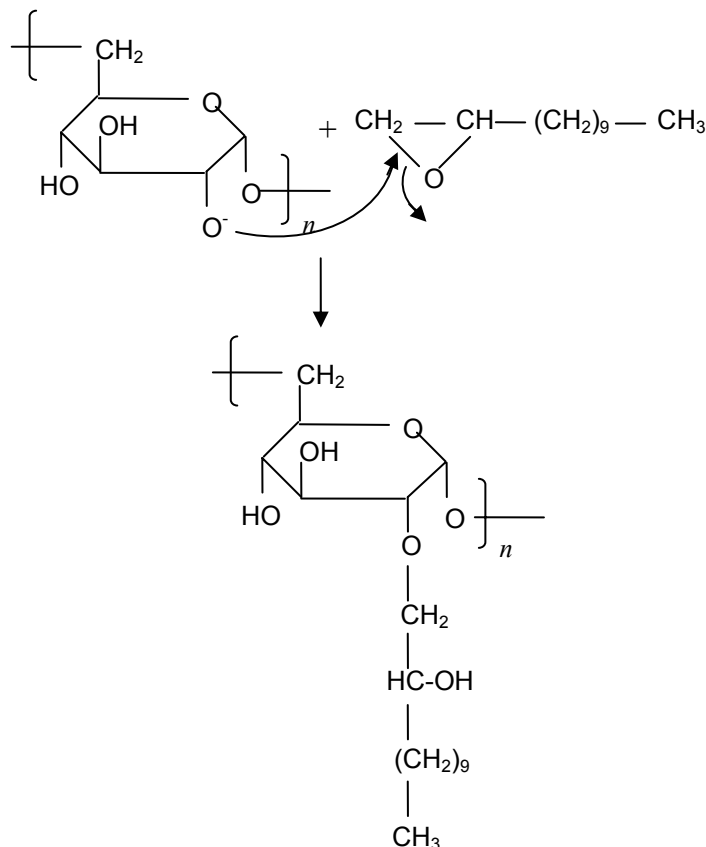


Figure 46 : Réaction de modification hydrophobe du CMD à l'aide des chaînes aliphatiques de l'époxydodécane.

Dans les spectres du CMD et CMD-hydrophobe (Figures 47A et 47B), on retrouve les 8 protons d'une unité du motif CMD dans la zone 3 à 3,96 ppm. Le signal vers 2 ppm correspond à des traces d'acétone. Le DMSO- d_6 a un déplacement chimique de 2,5 ppm environ. Le D_2O , quant à lui apparaît dans la zone 4,3-4,9 ppm. En effet, pour la dissolution du CMD et du CMD-hydrophobe un mélange de DMSO- $\text{d}_6/\text{D}_2\text{O}$ est utilisé à un ratio de 50/50.

Dans le cas du CMD-hydrophobe, des pics dans la zone 0,72-1,25 ppm apparaissent et correspondent à l'époxydodécane fixé. Le signal entre 0,72 et 0,81 ppm est attribué aux groupements CH₃ de l'époxydodécane et le suivant aux groupements CH₂.

Le taux de modification (%) du CMD-hydrophobe est calculé comme auparavant à partir des spectres RMN du proton et est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\text{Aires pics } CH_2 \text{ et } CH_3 \text{ de l'époxydodécane}}{\text{nombre total de protons sur le motif hydrophobe}} \times \frac{1}{\text{Aire proton anomérique}} \times 100$$

$$= \frac{3,227}{21} \times \frac{1}{1} \times 100$$

Le taux de modification est de 15% environ.

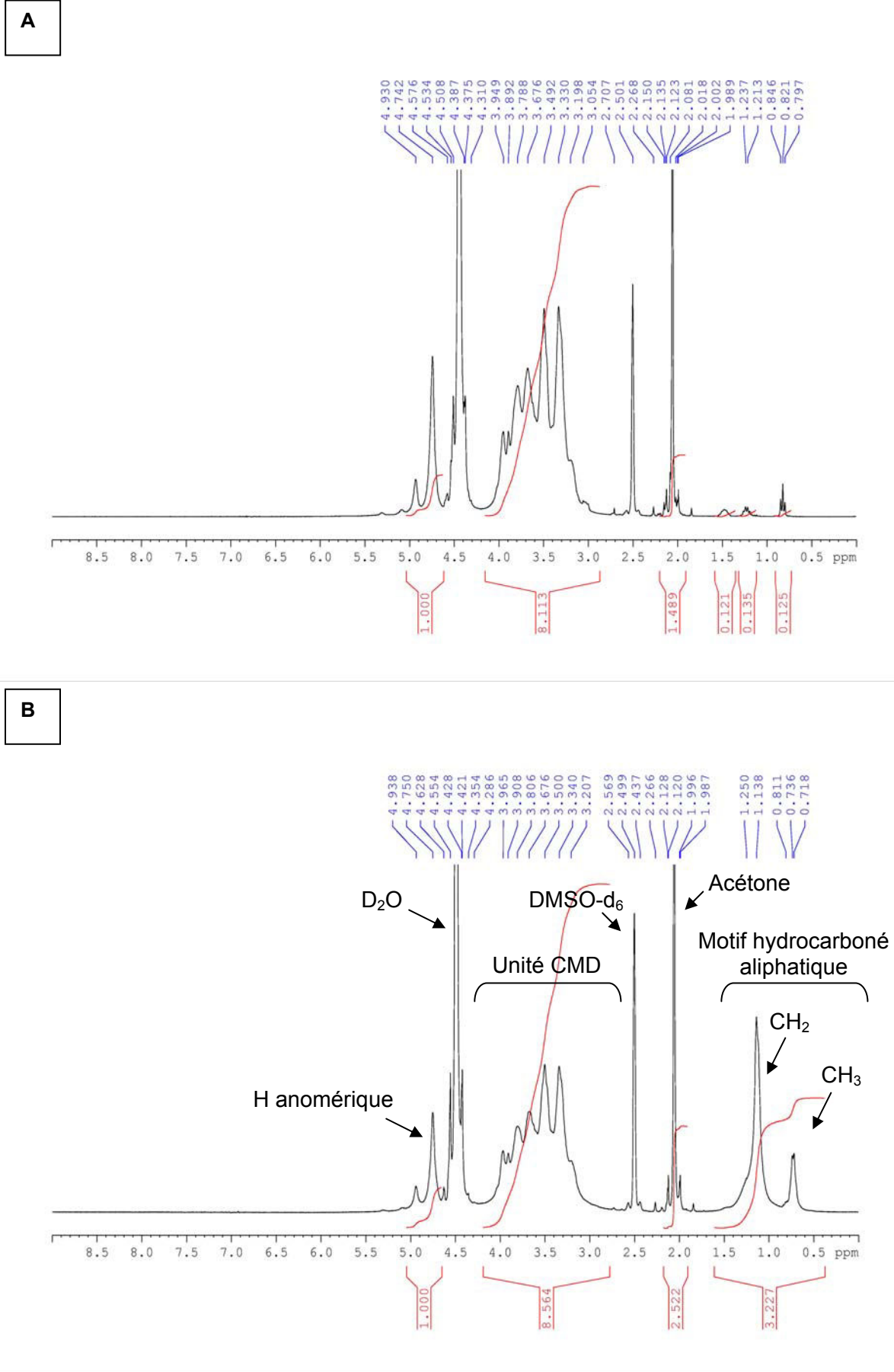


Figure 47 : Spectres RMN du proton du dextrane CMD (A) et CMD-hydrophobe (B).

II.3. Mesure des angles de contact

Les angles de contact des membranes commerciales en polyéthersulfone (PES), en fluorure de polyvinylidène (PVDF) et en cellulose régénérée ont été mesurés avec de l'eau distillée. Ces angles sont comparés à ceux des membranes commerciales en cellulose modifiées avec le CMD et le CMD-hydrophobe. L'hydrophobicité relative des membranes commerciales et expérimentales est évaluée à l'aide de la mesure des angles de contact d'une goutte d'eau.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 6. Les angles mesurés sont ceux pris juste après le dépôt de la goutte d'eau donc à $t = 0$ et correspondant à la moyenne de 5 répétitions.

Tableau 6 : Angles de contact mesurés sur les membranes commerciales initiales et modifiées avec le dextrane.

Membrane	Cellulose commerciale	PES	PVDF	Cellulose-CMD	Cellulose-CMD hydrophobe	Cellulose-CMD hydrophobe <i>in situ</i>
Angle de contact (°)	< 5	61,0 ± 0,4	110,0 ± 0,1	25 ± 2	28 ± 2	31 ± 1

Les membranes notées Cellulose-CMD et Cellulose-CMD hydrophobe correspondent, respectivement, aux membranes commerciales en cellulose modifiées par filtration d'une solution de CMD et de CMD-hydrophobe en présence d'un agent de couplage. La membrane en cellulose modifiée *in situ* avec le CMD-hydrophobe est notée Cellulose-CMD hydrophobe *in situ*.

Le caractère très hydrophile de la membrane commerciale en cellulose est mis en évidence avec des angles de contact $< 5^\circ$, limite de mesure de l'appareil. Cette surface est donc très perméable à l'eau. A l'opposé, la membrane commerciale en fluorure de polyvinylidène est très hydrophobe (angle de 110°) en raison du matériau polymérique dont elle est constituée.

La membrane en polyéthersulfone a un caractère intermédiaire, comme nous l'avons constaté dans la littérature. Lors des premières expériences dans le module de fractionnement à quatre compartiments, la membrane en polyéthersulfone a permis le passage de l'huile mais ce résultat n'a pu être répété avec un autre lot de membranes. Cette valeur d'angle de contact représente donc la limite d'hydrophobicité de la membrane qui permet d'avoir une séparation des phases huile-eau. La valeur très élevée de l'angle de contact de la membrane en fluorure

de polyvinylidène et la répétabilité des expériences dans ce cas, montrent que nous avons dépassé cette limite d'hydrophobicité.

Les membranes modifiées Cellulose-CMD, Cellulose-CMD hydrophobe et Cellulose-CMD hydrophobe *in situ* montrent une augmentation de la valeur de l'angle de contact et ont donc des valeurs supérieures à celles de la membrane commerciale initiale. Mais les légères fluctuations observées dans les écart-types ne permettent pas de confirmer une tendance croissante lors des modifications des membranes Cellulose-CMD ($25 \pm 2^\circ$), Cellulose-CMD hydrophobe ($28 \pm 2^\circ$) et Cellulose-CMD hydrophobe *in situ* ($31 \pm 1^\circ$).

Ces membranes permettent le passage de l'eau dans les expériences de séparation de l'émulsion. Ceci peut s'expliquer par leur caractère encore largement hydrophile, confirmé par les mesures des angles de contact.

Dans le cas de la modification avec le CMD-hydrophobe à l'aide d'un agent de couplage, la membrane obtenue ne donne pas un angle de contact satisfaisant et caractéristique d'une membrane relativement hydrophobe souhaitée. Ceci peut s'expliquer par la non-maîtrise de la réactivité des groupements hydroxyles de la cellulose régénérée de la membrane commerciale. La modification de surface a lieu par adsorption physique lors de la filtration de la solution de CMD-hydrophobe. La couche coagulée de CMD-hydrophobe se formant à la surface manque de stabilité et s'élimine au lavage de la membrane à l'eau.

Les réactions de modification *in situ* de la membrane avec de l'époxydodécane conduisent à un angle de 31° . Toutefois, ces membranes montrent une faible résistance aux solvants utilisés lors de la réaction, comme le DMSO ou le TBAOH. Une détérioration de la couche active de la membrane commerciale est visible à l'œil nu et ne permet pas d'avoir les filtrations sélectives voulues. Des mesures du degré de gonflement des membranes en cellulose régénérée en fonction des solvants ont été retrouvées dans la littérature (Lencki et Williams, 1995). Les solvants gonflent la structure polymérique induisant une dilatation des pores et une augmentation du flux. Mais l'influence d'un solvant sur la résistance de la membrane dépend de la structure de la membrane et de la nature des interactions entre le solvant et la membrane. Certains solvants sont capables de rompre les interactions entre les chaînes polymériques de la cellulose. C'est le cas ici pour les solvants utilisés lors des réactions de modification *in situ*, comme le DMSO et le TBAOH. De plus, aucune modification des membranes n'est notée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (résultats non inclus). Suite à ces résultats peu satisfaisants, des membranes en acétate de cellulose ont été synthétisées au laboratoire puis modifiées par addition d'un polymère

hydrophobe fonctionnalisant. Selon cette optique, une meilleure maîtrise de la réactivité de la cellulose et des différents paramètres durant la fabrication de la membrane peut avoir lieu.

III. Caractérisation des membranes en acétate de cellulose

III.1. Mécanisme de séparation de phases lors de la formation de la membrane

Pour caractériser le mécanisme dynamique de séparation de phases lors de la formation de la membrane à partir du système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau (polymère/solvant/non-solvant), la diffusion statique de la lumière aux petits angles a été utilisée suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale. Le système étudié correspond à une solution d'acétate de cellulose à 17,5% (p/v) dans de l'acétone, immergée dans un bain de coagulation avec un ratio eau/acétone de 40/60. Les membranes obtenues avec ce système montrent des résultats satisfaisants lors des tests de filtration à l'eau et une bonne résistance mécanique. Ce système a donc été retenu comme permettant de fabriquer la membrane de base, qui sera modifiée par la suite. Comparé aux autres ratios, le ratio non-solvant/solvant de 40/60 permet l'étude par diffusion statique de la lumière grâce à la précipitation retardée du polymère au contact de l'eau induite par la présence du solvant acétone.

Pour l'étude des cinétiques de séparation de phases, l'évolution de $I(q)$ au cours du temps doit être suivie à différents vecteurs de diffusion (q), correspondant aux différents angles de collecte de l'intensité de lumière diffusée.

En traçant l'évolution de l'intensité $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion à différents temps de l'expérience, deux comportements ont été observés. Aux premiers temps après l'ajout du polymère dans le bain de coagulation, entre 20 et 1900 s, l'intensité diminue en fonction du temps (Figure 48). Puis, à partir de 1900 s et jusqu'à la fin de l'expérience, l'intensité diffusée $I(q)$ augmente (Figure 49). Dans les deux cas, une décroissance monotone de $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion est observée. De plus, aucun maximum n'est observé tout au long du suivi de la formation de la membrane.

L'absence d'un pic de corrélation et la décroissance monotone de l'intensité en fonction de q sont caractéristiques d'un mécanisme de nucléation et croissance.

Ces observations sont appuyées par les travaux sur les systèmes qui suivent une nucléation et croissance (Schuhmacher *et al.*, 2001 ; Nunes et Inoue, 1996).

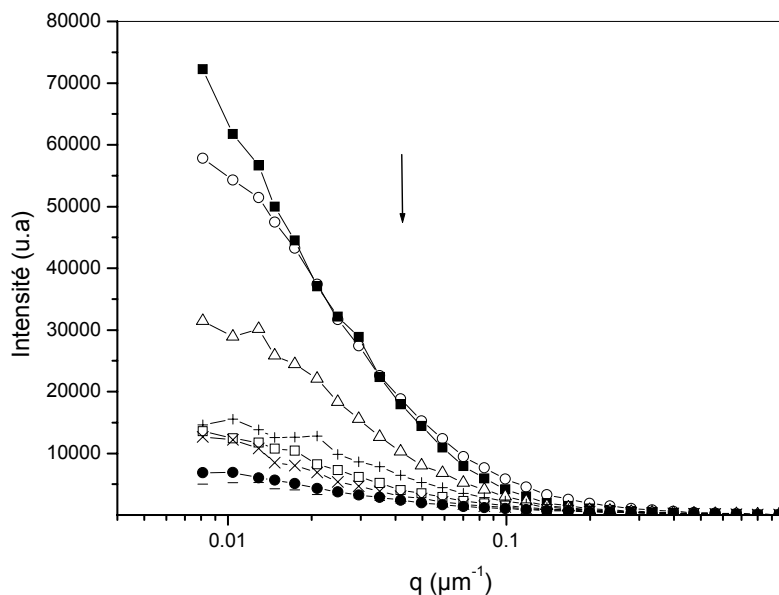


Figure 48 : Variation de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q pour le système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau à différents temps entre 20 et 1900 s (échelle semi-logarithmique) :

(○) 20 s ; (■) 100 s ; (▽) 300 s ; (+) 500 s ; (□) 700 s ; (×) 900 s ; (●) 1200 s ; (- - -) 1900 s. La solution du polymère est à 17,5% (p/v) et le bain de coagulation a un ratio de non-solvant/solvant de 40/60.

L'augmentation de l'intensité de la lumière diffusée au cours du temps dans tous les angles de mesure est liée aux multiples tailles des noyaux formés et à leur croissance en nombre et en taille. Cependant, la diminution de l'intensité entre 20 et 1900s peut être expliquée soit par une structuration du système conduisant à la formation de particules plus larges, soit comme observé lors de la coacervation complexe du système β -lactoglobuline/gomme d'Acacia (Sanchez *et al.*, 2002) ou β -lactoglobuline/pectine (Girard *et al.*, 2004), par une sédimentation. Dans notre cas, une sédimentation est plus probable lors de l'introduction de l'acétate de cellulose et la précipitation d'une partie du polymère par interaction avec l'eau présente dans le bain. Il faut noter que la formation du film de polymère lors de l'introduction de la solution de polymère dans le bain a lieu lors des premiers instants. Mais lors de la seconde phase (entre 1900 s et 7180 s), une restructuration du système a lieu par la nucléation et croissance de la solution pauvre en polymère. La quantité de polymère qui reste en solution, et qui n'a pas sédimenté lors de la première phase, constitue le système assurant la seconde croissance de $I(q)$.

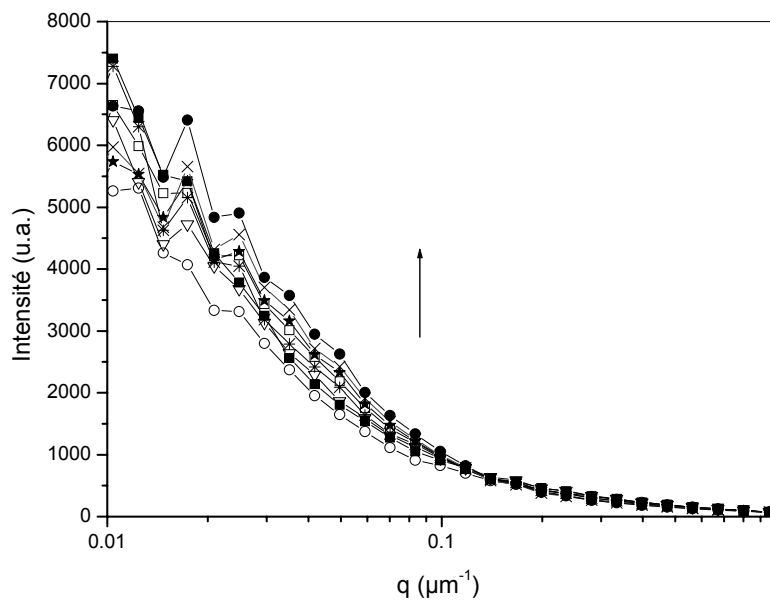


Figure 49 : Variation de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q pour le système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau à différents temps entre 1900 et 7180 s (échelle semi-logarithmique) : (○) 1900 s ; (■) 2600 s ; (▽) 3300 s ; (*) 4000 s ; (□) 4700 s ; (*^{*}) 5400 s ; (×) 6100 s ; (●) 7180 s. La solution du polymère est à 17,5% (p/v) et le bain de coagulation a un ratio de non-solvant/solvant de 40/60.

Il est à noter que l'intensité de la lumière diffusée par les particules diminue à partir de 1900s d'un rapport 10 (Figure 49) en comparaison avec la première phase comprise entre 20 et 1900s (Figure 48). Ceci pourrait s'expliquer par une diminution des particules diffusant la lumière.

Comme il a été expliqué dans le chapitre 1, une séparation de phases solide-liquide peut avoir lieu en parallèle à la séparation de phases liquide-liquide. Parmi les processus de solidification de la membrane, on peut citer la gélification, la vitrification et la cristallisation. La vitrification a souvent lieu dans le cas d'une séparation de phases par évaporation (Laity *et al.*, 2002). L'acétate de cellulose étant un polymère semi-cristallin, une solidification par cristallisation peut être envisagée. Cependant, son faible contenu cristallin ne permet pas la cristallisation, qui est un phénomène lent, face à la formation rapide de la membrane (Mulder, 1991). La cristallisation est en compétition avec la séparation de phases solide-liquide (Zoppi *et al.*, 1999), uniquement si la solution polymérique possède un certain degré de sursaturation (Wienk *et al.*, 1996). Le degré de sursaturation induit par la diffusion est exprimé en termes de différence de potentiel chimique. La lenteur de la cristallisation en comparaison avec la

démixtion liquide-liquide peut s'expliquer par le temps requis pour l'orientation des molécules polymériques. Ainsi, les changements de concentration dans le film polymérique au contact du bain de coagulation sont si rapides que le processus lent de formation de cristaux est facilement dépassé.

Il est ainsi plus probable qu'une gélification du système participe à la solidification de la membrane. Reuvers *et al.* (1986) ont étudié la démixtion liquide-liquide et la formation d'agrégats de polymère dans le cas du système acétate de cellulose/acétone/eau. La démixtion liquide-liquide prend place et induit la nucléation et croissance des structures jusqu'à la formation d'agrégats des molécules du polymère puis une gélification de la phase concentrée qui stoppe le processus (Reuvers *et al.*, 1986). Dans ce cas, la gélification est définie comme la création d'un réseau tridimensionnel par liaisons physiques. Pour les polymères semi-cristallins, la gélification est initiée par la formation de microcristallites. Ces microcristallites, qui sont des régions faiblement ordonnées, constituent des nuclei de cristallisation mais sans la capacité de croître davantage. Cependant, ces structures peuvent connecter diverses chaînes polymériques entre elles et créer un réseau tridimensionnel (Mulder, 1991). Dans d'autres cas, une transition sol-gel est décrite lors de la formation des membranes, où l'addition du non-solvant induit la formation de liaisons inter-polymériques (Reuvers *et al.*, 1986). Le contenu cristallin de l'acétate de cellulose utilisée n'est pas connu dans notre cas. Des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) pourraient être envisagées afin de conclure sur le rôle de l'agrégation et la cristallisation de l'acétate de cellulose durant le processus de formation de la membrane.

Reuvers *et al.* (1986) ont déterminé le diagramme de phases du système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau lors de l'immersion d'une solution de polymère à 17% en poids dans des bains de coagulation. Le point critique se situe à une composition de 67% en volume d'acétone et à des concentrations en polymère bien inférieures à 17% en poids de polymère. Dans nos conditions, la solution de polymère est à 22,15% en poids (17,5% en volume) et 60% en volume d'acétone. La binodale est ainsi traversée au-dessus du point critique et la permanence d'une région métastable est suffisamment longue pour promouvoir la formation de nuclei riches en polymère. Le mécanisme de nucléation et croissance supposé est analogue à celui trouvé par Nunes et Inoue (1996) pour le même système ternaire à des concentrations en polymère de 21% et 25% en poids et des bains de coagulations à 40% et 60% en poids d'acétone. Cependant ces auteurs ont suivi la diffusion à travers un bain de

coagulation contenant la membrane immergée, ce qui est différent de nos conditions d'observations indirectes dans la cellule de mesure.

Une vue générale de la structure des entités diffusantes est obtenue à partir de la courbe précédente de l'évolution de $I(q)$ en fonction de q mais en coordonnées log-log (Figure 50).

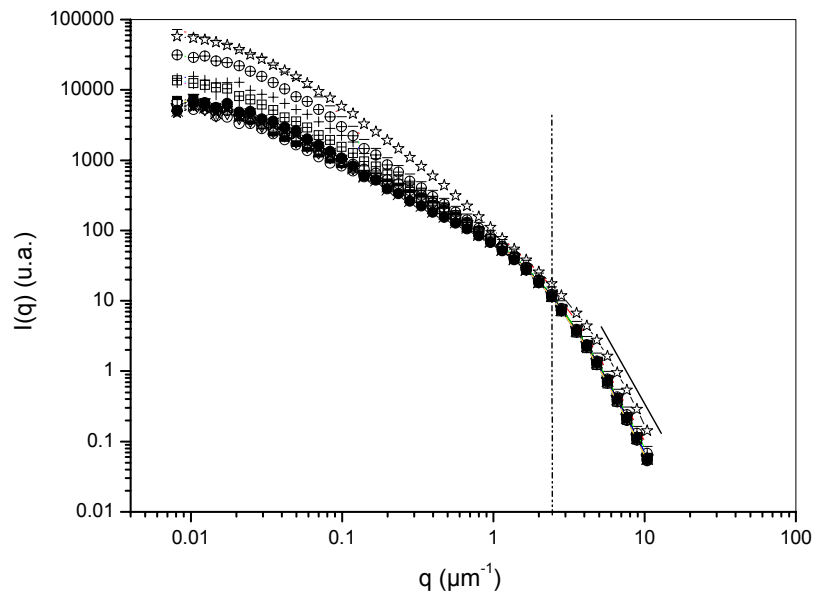


Figure 50 : Courbes bi-logarithmiques de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde aux temps :

(ψ) 20 s ; (\square) 100 s ; ($/$) 300 s ; (\square) 500 s ; (\exists) 700 s ; (l) 900 s ; (2) 1200 s ; (\circ) 1900 s ; (\blacksquare) 2600 s ; (∇) 3300 s ; (\square) 4000 s ; (\square) 4700 s ; (ξ) 5400 s ; (\times) 6100 s ; (\bullet) 7180 s. La zone à droite du trait en pointillé correspond aux valeurs élevées de q et permet d'obtenir les paramètres structuraux des particules.

La caractérisation des interfaces entre les différentes phases se fait en se basant sur la forme de l'asymptote décroissante de $I(q)$ en fonction des plus grandes valeurs de q . Cette asymptote décrit la morphologie du milieu de diffusion. Une proportionnalité entre $I(q)$ et q est donnée par :

$$I(q) \sim q^{-\gamma}$$

où $\gamma = 2d_v - d_s$, où d_v et d_s sont les contributions des dimensions de volume et de surface à l'interface formée entre les deux phases. La loi de Porod (1982) prédit que pour des interfaces lisses, le comportement asymptotique aux valeurs de q les plus élevées des courbes de

diffusion donne une valeur de $\gamma = 4$ pour des gouttes ($d_s = 2$ et $d_v = 3$). Dans le cas d'une morphologie bicontinue, $\gamma = 6$. Dans certains cas, la valeur de d_s peut être comprise entre 3 et 4. γ est alors nommée dimension fractale de surface, d_f . La surface des particules est fractale indiquant que l'interface entre les deux phases est une combinaison entre une surface ($d_f = 2$) et un volume ($d_f = 3$) (Carpinetti et Giglio, 1992).

Les conditions de détermination des pentes suivant la loi de puissance $I(q) \sim q^{-\gamma}$ ont, dans notre étude, un intervalle minimum de 10 valeurs de q (de 2,437 à 10,414 μm^{-1}) et un R^2 de 0,99. Il est notable que le terme fractal ne peut être employé dans notre cas, car nous nous limitons à une zone restreinte du vecteur de diffusion q , inférieure à une décade. Pour cela, le facteur γ sera défini par la suite comme étant la "compacité" des particules.

La figure 51 montre l'évolution de la compacité γ des particules au cours du temps. Une observation intéressante réside dans l'existence de deux tendances autour du temps de 1900 s. Le facteur γ est de $3,49 \pm 0,02$ à 20 s et augmente graduellement au cours du temps jusqu'à 1900 s. Pour des temps plus longs à partir de 1900 s, γ tend à se stabiliser et a une valeur moyenne de $3,71 \pm 0,01$ pour les valeurs comprises entre 1900 et 7180 s, sans changer de façon significative.

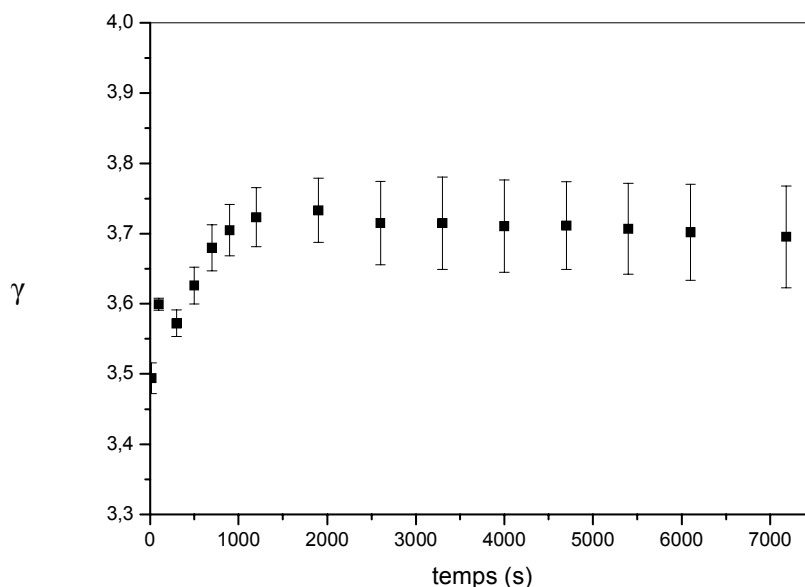


Figure 51 : Evolution en fonction du temps du facteur γ dans le système acétate de cellulose/acétone/eau à une concentration de 17,5% (p/v) en polymère et un bain avec un ratio d'eau/acétone de 40/60.

Ceci indique que la structure interfaciale s'équilibre après une première phase de structuration lors de l'augmentation de γ . Le système se "fige" et n'évolue plus ou très légèrement. Cette pente finale est caractéristique d'une interface et se rapproche de celle qui, dans la loi de Porod, prédit une pente de -4 pour des surfaces sphériques, homogènes, compactes et lisses. A ce stade, une morphologie en gouttelettes est représentée et confirme le mécanisme de nucléation et croissance (Butler et Heppenstall-Butler, 2003). La présence d'interfaces lisses indique que les concentrations d'équilibre sont atteintes (de Hoog et Tromp, 2003).

Dans notre cas, la légère déviation par rapport à la pente de -4 prédite par la loi de Porod peut être expliquée par une certaine hétérogénéité de la surface. En effet, la pente finale de la courbe de diffusion est reliée à l'interface S du système comme le montre la formule suivante :

$$I(q) \rightarrow (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S$$

De plus, la valeur de la pente dépend de la différence de densité électronique ($\Delta\rho$) entre les particules diffusant la lumière et le milieu environnant, le solvant (Porod, 1982). Ruland (1971) et Koberstein *et al.* (1980) ont montré que l'existence d'une frontière diffuse ou une zone de transition entre la particule diffusant la lumière et la matrice entraîne la réduction de l'intensité de diffusion aux angles élevés, d'où une valeur plus faible de la pente. Pour expliquer cette réduction, il faut considérer que le concept d'une densité électronique constante n'est plus applicable dans le cas des particules hétérogènes et le nombre d'électrons en excès, définissant le contraste à la limite de la surface de la particule est diminué suite aux effets de solvatation (Porod, 1982).

Au plus faibles valeurs de q , l'intensité diffusée tend vers un plateau (régime de Guinier), ce qui met en évidence une structure continue à grande échelle (Saint-Michel *et al.*, 2002).

III.2. Evolution temporelle de la taille des particules

La méthode de la diffusion statique de la lumière aux petits angles permet un suivi en fonction du temps de l'intensité de la lumière diffusée et de la taille des particules diffusant la lumière. Une étude de la taille des particules, complémentaire à celle de l'intensité permet

d'avoir une vision différente de l'évolution et de la structuration des particules conduisant à la formation de la membrane. Une décomposition en quatre catégories de tailles suivant des intervalles arbitrairement choisis a été faite. Ceci peut donner des informations sur la polydispersité du système durant la coagulation.

Ainsi, la classe 1 correspond aux petites particules ayant une taille comprise entre 0,6 et 1,06 μm , la classe 2 aux particules de taille entre 1,06 et 22,5 μm , la classe 3 à celles comprises entre 22,5 et 222,3 μm et la classe 4 aux plus grosses particules entre 222,3 et 878,7 μm .

Les moyennes de 3 expériences indépendantes sont représentées à chaque fois. Les courbes de répétition présentent des décalages dans l'intensité des distributions de tailles, mais pas dans les temps où des transitions structurales sont observées. Pour cela, les écart-types sont calculés pour les temps spécifiques relevés lors de l'évolution en fonction du temps des 4 classes.

Après une valeur élevée à 20 secondes, la distribution de taille de la classe 1 diminue de façon brutale puis augmente graduellement en fonction du temps jusqu'à tendre vers un plateau (Figure 52A). Suivant les courbes de distribution de taille des classes 2 et 3 (Figure 52A), il est intéressant de noter que le pourcentage de particules relativement plus grosses (classe 3) diminue au profit de celui des particules plus petites de la classe 2. Après une croissance abrupte vers un maximum à $73 \text{ s} \pm 4$, l'évolution de la taille de la classe 3 passe par un minimum vers $150 \text{ s} \pm 8$ (figure agrandie du début de l'évolution entre 0 et 3000 s dans la figure 52B). Ce minimum coïncide avec celui des particules de la classe 2 vers $136 \text{ s} \pm 9$. Ces particules de taille moyenne (classe 2 et 3) à ce temps caractéristique diminuent au profit des entités structurales de plus grande taille de la classe 4, qui présente un maximum vers $153 \text{ s} \pm 5$ (Figure 52B). Le pourcentage des particules de la classe 3 augmente à nouveau pour atteindre une valeur maximale vers $340 \text{ s} \pm 8$ qui correspond à un minimum de la classe 4 (à $397 \text{ s} \pm 5$) (Figure 52B). Cette phase indique une structuration du système par l'intermédiaire des particules de taille moyenne (classe 3) qui tend vers une stabilisation des particules de plus grande taille (plateau de la classe 4 jusqu'à la fin de l'expérience).

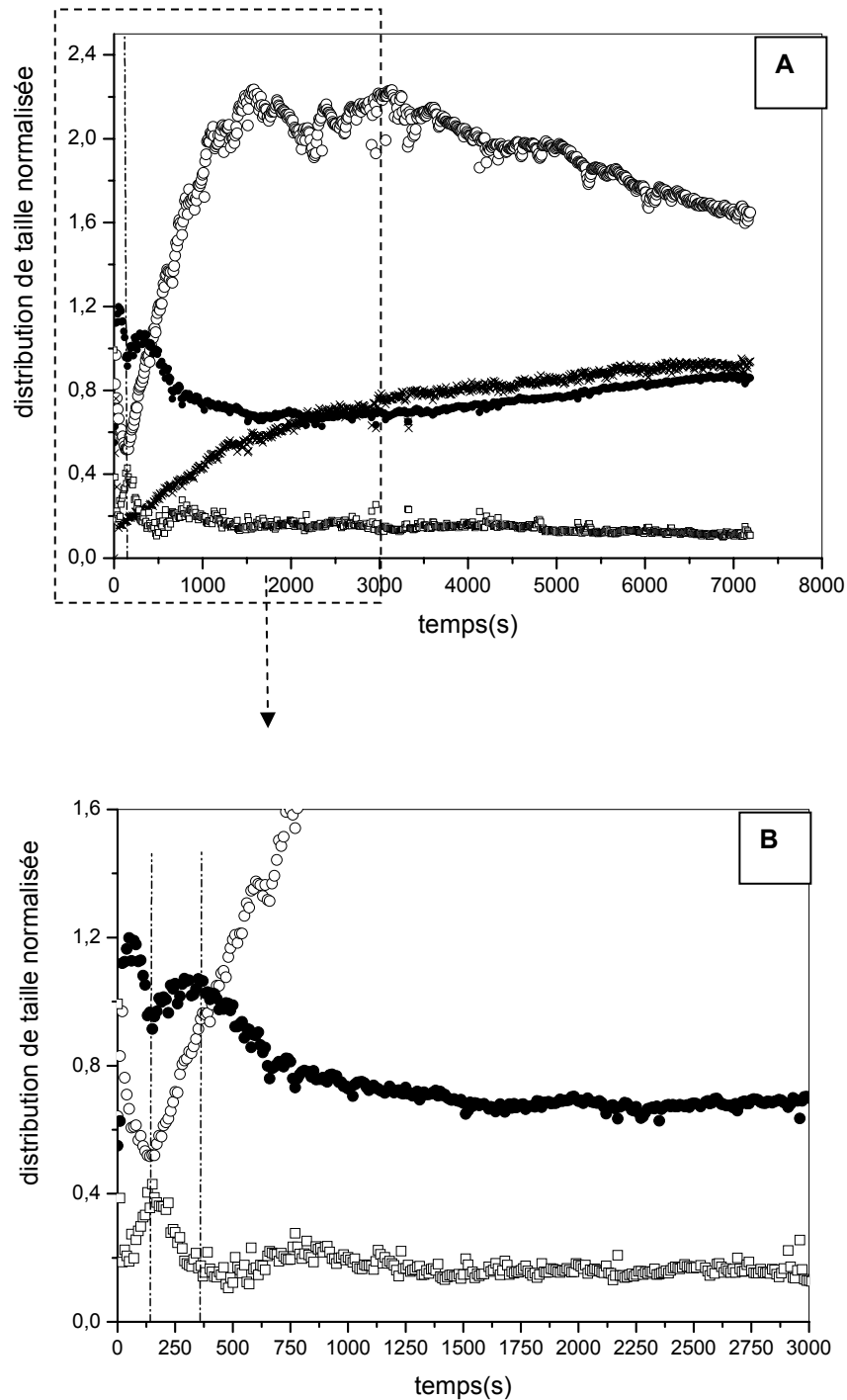


Figure 52 : Distribution de taille normalisée des différentes classes de taille : classe 1 (X) (0,6-1,06 μm), classe 2 (o) (1,06-22,5 μm), classe 3 (•) (22,5-222,3 μm) et classe 4 (□) (222,3-878,7 μm) au cours du temps (A). Figure agrandie entre 0 et 3000 s (B).

Une observation complémentaire dans le temps entre 800 et 4000 s de la figure 52A montre une légère décroissance des particules de la classe 3 qui arrive à un minimum vers 1630 s \pm 45. En face de cette diminution, une légère croissance dans le pourcentage des particules de la

classe 2 est observé et tend vers un maximum vers $1550 \text{ s} \pm 200$. Vers la fin de l'expérience, les particules de la classe 2 montrent une nette diminution correspondant à une légère augmentation du pourcentage des particules de la classe 3. Ces observations de l'évolution des tailles des particules au cours du temps permettent d'avoir une idée sur ce qui se passe au cours de la formation de la membrane lors de l'immersion dans le bain de coagulation. Cependant, il faut noter que ces grandeurs correspondant à une cinétique dynamique suivie par la diffusion ne sont pas tout à fait équivalentes aux conditions d'équilibre après coagulation et précipitation du polymère dans le bain de coagulation. Les membranes formées dans le bain sont observées par microscopie électronique à balayage.

Dans la partie précédente, l'évolution de l'intensité en fonction du temps a montré un mécanisme de nucléation et croissance. En appui, la croissance peut être décrite comme l'évolution de la taille en fonction du temps. La plupart des modèles et expériences suivent une loi de puissance décrite par :

$$R(t) = R_0 t^m$$

où R est la taille de la particule, R_0 la taille initiale et m un exposant compris entre 0,3 et 0,6 (Maugey *et al.*, 2001). La puissance obtenue, décrivant les premiers stades de la croissance, donne une idée de la sursaturation (respectivement faible et élevée) (Pontoni *et al.*, 2004).

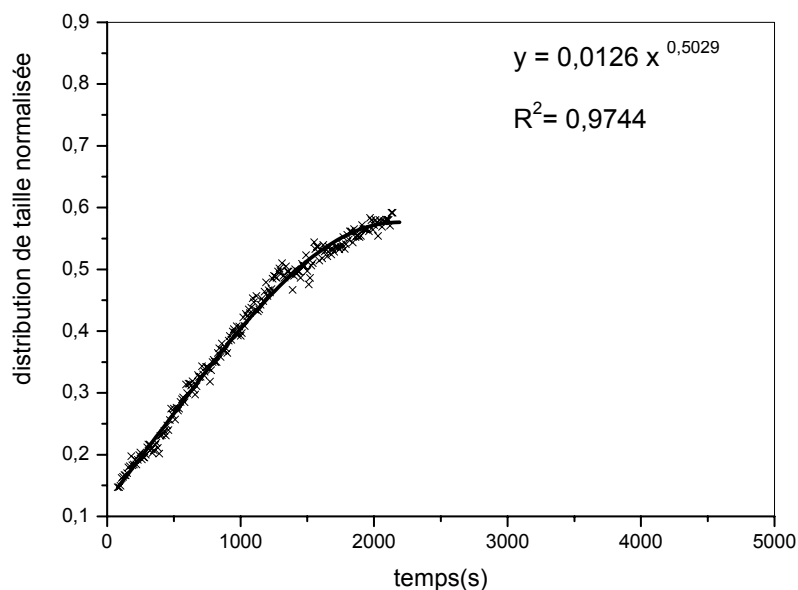


Figure 53 : Courbe ajustée en loi de puissance (trait plein) durant les premiers stades de la croissance des particules.

L'évolution de la classe 1 durant les premiers stades permet de calculer cet exposant. La courbe obtenue dans notre cas suit une loi de puissance avec un exposant de $0,50 \pm 0,06$ et un R^2 de 0,97 (Figure 53). Ceci est équivalent à une croissance de particules isolées limitée par la diffusion (Tromp et Jones, 1996). Comme il a été déjà dit, le début de la séparation de phases est lié à l'existence de fluctuations de concentration. Une fois que ces fluctuations sont suffisamment larges, le ratio volume/surface rend la croissance énergétiquement favorable. La croissance sera contrôlée par la diffusion à l'exception des premiers stades après la formation de fluctuations croissantes (nucléation). Un gradient de concentration se forme autour des nuclei en croissance, formant la couche de déplétion. Après la fin de la nucléation, la mobilité à l'interface est suffisamment élevée pour permettre à la concentration du soluté d'atteindre un équilibre local. Dans ce cas, la diffusion devient le facteur contrôlant la croissance de nuclei stables et la courbe décrite auparavant suit une loi de puissance avec un exposant de 0,5.

Après des temps plus longs, les couches de déplétion s'étendent et commencent à toucher les particules voisines. La croissance est ralentie, entrant dans un régime de transition où les exposants de la loi de puissance deviennent $1/6$ et $1/3$. A la fin de ce régime, la morphologie commence à se raffermir et les petits nuclei se dissolvent en donnant des gouttelettes plus grandes. Ce phénomène est dû à un mécanisme d'évaporation-condensation et conduit à la croissance de plus grosses particules au dépend des plus petites. C'est ce que l'on appelle la maturation d'Ostwald (Maugey *et al.*, 2001).

III.3. Effet de la composition du bain de coagulation sur la morphologie de la membrane

Comme il a été déjà indiqué dans le chapitre 1, les paramètres qui influencent la séparation de phases régulent par là même la morphologie finale de la membrane et donc sa performance ultérieure. Parmi les paramètres les plus importants figurent la nature du polymère et son degré de cristallinité, la concentration de la solution de polymère, la température et la composition du bain de coagulation. Ce dernier paramètre joue un rôle important dans la formation des membranes par séparation de phases et sera traité dans cette partie à l'aide des observations des membranes obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Différents bains ont été testés avec des ratios eau/acétone (non-solvant/solvant) de 100/0 ; 70/30 ; 60/40 ; 50/50 ; 40/60 ; 30/70. Ce dernier ratio représente la quantité limite de solvant pouvant être incorporée dans le bain. Au-delà de ce ratio, aucune

séparation de phases n'a été observée au bout de plusieurs jours. Ceci est en accord avec la valeur limite trouvée par Nunes et Inoue (1996) pour le même système ternaire et qui est de 65% en poids d'acétone dans le bain, ce qui est équivalent à 82% en volume.

Lors de l'immersion du film polymérique dans le bain de coagulation, l'échange du solvant avec le non-solvant conduit à la désolvatation de la cellulose et une reformation des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires. La suppression de l'acétone dans la solution polymérique lors de l'échange contre l'eau engendre l'insolubilisation de la cellulose. Le gel fluide fraîchement formé contenant la cellulose et l'eau est graduellement converti à l'état semi-solide par précipitation. L'eau, en pénétrant dans la solution de cellulose, crée des réseaux interconnectés par les forces physiques d'association des macromolécules de cellulose, avec les fonctions hydroxyles comme jonctions (Zhang *et al.*, 2005).

Dans le cas du système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau, avec un bain de coagulation d'eau pure, l'apparence tardive de la turbidité, le rétrécissement de la solution du polymère lors de sa transformation en "proto-membrane" et l'absence de perméabilité à l'eau ont été expliqués par une accumulation directe du polymère et sa solidification (Stropanik *et al.*, 2000). Une nucléation et croissance de la phase pauvre en polymère et la solidification de la phase riche en polymère donnent lieu finalement à une couche dense de polymère comme celle observée dans notre cas dans la figure 54A.

Les systèmes de formation des membranes peuvent être divisés en systèmes à démixtion instantanée ou retardée. Les systèmes à démixtion instantanée donnent lieu à une couche dense et épaisse avec une absence de porosité apparente et une faible perméabilité (van de Witte *et al.*, 1996). Ces observations décrivent les membranes obtenues après coagulation dans des bains avec des ratios en eau de 100 à 60 (Figures 54A, B, C).

Dans le cas d'une démixtion retardée, la couche externe devient plus fine avec l'apparition d'un certain degré de porosité. Ce temps de latence augmente avec l'ajout du solvant du polymère dans le bain de coagulation (Radovanovic *et al.*, 1992). Ainsi, la concentration du polymère à l'interface diminue en facilitant la séparation de phases de la couche externe puis la croissance des gouttelettes pauvres en polymère à travers l'interface. La solution du polymère à la surface traverse la binodale pour commencer une séparation de phases liquide-liquide résultant en une couche externe poreuse (Young et Chen, 1995). L'eau

peut par la suite diffuser à travers la couche active poreuse et initier en profondeur la séparation de phases. Après une limitation mutuelle de la croissance des nuclei formés, la membrane obtenue est poreuse avec une structure spongieuse.

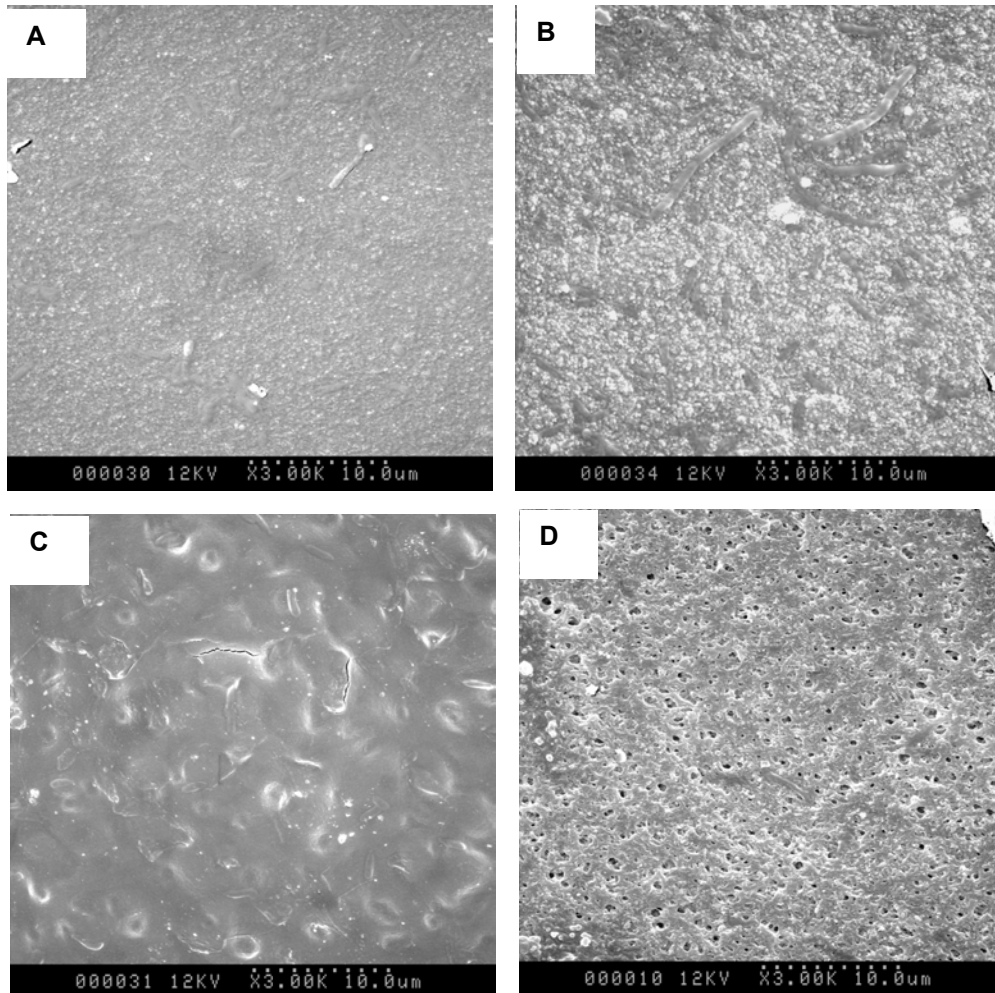


Figure 54 : Photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) des membranes préparées à partir de solution d'acétate de cellulose (17,5% p/v) et immergées dans des bains de coagulation avec un ratio eau/acétone de 100/0 (A) ; 70/30 (B) ; 60/40 (C) et 50/50 (D). Les membranes sont observées avec un grossissement de 3000.

Des membranes possédant une couche active poreuse peuvent donc être obtenues quand la concentration du solvant dans le bain de coagulation dépasse une certaine valeur minimale. Cette concentration minimale dépend du pouvoir du non-solvant. Wijmans *et al.* (1983) ont expliqué la fixation retardée de la structure finale de la membrane par une dépression de la transition vitreuse du polymère par le solvant. La structuration du système peut continuer sur une période plus longue et les pores sont alors plus larges.

Dans les bains testés, l'apparition de pores apparents débute à partir du ratio 50/50 d'acétone et d'eau (Figure 54D). Ces pores augmentent de taille lorsque le ratio d'acétone dans le bain croît (ratio eau/acétone de 40/60 dans les figures 55(A1) et 55(A2)).

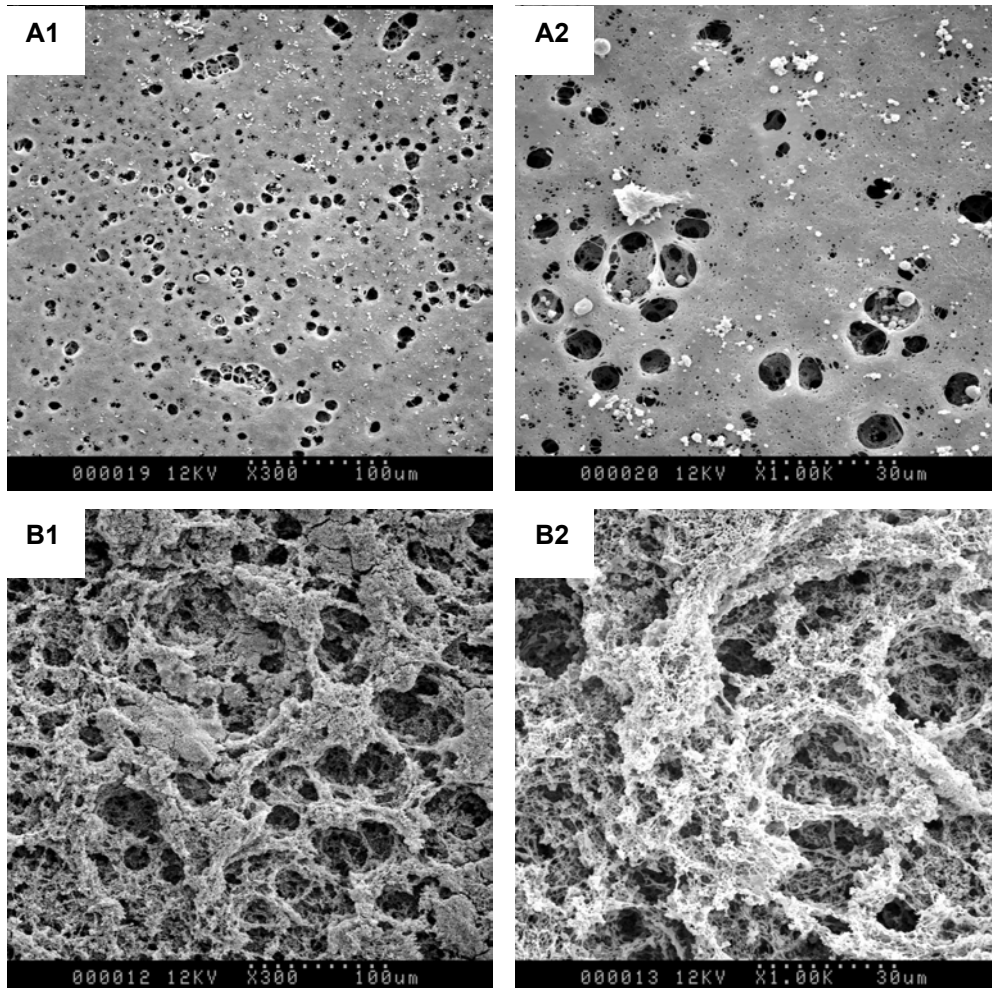


Figure 55 : Photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) des membranes préparées à partir de solution d'acétate de cellulose (17,5% p/v) et immergées dans des bains de coagulation avec un ratio eau/acétone de 40/60 avec un grossissement $\times 300$ (A1) et $\times 1000$ (A2) et un ratio eau/acétone de 30/70 avec un grossissement $\times 300$ (B1) et $\times 1000$ (B2).

Ceci montre que la taille des pores dans la couche externe est directement corrélée à la concentration du solvant dans le bain (Radovanovic *et al.*, 1992). Les membranes montrées dans les figures 55(A1) et 55(A2) présentent des pores plus ou moins sphériques et isolés. Ces observations décrivent une morphologie des pores due au mécanisme de la nucléation et croissance (Matsuyama *et al.*, 2000).

Dans le cas du ratio eau/acétone de 30/70, les membranes dévoilent une plus grande interconnectivité entre les cavités. Cette dernière description est supposée suivre le mécanisme de la décomposition spinodale (Figures 55(B1) et 55(B2)) (Nunes et Inoue, 1996 ; Matsuyama *et al.*, 2000). Cependant, même si une structure bicontinue interconnectée apparaît dans les premiers stades de la décomposition spinodale, au cours des stades tardifs, une morphologie avec des domaines sphériques, commune à celle obtenue par la nucléation et croissance, peut se développer jusqu'à ce qu'un changement fige le système (Zoppi *et al.*, 1999 ; Nunes et Inoue, 1996).

Afin de suivre de près cette évolution, une variation de la température a permis le suivi séquentiel à partir des premiers stades de la séparation de phases jusqu'au stade terminal de la solidification (Akthakul *et al.*, 2002). Pour des températures élevées (donc des temps de solidification faibles), ces auteurs ont décrit une structure interconnectée obtenue par décomposition spinodale. Pour des temps de solidification plus longs à des températures plus faibles, le développement chronologique de ces structures passe par la formation d'une structure en chaîne de pores non circulaires jusqu'à la formation de pores circulaires, structure observée dans le cas de la nucléation et croissance. Ainsi, l'analyse morphologique seule n'est pas suffisante pour préciser les mécanismes de séparation de phases. La diffusion statique de la lumière aux petits angles permet d'élucider le mécanisme de séparation de phases dans ce cas. Pour le ratio eau/acétone de 40/60, la structure avec des pores sphériques est bien due au mécanisme de nucléation et croissance et non à la décomposition spinodale, comme il a été démontré dans le paragraphe III.1.

Cette observation microscopique directe de la membrane et la morphologie attribuée à celle obtenue par nucléation et croissance permet de valider le suivi du processus par diffusion statique de la lumière qui transpose les mêmes ratios de polymère et de bain de coagulation pour une observation indirecte de l'évolution de la membrane.

Dans le cas de la membrane immergée dans un bain avec un ratio eau/acétone de 30/70, l'étude par diffusion statique de la lumière n'a pas été possible à cause d'un temps trop long avant l'apparition d'une turbidité mesurable. Une confirmation du mécanisme de la décomposition spinodale énoncé par l'observation microscopique est nécessaire et peut être envisagée par la diffusion des neutrons aux petits angles.

III.4. Conclusion

La méthode de diffusion statique de la lumière a été précédemment utilisée au laboratoire afin d'étudier les mécanismes d'agrégation et de gélification des protéines du lait et les transitions structurales et morphologiques lors de la complexation et la coacervation complexe dans un mélange protéines/polysaccharides. Cette méthode a été adaptée, dans notre cas, pour la détermination du mécanisme de séparation de phases lors de la formation des membranes. Les travaux décrits dans la littérature utilisent la diffusion de la lumière à travers un montage comportant le bain de coagulation et la solution de polymère étalée sur une lame de verre puis plongée dans le bain. Dans nos essais, les quantités de polymère et du bain sont transposées pour une observation *ex-situ* dans la cellule de l'appareil.

Les observations par microscopie électronique d'une structure poreuse circulaire des membranes avec un ratio eau/acétone de 40/60 ont permis de valider le mécanisme de nucléation et croissance déterminée par la méthode de diffusion statique de la lumière et par là même la transposition des conditions de formation des membranes dans la cellule de mesure du Mastersizer. L'utilisation de la DSLA permet en plus d'avoir une idée sur l'évolution des tailles des particules et leur compacité, même si ces grandeurs observées en trois dimensions dans la cellule de mesure ne sont pas tout à fait équivalentes à ce qui se passe en deux dimensions dans les conditions réelles de formation des membranes dans le bain de coagulation. Dans ce dernier cas, il y a adsorption du polymère sur le support de papier non tissé.

L'étude sur une large gamme de ratios eau/acétone et les observations microscopiques correspondantes permettent de mettre en évidence l'influence des différents paramètres régulant la séparation de phases sur la structure des membranes et leur performance.

IV. Membranes en acétate de cellulose modifiées avec de la méthylcellulose hydrophobée

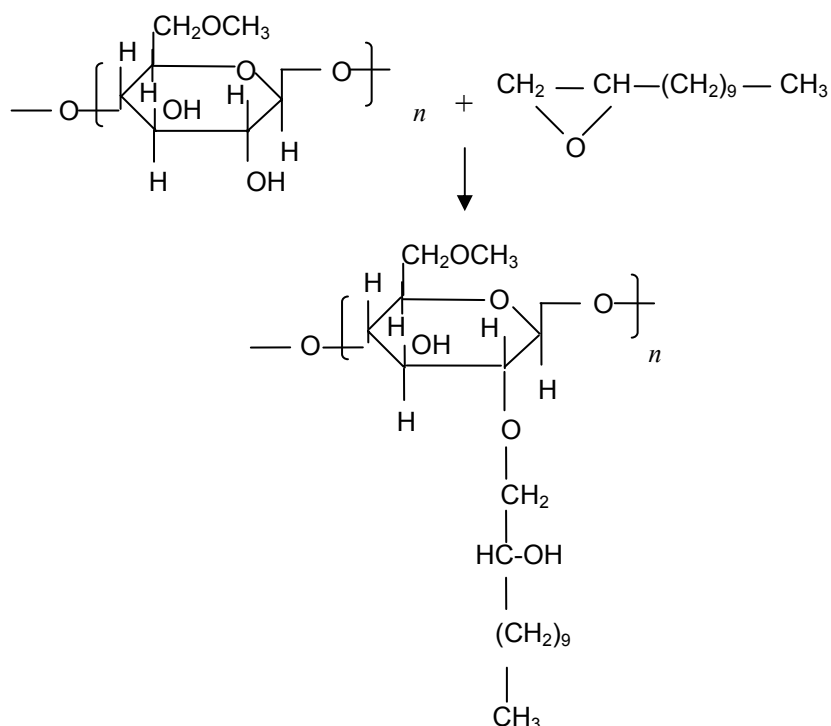
IV.1. Vérification de la modification de la méthylcellulose

IV.1.1. Résonance magnétique nucléaire

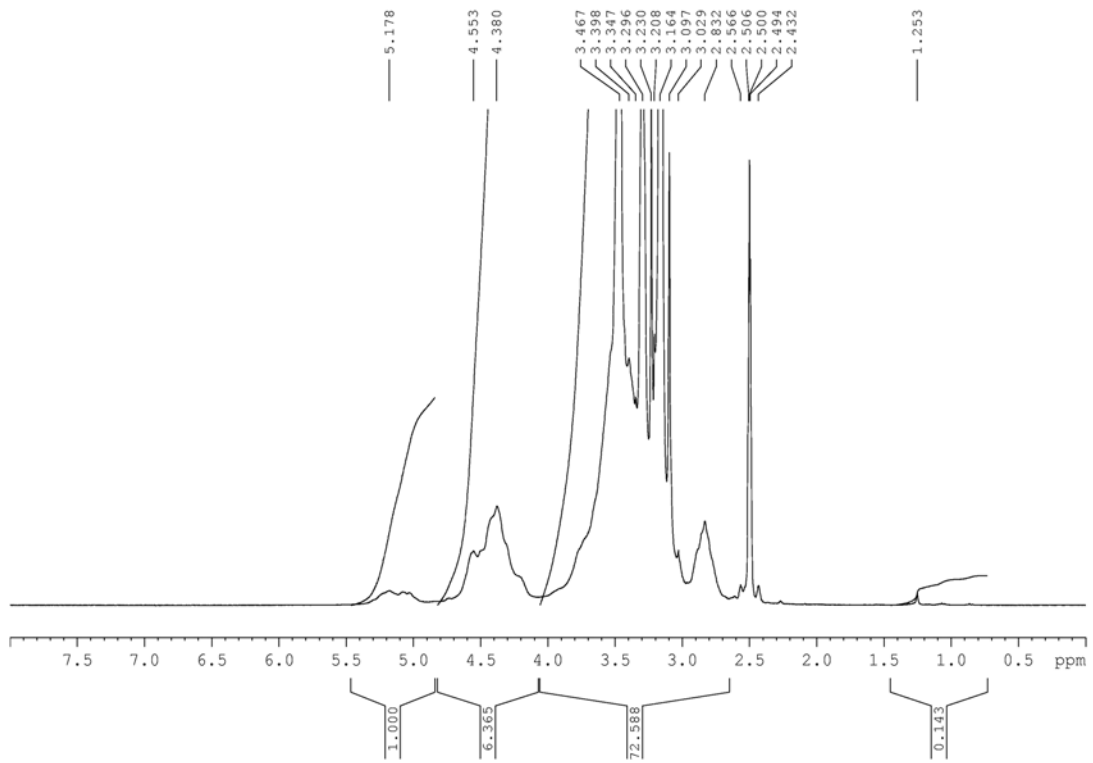
Le protocole de la modification hydrophobe de la méthylcellulose à l'aide des chaînes aliphatiques de l'époxydodécane a été décrit dans le chapitre 2.

Un premier moyen de vérifier la substitution des groupements aliphatiques sur la méthylcellulose est la RMN de ^1H . Les spectres RMN du proton de la méthylcellulose initiale, témoin ayant subi le même protocole de modification mais sans ajout de l'époxydodécane et modifiée avec l'époxydodécane sont présentés dans la figure 56. La RMN du proton nous permet aussi d'estimer le degré de substitution de la méthylcellulose modifiée. Il faut noter que dans la présente méthode, l'attention a été portée sur les signaux des protons directement attachés au squelette carboné des unités glucopyranose. Cette réaction de modification de la méthylcellulose a été décrite par Landoll (1982) pour les éthers de cellulose comme l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose ou l'hydroxypropylcellulose. L'incorporation de faibles quantités de modifiants hydrophobes dans ces éthers cellulosiques donne lieu à des polymères ayant des propriétés inhabituelles en solution. Des viscosités élevées sont observées à partir de ces polymères de faible poids moléculaire. Une façon d'expliquer ce comportement réside dans l'association des interchaînes induite par les groupements hydrophobes, de la même manière que l'agrégation des espèces amphipathiques en micelles, à l'exception près que les agrégats induits dans ce cas sont des réseaux tridimensionnels de polymères. La viscosité de la solution avec un poids moléculaire et une concentration du polymère constants, varie avec la longueur et le pourcentage en masse du modifiant hydrophobe.

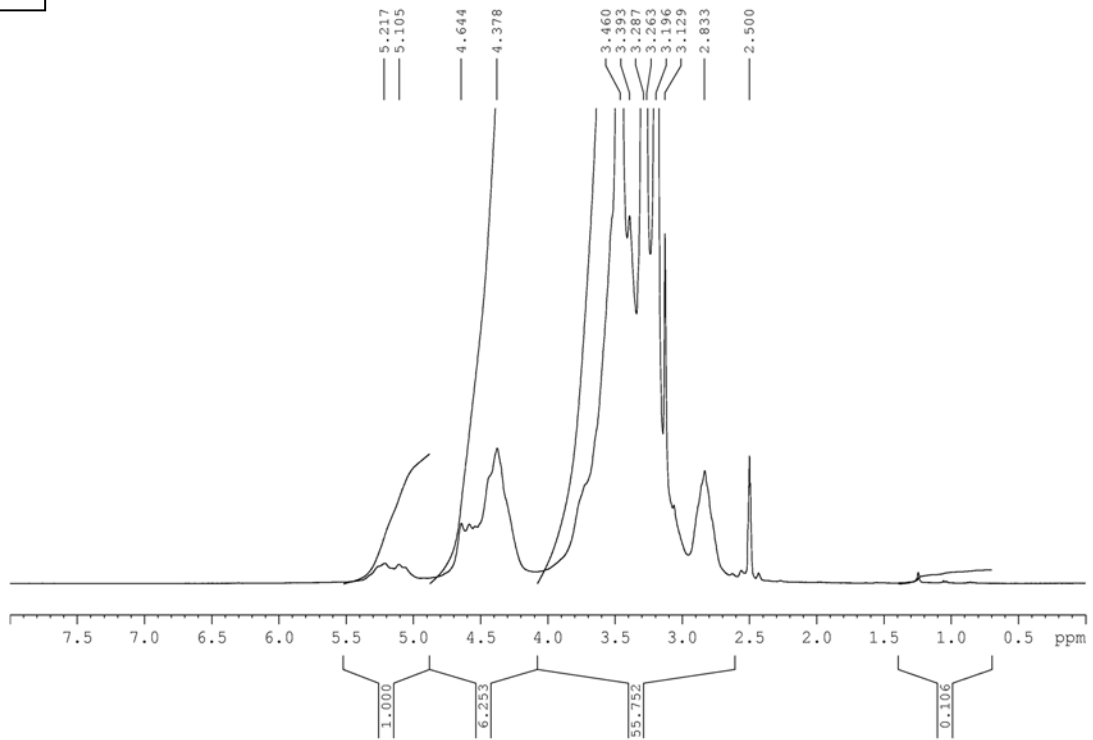
De façon générale, en augmentant progressivement le taux de modification du polysaccharide, la viscosité de la solution augmente puis diminue brusquement pour donner place à un polymère insoluble. La réaction peut être schématisée comme suit :



A



B



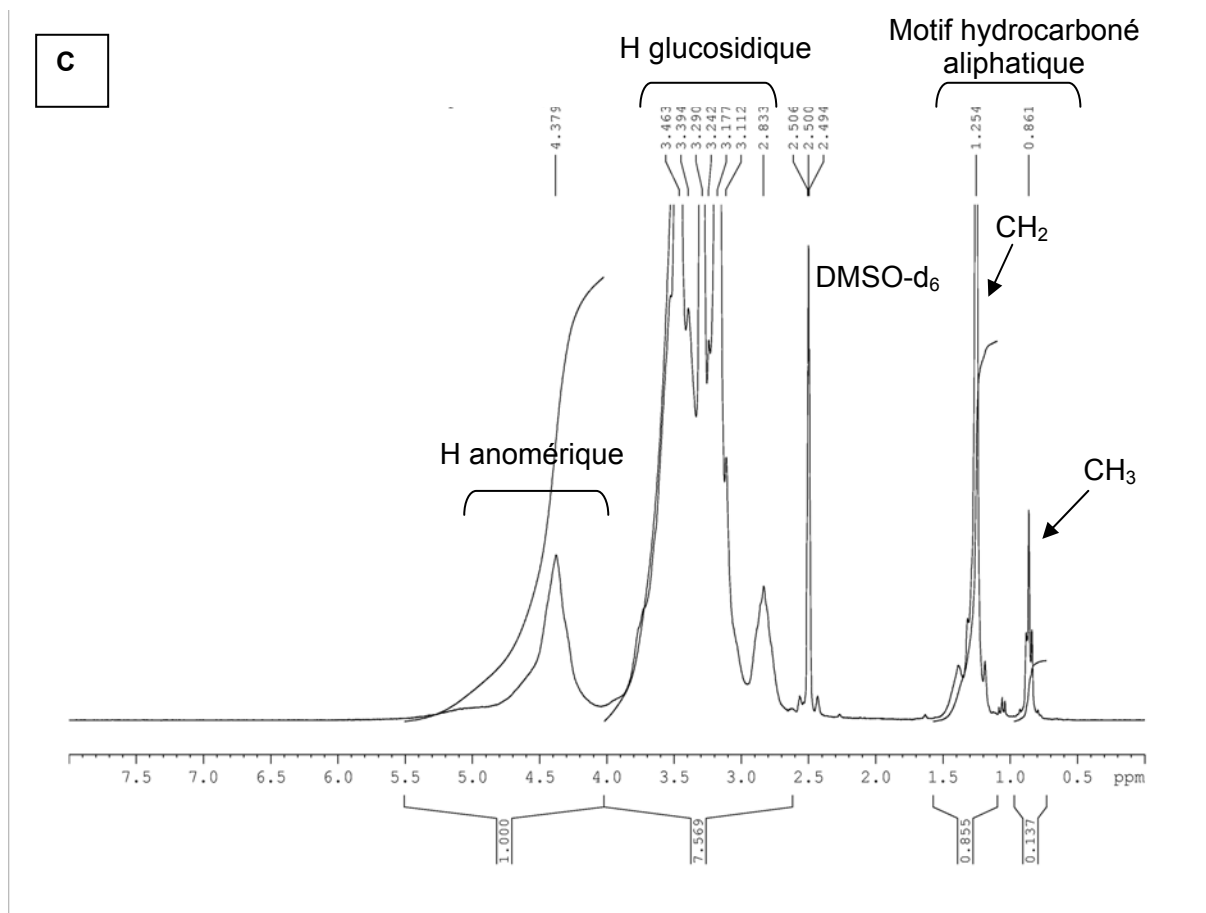


Figure 56 : Spectres RMN de ^1H de la méthylcellulose initiale (A), témoin (B) et modifiée avec l'époxydodécane (C).

Les spectres RMN ^1H de la méthylcellulose initiale et témoin montrent peu de différences, ce qui confirme que le traitement que subit la méthylcellulose lors de la modification sans l'ajout d'époxydodécane n'a pas d'influence sur la structure du polymère. Dans le cas de la méthylcellulose modifiée, des pics apparaissent dans la zone comprise entre 0,86 et 1,25 ppm, ils sont attribués aux chaînes aliphatiques méthylées apportées par l'époxydodécane.

Pour vérifier cela, nous allons considérer le motif $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ lié à l'unité glucopyranose de la cellulose et apporté par l'époxydodécane :

$$\frac{\text{Aire du pic } \text{CH}_2}{\text{Aire du pic } \text{CH}_3} = \frac{0,8553}{0,1370} = 6,24, \text{ ce qui correspond au rapport des 18 protons des 9 groupements } \text{CH}_2 \text{ sur les 3 protons du groupement } \text{CH}_3, \text{ apportés par l'époxydodécane.}$$

Pour calculer le taux de modification de la méthylcellulose, l'équation suivante est utilisée :

$$\frac{\text{Aires des pics } \text{CH}_2 \text{ et } \text{CH}_3}{\text{DS}} \times \frac{1}{\text{Nombre de protons sur le motif hydrophobe}} \times \frac{1}{\text{Aire proton anomérique}} \times 100$$

Le DS est le degré de substitution de la méthylcellulose utilisée, celui-ci variant entre 0,275 et 0,32. Ainsi le taux de modification de la méthylcellulose s'établit entre 17 et 20%.

IV.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les méthylcelluloses initiale, témoin et modifiée par l'époxydodécane ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres correspondants sont montrés dans la figure 57. Les spectres de la méthylcellulose initiale et témoin montrent peu de différences, en accord avec les analyses par RMN de ^1H , ce qui prouve le maintien de la structure de la méthylcellulose lors des étapes réactionnelles pour sa modification. La comparaison de ces spectres avec ceux de plusieurs mono- et polysaccharides décrits dans la littérature (Bertrand et Dufour, 2000 ; Velazquez *et al.*, 2003) permet de définir plusieurs régions caractéristiques. La figure regroupant les corrélations fréquence-structure de groupements chimiques caractéristiques est donnée dans les annexes 1 et 2.

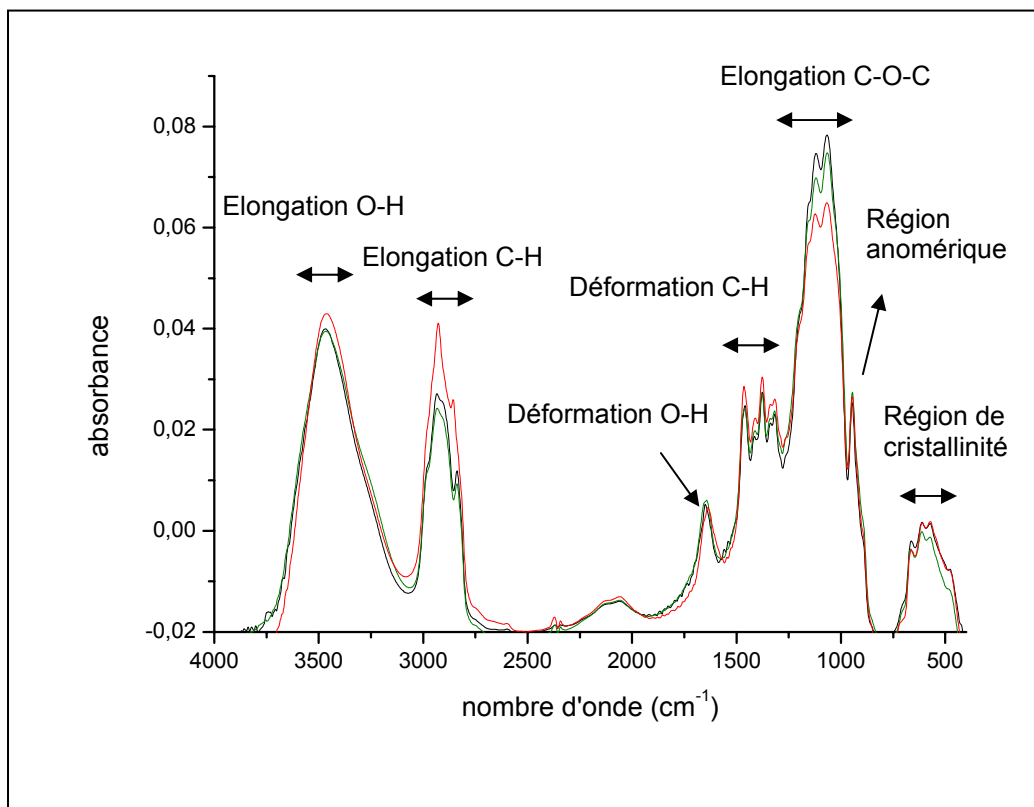


Figure 57 : Spectres infrarouges de la méthylcellulose initiale (—), témoin ayant subi un traitement de modification mais sans ajout de l'époxydodécane (—) et modifiée avec l'époxydodécane (—).

La bande observée entre 3750 et 3060 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H. Elle est centrée vers 3467 cm^{-1} pour la méthylcellulose initiale et témoin et se décale vers 3463 cm^{-1} dans le cas de la méthylcellulose modifiée. La forme et la position

(nombre d'onde) du maximum de la bande déterminent si les groupements hydroxyles sont libres ou engagés dans des liaisons hydrogène. La présence de liaisons hydrogène se traduit par une large bande d'absorption centrée vers 3300 cm^{-1} . Les fonctions O-H non impliquées dans des liaisons hydrogène se caractérisent quant à elles par une bande plus étroite vers 3600 cm^{-1} (Bertrand et Dufour, 2000).

D'autre part, la vibration d'élongation O-H (ν_{OH}) d'un groupement hydroxyle impliqué dans une liaison hydrogène apparaît généralement à un nombre d'onde plus faible qu'un groupement OH libre, non engagé dans ce type de liaison (Lutz et van der Maas, 1994). Ce faible décalage n'est pas retenu dans notre cas car il se trouve à la limite de la résolution de 4 cm^{-1} des mesures. Donc, l'attribution de cette bande est délicate, car elle peut appartenir aussi bien aux groupements O-H de l'eau de constitution des polysaccharides qu'à ceux de l'unité glucose de la méthylcellulose.

Des différences majeures entre la méthylcellulose modifiée et la méthylcellulose initiale et témoin apparaissent dans la région correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H ($3160\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$). Le spectre de la méthylcellulose modifiée ne montre pas une augmentation de l'intensité des bandes correspondant aux élongations C-H, c'est pourquoi la région des spectres bruts a été coupée entre 3160 et 2700 cm^{-1} puis normalisée afin de repérer des variations dans les nombres d'onde des maxima des bandes (Figure 58).

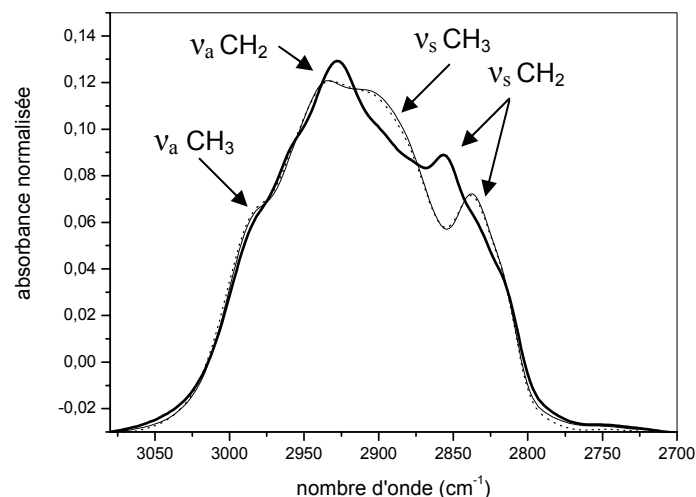


Figure 58 : Région spectrale normalisée entre $3160\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation des bandes C-H. Méthylcellulose initiale (—), témoin (...) et modifiée avec l'époxydodécane (—). Les flèches indiquent les vibrations d'élongation asymétriques ($\nu_{\text{a}}\text{ CH}_3$ et $\nu_{\text{a}}\text{ CH}_2$) et symétriques ($\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$ et $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2$) des groupements CH_3 et CH_2 .

La région correspondant aux élongations des liaisons alkyles est modifiée dans le cas de la méthylcellulose alkylée, probablement à cause de la contribution des chaînes aliphatiques de l'époxydodécane, comme cela sera discuté plus loin. Les deux bandes vers 2960 cm^{-1} et 2879 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux élongations asymétrique ($\nu_a\text{ CH}_3$) et symétrique ($\nu_s\text{ CH}_3$) des groupements méthyles (Bertrand et Dufour, 2000).

La bande d'élongation symétrique des groupes CH_3 est moins prononcée dans le cas de la méthylcellulose modifiée, comme il apparaît dans la figure 58. Dans l'exemple du dodécane trouvé dans la littérature et qui possède un grand nombre de fonctions méthylènes, l'intensité relative de ses bandes d'absorption associées aux groupements méthyles diminue (Bertrand et Dufour, 2000). Afin de mieux détecter les pics qui apparaissent parfois sous forme d'épaulements, les dérivées secondes sont calculées dans cette région sur les spectres lissés et normalisés (Figure 59). L'augmentation de l'intensité de la bande d'élongation asymétrique ($\nu_a\text{ CH}_2$) a été attribuée à la présence de chaînes d'acides gras par l'équipe de Sroková (2004). Ceci apparaît surtout dans l'augmentation de l'intensité du pic de dérivée seconde de la bande $\nu_a\text{ CH}_2$ (Figure 59).

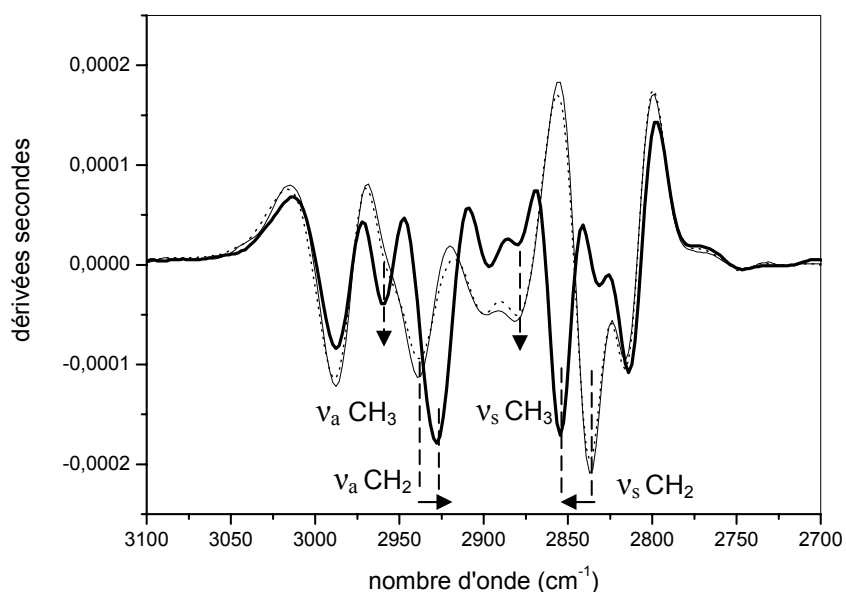


Figure 59 : Dérivées secondes des spectres de la méthylcellulose initiale (—), témoin (...) et modifiée (—) dans la région entre $3160\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.

Les flèches indiquent les vibrations d'élongation asymétriques ($\nu_a\text{ CH}_3$ et $\nu_a\text{ CH}_2$) et symétriques ($\nu_s\text{ CH}_3$ et $\nu_s\text{ CH}_2$) des groupements CH_3 et CH_2 .

La contribution des chaînes aliphatiques de l'époxydodécane sera davantage expliquée dans le paragraphe IV.3.1. sur la spectroscopie infrarouge des membranes témoin et modifiée. Deux bandes sont observées aux alentours de 2920 et 2845 cm^{-1} . La première résulte de l'élongation asymétrique des deux liaisons C-H du groupe méthylène ($\nu_a \text{CH}_2$). Cette bande se situe à 2939 cm^{-1} dans le cas de la méthylcellulose initiale et témoin puis se décale à un nombre d'onde plus faible de 2927 cm^{-1} dans le cas de la méthylcellulose modifiée, comme le montre le spectre des dérivées secondes (Figure 59). Cette valeur se rapproche de celle de 2923 cm^{-1} de l'époxydodécane (Tableau 7). La position de la vibration d'élongation asymétrique des groupes CH_2 renseigne sur le degré de liberté des chaînes aliphatiques dans le cas de la méthylcellulose modifiée. En effet, plus les chaînes interagissent les unes avec les autres, plus leur état est contraint et plus le pic CH_2 se déplace vers des nombres d'onde plus faibles (autour de 2920 cm^{-1} , chaînes rigides) (Mielczarski *et al.*, 2000). Par contre, pour des chaînes beaucoup plus flexibles, les CH_2 apparaissent vers un nombre d'onde proche de 2925 cm^{-1} . Ceci est le cas de la méthylcellulose modifiée dont les vibrations d'élongation détectées sont celles des méthylènes majoritaires dans la chaîne aliphatique flexible de l'époxydodécane. La seconde bande a comme origine l'élongation symétrique du même groupement, dans laquelle les deux liaisons C-H s'étirent et se contractent en phase ($\nu_s \text{CH}_2$). Le nombre d'onde de cette bande se situe vers 2837 cm^{-1} dans le cas de la méthylcellulose initiale et témoin et se décale vers une valeur plus élevée à 2854 cm^{-1} dans la méthylcellulose modifiée, correspondant à la valeur de $\nu_s \text{CH}_2$ de l'époxydodécane (Tableau 7).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a prouvé son efficacité dans l'étude de l'ordre conformationnel des chaînes alkyles (Srinivasan *et al.*, 2004). Ainsi, les fréquences d'absorption en IRTF, les intensités des bandes et leurs formes reflètent la conformation moléculaire, la configuration et l'entassement des chaînes alkyles. Dans notre cas, la contribution de l'époxydodécane lié à la méthylcellulose modifiée modifie l'environnement des liaisons C-H de la méthylcellulose initiale et témoin, surtout celui des groupements CH_2 majoritaires dans l'époxydodécane. Le tableau 7 résume les positions des bandes de vibration d'élongation des méthylcellulose initiale, témoin et modifiée en comparaison avec celles de l'époxydodécane, dont les spectres seront montrés dans le paragraphe IV.3.1.

Tableau 7 : Nombres d'onde des maxima des bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H de l'époxydodécane et des méthylcelluloses (MC) initiale, témoin et modifiée.

	Epoxydodécane	MC initiale/témoin	MC modifiée
$\nu_a \text{ CH}_3 (\text{cm}^{-1})$	2959	2956	2959
$\nu_s \text{ CH}_3 (\text{cm}^{-1})$	2896 (faible)	2879	2879 (faible)
$\nu_a \text{ CH}_2 (\text{cm}^{-1})$	2923	2939	2927
$\nu_s \text{ CH}_2 (\text{cm}^{-1})$	2854	2837	2854

La diminution de la contribution de la bande de vibration d'élongation symétrique des groupements CH_3 ($\nu_s \text{ CH}_3$) dans la méthylcellulose modifiée est due à l'influence de l'époxydodécane, dans lequel cette bande apparaît sous forme d'un épaulement. La position de cette bande est détectée après calcul des dérivées secondes (paragraphe IV.3.1 suivant). De plus, le tableau 7 montre que les décalages observés pour les bandes de vibration d'élongation des groupements CH_2 ($\nu_a \text{ CH}_2$ et $\nu_s \text{ CH}_2$) dans la méthylcellulose modifiée tendent à s'approcher des nombres d'onde de celles de l'époxydodécane.

Le reste de l'ensemble des spectres montrés dans la figure 57 montre peu de variations entre les différentes méthylcelluloses. Le pic présent entre 1700 et 1600 cm^{-1} est dû à la vibration de déformation des liaisons O-H des molécules d'eau. Ce pic se situe à 1647 cm^{-1} dans le cas de la méthylcellulose initiale, à 1649 cm^{-1} dans la méthylcellulose témoin et se décale à 1638 cm^{-1} dans la méthylcellulose modifiée (Figure 60).

Dans leur étude sur des films de méthylcellulose dans des environnements contenant un degré d'humidité différent, Velazquez *et al.* (2003) ont défini deux catégories d'eau : une portion d'eau adsorbée, fortement liée aux sites individuels du polymère (eau liée) et une autre portion moins liée aux chaînes du polymère (eau libre). Le ratio d'eau liée sur l'eau libre change en fonction de l'humidité à cause d'un changement structural du matériau solide. Ces auteurs ont décomposé la bande de déformation de l'eau en deux contributions de l'eau libre et liée. La composante se trouvant vers des plus faibles nombres d'onde est attribuée à l'eau directement en contact avec le solide. Ceci est confirmé par une saturation de ces entités d'eau en augmentant l'humidité du milieu, expliquée en termes de saturation des sites d'adsorption d'eau disponibles dans la matrice solide. Dans notre cas, la bande de déformation de l'eau se déplace vers de plus faibles nombres d'onde dans la méthylcellulose hydrophobée. Ainsi, en termes énergétiques, la vibration de déformation de cette entité d'eau nécessite moins

d'énergie, ce qui dénote sa plus grande mobilité et une moindre liaison au solide. Ceci n'est pas surprenant pour un matériau qui devient plus hydrophobe lors de sa liaison avec l'époxydodécane offrant par conséquent moins de sites de liaison à l'eau.

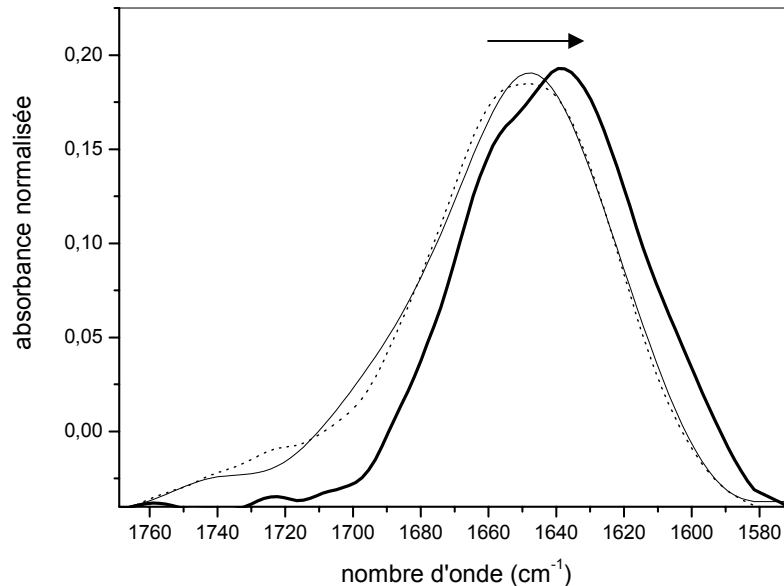


Figure 60 : Région spectrale normalisée entre 1770 et 1570 cm^{-1} pour la méthylcellulose initiale (—), témoin (...) et modifiée (—). Cette région correspond à la vibration de déformation des liaisons O-H des molécules d'eau.

Dans la région entre 1500 et 1200 cm^{-1} se situent les bandes des vibrations de déformation des liaisons C-H dans la molécule. Leur interprétation est difficile, excepté en ce qui concerne la bande aux alentours de 1460 cm^{-1} attribuable au mouvement de cisaillement des groupements CH_2 (Bertrand et Dufour, 2000). Mossoba *et al.* (1990) ont tenté d'attribuer les bandes spectrales des esters méthyliques d'acides gras dans cette plage spectrale. Pour les bandes d'intensité faible, il est difficile de donner des attributions certaines. Pour l'ester méthylique de l'acide stéarique, ils identifient une bande peu intense à 1381 cm^{-1} , qu'ils attribuent au cisaillement symétrique du groupe CH_3 . Cette bande se retrouve vers 1376 cm^{-1} dans le cas des méthylcelluloses initiale, témoin et modifiée étudiées.

La région entre 1200 et 950 cm^{-1} contient des bandes très couplées qui font principalement intervenir les déformations d'élongation C-C et C-O, qu'elles soient endo- ou exocycliques. Les vibrations inférieures à 950 cm^{-1} sont fortement couplées et la région entre 950 et 750

cm^{-1} correspond à la région anomérique caractérisant la configuration des glucides (anomères α et β).

La région entre 750 et 400 cm^{-1} présente des modes de vibration fortement couplés, attribuable aux déformations du squelette endo- ou exocycliques. Cette zone, appelée "région de cristallinité", caractérise les formes amorphes et cristallines des polysaccharides. Une bande caractéristique dans cette région pour les chaînes aliphatiques ayant un nombre de fonctions méthylène (CH_2) supérieur ou égal à 4 est celle vers 720 cm^{-1} et qui est attribuée au balancement du groupe CH_2 (Mossoba *et al.*, 1990). Cette bande apparaît nettement dans la méthylcellulose modifiée (Figure 61), compte tenu du nombre de groupes CH_2 dans l'époxydodécane. Elle se situe initialement vers 710 cm^{-1} dans le cas des méthylcelluloses initiale et témoin, et se décale vers la valeur de 723 cm^{-1} observée dans l'époxydodécane, montrant sa contribution lors de sa liaison avec la méthylcellulose.

En conclusion, le spectre IRTF de la méthylcellulose modifiée montre des variations par rapport à celui de la méthylcellulose initiale et témoin surtout au niveau des vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-H, dues à l'époxydodécane lié à la méthylcellulose modifiée. Ceci sera expliqué plus en détails dans le paragraphe IV.3.1.

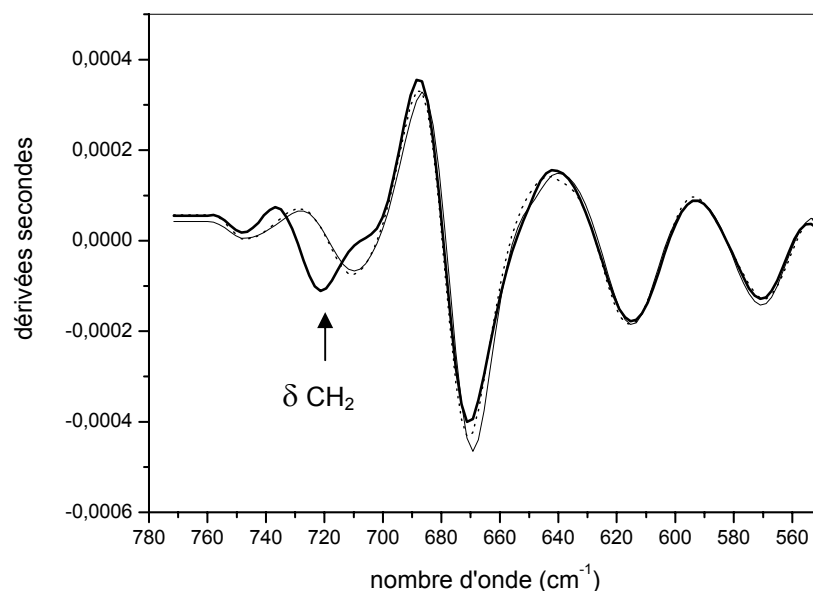


Figure 61 : Dérivées secondes dans la région entre $750\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ des spectres de la méthylcellulose initiale (—), témoin (...) et modifiée (—). La bande de déformation des groupes CH_2 est notée.

IV.2. Microscopie électronique à balayage

Les membranes en acétate de cellulose modifiées avec la méthylcellulose hydrophobée avec l'époxydodécane (Figure 62B) et la méthylcellulose témoin (Figure 62A), ayant subi le même traitement chimique de modification mais sans ajout d'époxydodécane ont été observées par la microscopie électronique à balayage. Les membranes commerciales en cellulose régénérée et en fluorure de polyvinylidène sont également présentées (respectivement figures 62C et 62D).

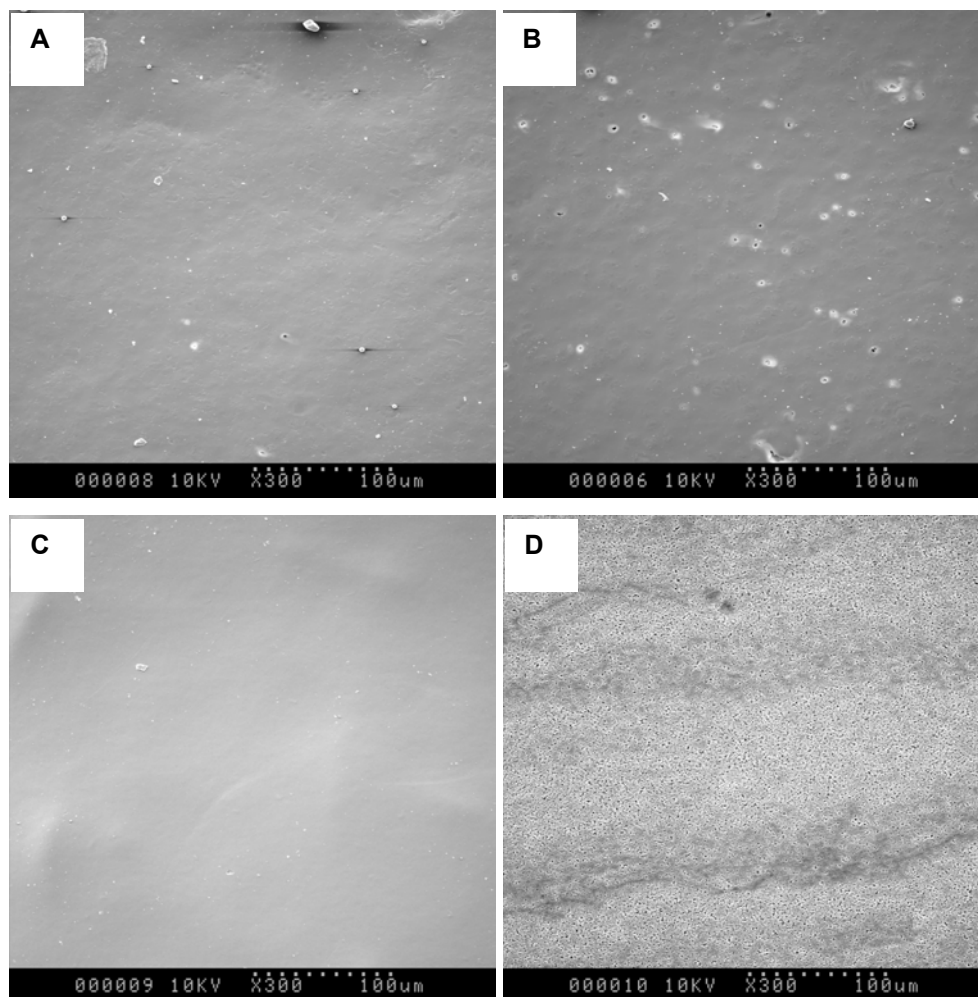


Figure 62 : Photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) des membranes en acétate de cellulose additionnées de méthylcellulose témoin (A), hydrophobée avec l'époxydodécane (B). Les membranes commerciales hydrophile, en cellulose régénérée (C) et hydrophobe, en fluorure de polyvinylidène (D) sont présentées.

Toutes les membranes sont observées avec un grossissement de 300.

A première vue, aucune différence notable n'est observée entre la membrane témoin et la membrane modifiée. Les deux membranes montrent une couche externe dense, proche de celle observée dans la membrane commerciale en cellulose régénérée (Figure 62C).

La couche dense est due à la nature du bain, qui est composé d'eau distillée dans ce cas. Ceci a été expliqué dans le paragraphe (III.3) par l'effet de la composition du bain de coagulation sur la morphologie de la membrane. La porosité accrue de la membrane commerciale hydrophobe en fluorure de polyvinylidène est liée à sa taille de pores plus élevée (0,1 μm) par rapport au seuil de coupure de la membrane commerciale en cellulose régénérée (10 000 Da). Dans les conditions utilisées, les membranes modifiée et témoin sont obtenues après immersion dans de l'eau. Ce choix sera discuté un peu plus loin.

Les observations microscopiques montrent une surface homogène et lisse. Cette observation peut être une preuve de la miscibilité des deux polymères composant la membrane, qui sont l'acétate de cellulose et la méthylcellulose. Une observation macroscopique visuelle lors de la préparation du mélange des deux polymères prouve aussi l'obtention d'une solution homogène qui ne démixe pas au repos.

La fonction thermodynamique décrivant la miscibilité entre deux ou plusieurs composants est l'enthalpie libre de mélange (ΔG_m) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange et ΔS_m l'entropie de mélange. Deux composants vont se mélanger spontanément si l'énergie libre de mélange est négative ($\Delta G_m < 0$). Dans le cas de deux polymères, l'entropie de mélange (ΔS_m) est très faible à cause des poids moléculaires élevés des deux polymères. Ainsi, la miscibilité entre deux polymères a lieu uniquement si des interactions favorables spécifiques se forment (comme les liaisons hydrogène majoritaires dans les polymères), induisant une contribution négative de l'énergie libre de mélange (Mulder, 1991 ; Inoue et Ougizawa, 1989). Ceci peut avoir lieu dans le cas des deux polymères utilisés lors du mélange. L'acétate de cellulose utilisé dans notre cas a un contenu de 40% en groupements acétyles et la méthylcellulose initiale est substituée à 30% en groupements méthoxyles. Donc il leur est possible d'engager des liaisons hydrogène à travers les groupements hydroxyles libres. En plus des liaisons hydrogène, des interactions plus faibles sous forme d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires peuvent avoir lieu, construisant ainsi un réseau tridimensionnel homogène des deux polymères.

Dans le cas d'un mélange homogène, composé de deux polymères compatibles, les propriétés individuelles des polymères disparaissent. Les propriétés du mélange sont intermédiaires entre celles des deux polymères constitutifs, notamment dans le cas de la température de transition vitreuse*. Un mélange homogène formé de deux polymères compatibles possède une seule température de transition vitreuse, intermédiaire aux températures individuelles des deux composants purs (He *et al.*, 2004).

Les températures de transition vitreuse peuvent être déterminées par des mesures de calorimétrie différentielle (DSC). Des essais effectués sur les deux polymères d'origine (la méthylcellulose et l'acétate de cellulose) et sur les membranes formées après mélange, n'ont malheureusement pas permis la détermination des températures de transition vitreuse. Cependant, Gómez-Carracedo *et al.* (2003) et Biermann et Narayan (1987) ont trouvé des valeurs de température de transition vitreuse par DSC se situant vers 120-130°C pour la méthylcellulose et vers 190°C pour l'acétate de cellulose. Ces valeurs peuvent varier en fonction de la masse molaire de l'échantillon, son degré de substitution, sa teneur en eau et la précision de la méthode d'analyse utilisée. Mais il est probable que la température de transition vitreuse du mélange se situe entre celles des deux composants individuels. Dans le cadre de nos travaux, il est pour l'instant difficile de se prononcer sur l'effet du mélange des deux polymères sur la température de transition vitreuse et donc sur la rigidité des membranes obtenues. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour répondre à cette question.

Quant à la membrane obtenue après mélange d'acétate de cellulose et de méthylcellulose alkylée, l'immersion dans le bain d'eau pure ne donne pas des membranes rigides et cassantes, comme c'est le cas avec les membranes en acétate de cellulose seul. Des travaux récents décrivent le caractère hydrophobe croissant des éthers d'amidon, après substitution à l'aide de longues chaînes terminales d'époxyalcanes (Bien *et al.*, 2001). Ces éthers modifiés sont ensuite mis en forme par extrusion sans addition de plastifiant. Dans le cas des membranes obtenues après mélange de l'acétate de cellulose et de la méthylcellulose alkylée, les groupements aliphatiques à longue chaîne substitués aux groupements latéraux de la méthylcellulose, peuvent donc avoir un effet plastifiant. La conséquence globale pourrait se traduire par une diminution de la température de transition vitreuse.

Une étude plus approfondie des caractéristiques thermiques et mécaniques des membranes élaborées ci-dessus est nécessaire, notamment par DSC à modulation de température (TMDSC) qui est plus sensible, afin de confirmer les hypothèses émises (Gómez *et al.*, 2003). * température caractéristique du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique

Dans le cas des membranes synthétisées dans cette partie et suite à l'addition de la méthylcellulose à la solution d'acétate de cellulose de départ, le système ternaire polymère/solvant/non-solvant est transformé en système quaternaire avec deux polymères, avec les mêmes solvant et non-solvant pour les deux. Une étude du diagramme de phase de ce nouveau système est envisageable mais dépasse le cadre de ce travail. Par cette remarque, nous voulons souligner la complexité du nouveau système étudié. L'addition d'un autre composant au système ternaire de départ modifie certainement le mécanisme de séparation de phases. Des travaux effectués par l'équipe de Boom (1994) et Wienk *et al.* (1996) sur un système quaternaire, proposent de considérer les deux polymères comme un seul dans les premiers stades de l'échange massique, lors de l'immersion dans le bain de coagulation. A cette courte échelle de temps, l'interdiffusion mutuelle des deux polymères est considérée comme négligeable. Pour des échelles de temps plus longues, la diffusion entre les deux polymères, considérés comme des espèces indépendantes en mouvement dans ce cas, a lieu. Boom *et al.* (1994) ont souligné les effets d'un polymère additionnel sur la performance améliorée des membranes. La morphologie des membranes obtenues est plus régulière, permettant une plus grande perméabilité tout en assurant la rétention requise. L'étude du mécanisme de séparation de phases des membranes modifiées par la méthylcellulose hydrophobée n'a pas été possible par la diffusion de la lumière, à cause de la coagulation trop rapide du mélange des deux polymères au contact du bain constitué par l'eau pure. Dans l'étude préalable effectuée sur la membrane de base en acétate de cellulose, la présence du solvant (l'acétone) dans le bain de coagulation a permis un échange massique plus lent entre le polymère et le bain, rendant possible un suivi par diffusion statique de la lumière aux petits angles.

IV.3. Caractérisation de la surface des membranes

IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les membranes modifiées avec la méthylcellulose hydrophobée et la méthylcellulose témoin ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en mode de réflexion totale atténuée (RTA). Cette méthode est particulièrement efficace pour une étude en surface de la membrane en permettant l'obtention du spectre d'absorption du matériau membranaire. L'interprétation du spectre permet l'identification des groupements fonctionnels du matériau membranaire et la détection éventuelle d'une modification de ces

groupements en surface. Les spectres bruts de la membrane modifiée et témoin sont montrés dans la figure 63.

Ces spectres montrent une amplification de l'absorbance dans la région des vibrations d'élongation des liaisons C-H ($3060-2700\text{ cm}^{-1}$) dans le cas de la membrane modifiée. Le reste du spectre correspond au spectre de l'acétate de cellulose constituant le matériau de base de la membrane.

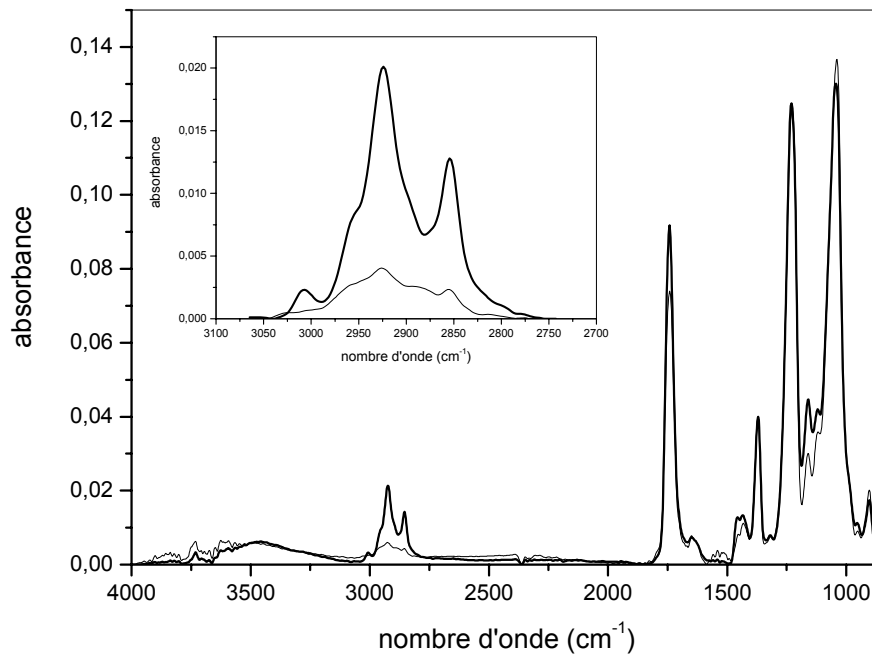


Figure 63 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée de la membrane témoin (—) et modifiée avec la méthylcellulose hydrophobée (—).

La figure insérée est une vue agrandie de la région entre $3060-2700\text{ cm}^{-1}$.

La vibration d'élongation du groupement carbonyle de l'acétate de cellulose se trouve vers 1742 cm^{-1} . La liaison simple éther (C-O-C) possède une vibration d'élongation asymétrique à 1231 cm^{-1} et une vibration d'élongation symétrique vers 1039 cm^{-1} . Ces attributions des bandes de l'acétate de cellulose sont en accord avec celles d'Oldani et Schock (1989) pour une membrane d'ultrafiltration en acétate de cellulose.

Le spectre de l'époxydodécane seul est montré dans la figure 64. La vue agrandie du spectre de l'époxydodécane entre $3060-2700\text{ cm}^{-1}$ permet de retrouver les bandes amplifiées dans cette région du spectre de la membrane modifiée. Même si l'analyse qualitative des spectres infrarouges basée sur les fréquences d'absorption est plus pratiquée que celle, quantitative basée sur l'intensité d'absorption, une bande d'absorption attribuée à un

groupement fonctionnel augmente proportionnellement au nombre de fois que ce groupement est rencontré dans la molécule (Coates, 2000).

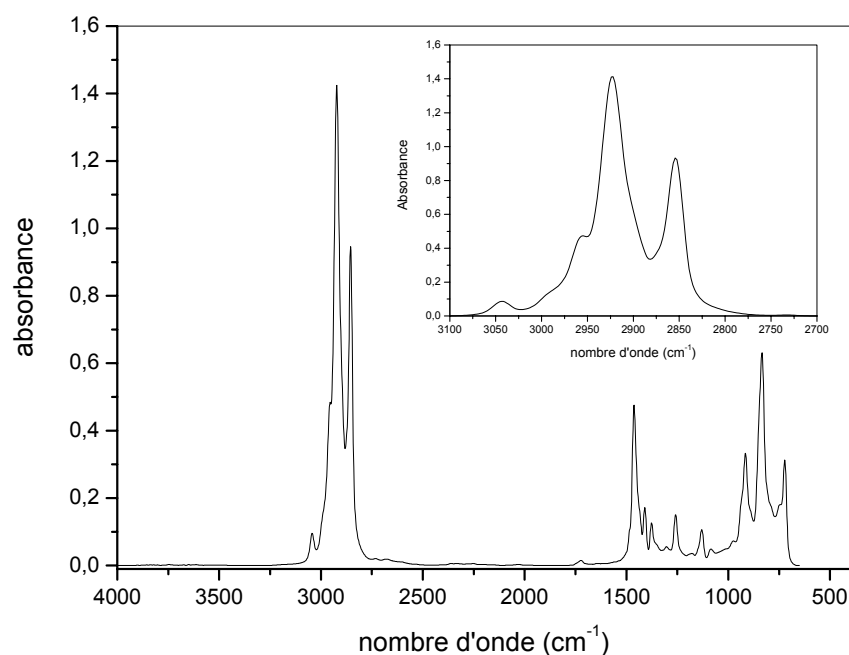


Figure 64 : Spectre infrarouge du 1,2-époxydodécane pur.

La figure insérée montre une vue agrandie de la région 3060-2700 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.

Dans notre cas, l'époxydodécane possède 9 groupements méthylènes (sans compter le groupement du cycle époxyde) et un groupement méthyle terminal. Ainsi, les intensités relatives des bandes de vibrations d'élongation des groupements CH_3 par rapport à celles de CH_2 diminuent quand la longueur de la chaîne aliphatique augmente. Autrement dit, la contribution des groupements méthylènes va augmenter au détriment de celle des groupements méthyles dans une longue chaîne.

Afin de vérifier que l'amplification de l'intensité d'absorbance de ces bandes est bien due à la contribution de l'époxydodécane, cette région du spectre a été coupée, puis normalisée pour l'époxydodécane, la membrane témoin et la membrane modifiée (Figure 65). La forme des bandes de la membrane témoin est différente de celles de la membrane modifiée et de l'époxydodécane, qui sont assez semblables. La bande correspondant à la vibration d'élongation symétrique des méthyles ($\nu_s \text{CH}_3$) est présente dans la membrane témoin vers 2883 cm^{-1} sous forme d'un épaulement et n'apparaît pas dans les spectres de l'époxydodécane et de la membrane modifiée.

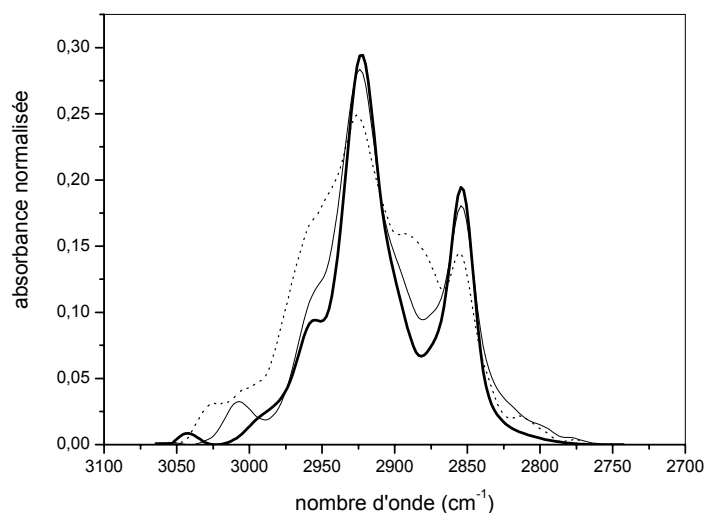


Figure 65 : Région spectrale normalisée entre 3060-2700 cm^{-1} de l'époxydodécane (—), de la membrane témoin (...) et modifiée (---).

Ceci est en accord avec ce qui a été annoncé auparavant sur le fait que l'époxydodécane, qui possède un plus grand nombre de fonctions méthylène, voit l'intensité relative de ses bandes d'absorption associées aux groupements méthyles diminuer. L'absence de cette bande dans la membrane modifiée est une preuve de la forte contribution des groupements méthylènes de l'époxydodécane. Le calcul des dérivées secondes à partir de ces spectres permet d'identifier l'emplacement des bandes et les décalages éventuels (Figure 66).

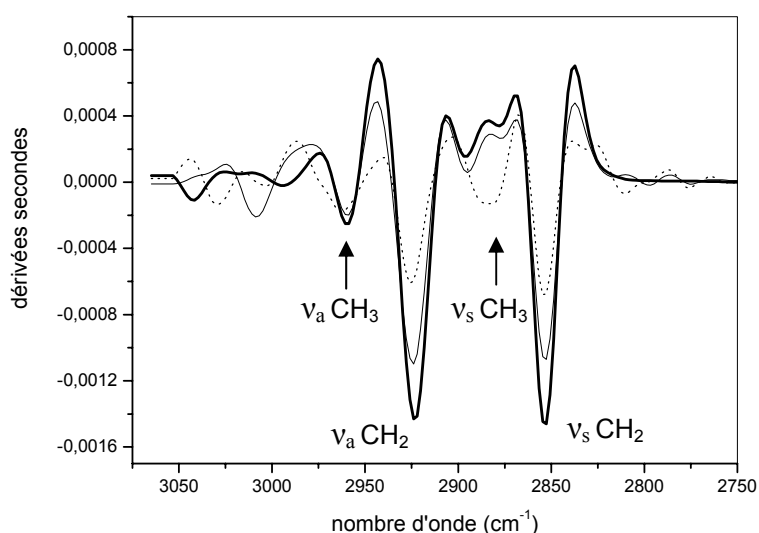


Figure 66 : Dérivées secondes des spectres de l'époxydodécane (—), de la membrane témoin (...) et modifiée (---) dans la région entre 3100-2700 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. Les flèches indiquent les vibrations d'élongation asymétriques ($v_a \text{CH}_3$ et $v_a \text{CH}_2$) et symétriques ($v_s \text{CH}_3$ et $v_s \text{CH}_2$) des groupements CH_3 et CH_2 .

Le tableau 8 reprend les valeurs précises des nombres d'onde des maxima des bandes dans cette région.

Les bandes des vibrations d'élongation symétrique ν_s CH₃ de l'époxydodécane et de la membrane modifiée, non identifiables par les spectres d'absorbance sont localisées après le calcul des dérivées secondes.

Tableau 8 : Nombres d'onde des maxima des bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H de l'époxydodécane et des membranes témoin et modifiée.

	Epoxydodécane	Membrane témoin	Membrane modifiée
ν CH ₂ non équivalents (cm ⁻¹)	3042 (cycle)	3030 (acétate)	3008
ν_a CH ₃ (cm ⁻¹)	2959	2963	2960
ν_s CH ₃ (cm ⁻¹)	2896 (faible)	2883	2892 (faible)
ν_a CH ₂ (cm ⁻¹)	2923	2925	2923
ν_s CH ₂ (cm ⁻¹)	2854	2853	2853

Une bande apparaît vers 3042 cm⁻¹ dans l'époxydodécane pur utilisé lors de la réaction de modification de la méthylcellulose, en accord avec les spectres de référence des fournisseurs. Ceci est attribué dans la littérature aux fréquences d'élongation des méthylènes (CH₂) dans un cycle. Dans le cas du cyclopropane, une vibration d'élongation asymétrique des groupes CH₂ se trouve vers 3103 cm⁻¹ et une autre symétrique vers 3024 cm⁻¹ (Dana, 1999). Cette partie empiète largement sur la région des éthyléniques. Dans le cas de la membrane témoin, la bande vers 3030 cm⁻¹ se retrouve dans le spectre de l'acétate de cellulose seul (Figure 67). Ceci est confirmé par les bases de données (Annexe 2) sur les vibrations d'élongation des méthylènes et méthyles adjacents au groupement carbonyle (C=O) de l'acétate de cellulose. Même s'il est pas usuel pour les dérivés cellulosiques de montrer une absorption dans la région 3100 cm⁻¹, les groupements méthylènes faisant partie d'un système rigide montrent des fréquences d'absorption légèrement supérieures à 3000 cm⁻¹ (Biermann et Narayan, 1986 ; 1987). En effet, dans le cas de l'acétate de cellulose, les méthylènes ne sont pas tous équivalents. Les effets d'induction de l'oxygène du groupement carbonyle adjacent impliquent une augmentation de la polarité des liaisons C-H, un renforcement de ces liaisons avec, comme conséquence une fréquence d'élongation plus élevée (Radice *et al.*, 2004).

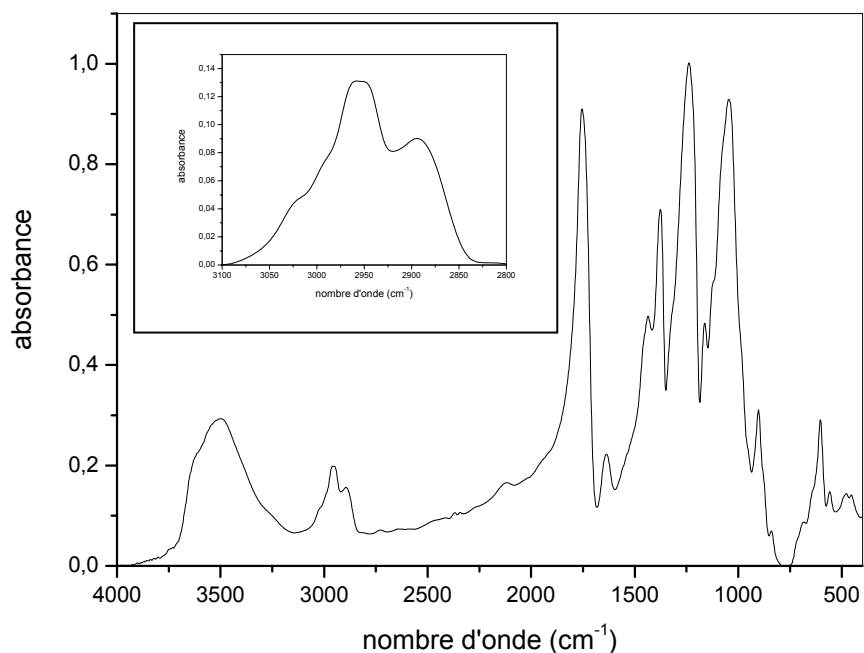


Figure 67 : Spectre infrarouge de l'acétate de cellulose.

La figure insérée montre une vue agrandie de la région 3100-2700 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.

Dans le cas de la membrane modifiée, cette fréquence diminue à 3008 cm^{-1} . Ce décalage vers les plus faibles nombres d'onde (appelé "red shift"), montre un changement dans l'environnement chimique, comme sous l'effet d'une substitution par exemple. En termes d'énergie, ce décalage vers les plus faibles nombres d'onde indique une relaxation structurale de l'époxydodécane lors de sa liaison avec la méthylcellulose. Ceci pourrait être expliqué par l'ouverture du cycle de l'époxydodécane lors de sa liaison éther avec la méthylcellulose. Une autre variation dans les spectres est notée pour la vibration d'élongation symétrique des liaisons C-O-C qui se trouve initialement vers 1039 cm^{-1} dans la membrane témoin et se décale vers 1045 cm^{-1} dans le cas de la membrane modifiée. Il faut bien noter que l'interprétation de cette région complexe (appelée "empreinte digitale") est délicate. Mais ce décalage vers les nombres d'onde plus élevés (appelé "blue shift") montre une modification de la liaison C-O-C dans le cycle glucosidique de la méthylcellulose lors de la liaison éther avec la méthylcellulose.

Ainsi, la spectroscopie infrarouge IRTF-RTA a permis de mettre en évidence une amplification de l'intensité d'absorption des chaînes aliphatiques, dans la région des vibrations d'élongation, due à la contribution des chaînes aliphatiques de l'époxydodécane.

Ces membranes sont ensuite observées par la spectroscopie des photoélectrons X afin de confirmer les résultats observés par infrarouge.

IV.3.2. Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)

La technique de caractérisation par SPX, complémentaire de l'infrarouge à transformée de Fourier en mode RTA, permet d'étudier les propriétés physico-chimiques des surfaces. C'est une méthode performante qui permet l'identification des éléments et leur concentration atomique quantitative en évaluant les intégrales des pics obtenus. Enfin, des informations sur les états de liaison d'un élément spécifique peuvent être obtenues par l'intermédiaire des déplacements chimiques. La sensibilité élevée de cette technique la rend intéressante pour l'étude des membranes et la vérification de toute modification de leur surface. Les appareils de dernière génération ont un seuil de détection de 0,1 à 0,5% atomique en surface selon les éléments. Le spectre général obtenu dans le cas des membranes témoin et modifiée est montré dans la figure 68.

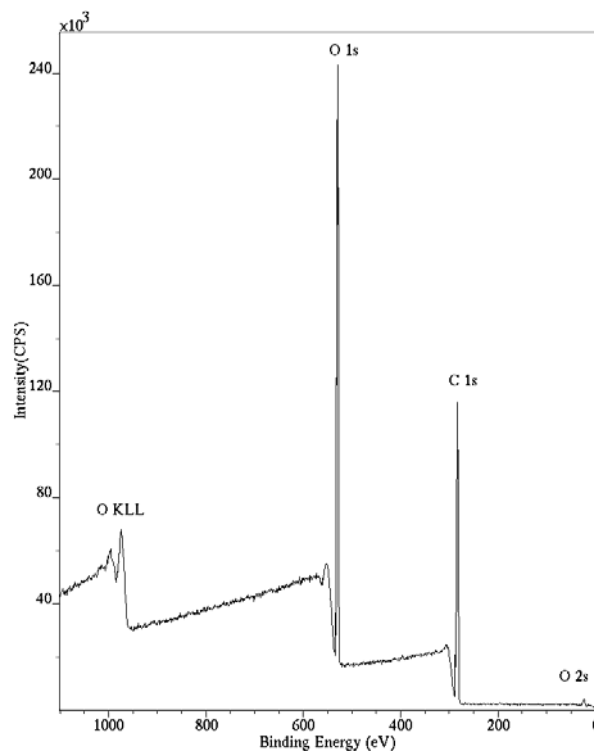


Figure 68 : Spectre SPX complet d'une membrane en acétate de cellulose témoin ou modifiée.

Ce spectre général présente trois pics de nature différente. L'énergie de ces pics permet, à partir de tables, d'identifier la nature des atomes d'où proviennent ces électrons. On

distingue trois pics de cœur Carbone 1s, Oxygène 1s et 2s et une transition Auger KLL de l'oxygène.

Les matériaux moléculaires de type polymérique se prêtent bien à l'analyse des différents environnements chimiques rencontrés car ils sont constitués en général par un nombre limité de groupements fonctionnels. L'observation du spectre général de la figure 68 montre que l'échantillon étudié contient uniquement les éléments carbone et oxygène. Ceci est conforme à ce qui est attendu pour des membranes synthétisées formées d'un mélange d'acétate de cellulose et de méthylcellulose. En particulier, cette analyse ne révèle pas la présence d'éléments exogènes en surface des membranes.

Ces pics de carbone et d'oxygène contiennent des informations sur les différents groupements fonctionnels qui peuvent être résolus grâce à l'analyse des spectres à haute résolution.

La figure 69A montre la décomposition du pic C1s en quatre composantes et la figure 69B celle du pic O1s pour la membrane témoin. Ces mêmes pics résolus sont montrés dans les figures 69C et 69D pour la membrane modifiée. Les valeurs et les positions correspondantes des différentes composantes C1s et O1s des membranes témoin et modifiée sont résumées dans le tableau 9.

La décomposition des pics est en accord avec celle de Gerin *et al.* (1995) et Tasker *et al.* (1994). Les pics C1s ont été résolus en quatre composantes respectivement attribuées à C(C,H) à 284,6 eV ; C-O vers 286,13 eV ; O-C-O vers 287,57 eV et O-C=O à 288,8 eV en moyenne.

Les composantes des spectres C1s de la membrane modifiée montrent une augmentation significative du pic du carbone dans une liaison alkyle, noté C(C,H). Le pourcentage atomique de cette composante augmente de 22% dans la membrane témoin à 29% dans la membrane modifiée. Ceci est la signature de la contribution des chaînes alkyles de l'époxydodécane lors de leur liaison à la méthylcellulose dans la membrane modifiée.

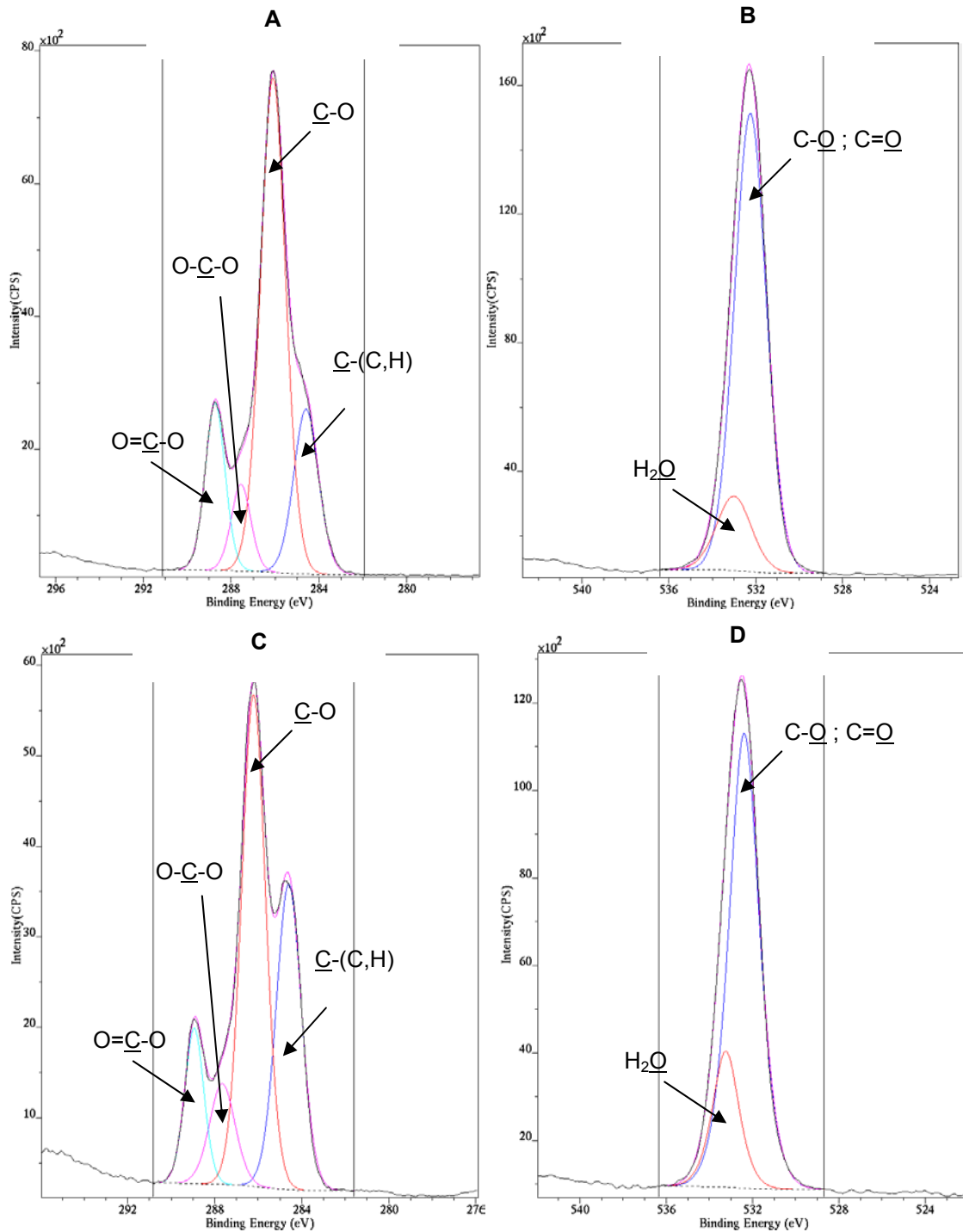


Figure 69 : Spectres C1s de la membrane témoin (A) et modifiée (C) et spectres O1s de la membrane témoin (B) et modifiée (D) avec résolution des pics en différentes composantes chimiques.

Corrélativement, la composante C-O (à 286,2 eV) diminue de 6% environ, ce qui peut être compris en termes de participation de ces groupements fonctionnels (alcool) à la liaison de l'époxydodécane sur le polymère. La détection en surface des chaînes alkyles à l'aide de cette technique d'analyse de surface est une preuve supplémentaire de leur présence en plus de

celle effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les analyses par SPX s'effectuent à 2-5 nm de la surface tandis que l'infrarouge à transformée de Fourier en mode RTA (IRTF-RTA) analyse plus en profondeur vers 10-100 nm (Tasker *et al.*, 1994). Ainsi la détection des chaînes alkyles par les deux méthodes permet de conclure à leur présence à l'extrême surface (SPX) de la membrane modifiée et dans la surface sous-jacente (IRTF-RTA). Les pics résolus de l'oxygène O1s montrent peu de variation entre la membrane témoin et modifiée (Figures 69B et 69C).

Tableau 9 : Décomposition des pics du carbone 1s et de l'oxygène 1s et attribution des différentes composantes des pics à des catégories de fonctions chimiques.

La composante du C-(C,H) est fixée à 284,6 eV.

Carbone		Membrane témoin		Membrane modifiée	
Pic	Energie de liaison (eV)	% atomique	Energie de liaison (eV)	% atomique	
<u>C</u> -(C,H)	284,6	22 ± 2	284,6	29 ± 2	
<u>C</u> -O	286,08 ± 0,04	54 ± 4	286,20 ± 0,03	48 ± 3	
O- <u>C</u> -O	287,52 ± 0,16	10 ± 2	287,63 ± 0,01	9 ± 1	
O= <u>C</u> -O	288,74 ± 0,06	14 ± 1	288,86 ± 0,07	14 ± 2	

Oxygène		Membrane témoin		Membrane modifiée	
Pic	Energie de liaison (eV)	% atomique	Energie de liaison (eV)	% atomique	
C- <u>O</u> ; C= <u>O</u>	532,26 ± 0,05	83 ± 7	532,34 ± 0,07	81 ± 2	
H ₂ <u>O</u>	533,18 ± 0,17	17 ± 7	533,21 ± 0,04	19 ± 2	

La décomposition du pic O1s semble conduire à deux types d'environnement chimique pour cet élément, l'un des deux étant très probablement lié à la présence d'eau.

Les résultats sur les coupes transversales de membranes modifiées montrent un pourcentage de 28 ± 3 du pic des chaînes alkyles C(C,H) au milieu de la coupe (à 0,3 mm de la surface environ). Ce résultat montre que le greffage se fait de façon uniforme au voisinage de la surface et dans toute la masse de la membrane. D'autres perspectives concernent l'influence du solvant dans le bain de coagulation sur le pourcentage des chaînes alkyles dans les membranes modifiées et leur orientation à la surface et dans la masse.

IV.3.3. Mesure des angles de contact

L'hydrophobicité et la mouillabilité d'une surface sont évaluées par la mesure des angles de contact. L'équation de Young décrite dans le paragraphe II.1.2. du chapitre 1 et qui définit l'angle de contact est :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta$$

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont les tensions de surface aux interfaces solide-air, solide-liquide et liquide-air respectivement et θ , l'angle de contact entre la tangente à la goutte de liquide et le support. Le phénomène d'étalement du liquide sur une surface, évalué par l'angle de contact, est dépendant des forces moléculaires cohésives et adhésives qui existent respectivement dans le liquide même et entre le liquide et la surface. La valeur de l'angle de contact θ avec l'eau indique le degré d'hydrophobicité de la surface. Ainsi, un angle de contact élevé (ou valeur faible de $\cos \theta$) représente une surface hydrophobe tandis qu'une valeur faible implique la présence d'une surface hydrophile. Une surface ayant un angle de contact supérieur à 90° est considérée comme hydrophobe. Les valeurs trouvées pour les membranes testées sont résumées dans le tableau 10. La membrane témoin, dans laquelle la méthylcellulose n'a pas réagi avec l'époxydodécane, présente un angle de contact de 72° . Cette valeur augmente à 81° environ dans le cas de la membrane modifiée, où la méthylcellulose incorporée est modifiée avec les chaînes aliphatiques de l'époxydodécane.

Tableau 10 : Valeurs des angles de contact des membranes commerciales en cellulose régénérée et en fluorure de polyvinylidène (PVDF) et des membranes en acétate de cellulose témoin et modifiée.

Ces valeurs sont celles relevées au temps $t = 0$, juste au dépôt de la goutte d'eau.

Membrane	Cellulose commerciale	PVDF	Membrane témoin	Membrane modifiée
Angle de contact ($^\circ$)	< 5	$110 \pm 0,1$	72 ± 2	81 ± 2

L'augmentation de l'angle de contact de la membrane modifiée par rapport à la membrane témoin montre l'effet de la contribution hydrophobe en surface des chaînes aliphatiques de l'époxydodécane. La valeur de l'angle de contact pour la membrane modifiée est intermédiaire entre celle de la membrane commerciale hydrophile en cellulose régénérée, et celle de la membrane en fluorure de polyvinylidène, très hydrophobe.

Il faut noter que ces valeurs des angles de contact évoluent au cours du temps, suite à l'absorption d'eau par le matériau membranaire. Il serait intéressant par la suite de suivre les cinétiques de l'évolution des angles de contact au cours du temps d'une part et avec un liquide plus hydrophobe d'autre part (comme de l'huile par exemple). Dans le cadre de notre étude, les mesures effectuées nous permettent d'avoir un premier moyen de comparaison des membranes synthétisées au laboratoire par rapport aux membranes commerciales. Les résultats obtenus montrent un caractère hydrophobe croissant de la membrane suite à l'incorporation de la méthylcellulose alkylée. Cette mesure vient en complément des méthodes analytiques plus fines de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie SPX. Elle introduit l'influence des propriétés hydrophiles/hydrophobes de surface sur la performance des membranes lors des tests de filtration qui seront décrits dans le paragraphe suivant.

V. Tests de filtration

V.1. Filtration de lait écrémé

Les tests de filtration du lait cru écrémé à travers les membranes commerciales et synthétisées au laboratoire permettent d'avoir une idée de la performance de ces dernières et de leur seuil de coupure. La composition des perméats récupérés à travers toutes ces membranes est notée dans le tableau 11. La teneur en matière azotée totale du lait cru écrémé utilisé est en accord avec la valeur de 32-34 g/L répertoriée par Alais (1984). Cet azote provient pour 95% des protéines contenues dans le lait et pour 5% seulement de matières non protéiques. Ces composés non protéiques sont présents dans le lait à raison de 0,3 g/L, la moitié étant de l'urée. Les caséines, quant à elles, représentent 25,7 g/L du lait utilisé, ce qui est conforme aux données de la littérature (Alais, 1984). Après filtration du lait à travers les membranes commerciales et celles synthétisées au laboratoire, les perméats récupérés montrent une diminution nette de la matière azotée totale. De plus, les caséines sont totalement retenues. Les micelles de caséines ont une forme sphéroïdale d'un diamètre variant habituellement entre 80 et 600 nm, selon une répartition monomodale, avec une fréquence maximum au diamètre de 177 nm (Cayot et Lorient, 1997).

Tableau 11 : Composition en matière azotée totale (g/L) et en caséines (g/L) du lait cru écrémé et des différents perméats récupérés respectivement à travers les membranes en cellulose régénérée, en polyéthersulfone (PES) et en fluorure de polyvinylidène (PVDF). Les compositions des perméats passant à travers les membranes témoin et modifiée sont notés également.

	Matière azotée totale (g/L)	Caséines (g/L)
Lait	34,7	25,7
Perméat-cellulose	2,2	0
Perméat-PES	4,1	0,1
Perméat-PVDF	5,1	0
Perméat-témoin	2,9	0,1
Perméat-modifiée	3,9	0,2

Ceci permet d'avoir une idée de la taille des particules retenues et de la performance des membranes synthétisées. Il faut noter cependant que la rétention dépend à la fois du seuil de coupure de la membrane et de l'hydrophobicité de surface. La valeur de la matière azotée totale du perméat récupéré à travers la membrane témoin se rapproche de celle de la membrane commerciale en cellulose. La même observation concerne la membrane modifiée et la membrane commerciale en polyéthersulfone. Ce rapprochement est décrit en termes de seuil de coupure uniquement.

Les tests effectués restent d'ordre qualitatif et la précision de la méthode de dosage par Kjeldahl ne permet pas de différencier davantage les membranes. Ces tests sont à confirmer par des mesures de perméation de solutés de taille bien déterminée et du calcul des coefficients de rejet correspondants.

V.2. Essais de filtration dans le module à quatre compartiments

Des essais ont été effectués en introduisant au centre du module de fractionnement à quatre compartiments une émulsion modèle d'huile de maïs/eau/SDS, décrite auparavant. Les quatre compartiments ont été équipés des membranes en cellulose régénérée, en fluorure de polyvinylidène et la membrane synthétisée modifiée. Les résultats n'ont pas été satisfaisants. Le caractère hydrophobe de la surface doit être davantage augmenté afin d'obtenir de meilleurs résultats dans le module de fractionnement. Des perspectives sont proposées dans la partie qui suit afin de mener à bien la piste actuelle.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Le point de départ de ce travail a été une observation et une réflexion autour des membranes biologiques "idéales" hautement sélectives et dotées d'une propriété majeure, la reconnaissance moléculaire. Le parcours rapide des études sur les procédés membranaires en lipotechnie au cours des vingt dernières années a permis de constater leurs échecs, dus principalement à l'utilisation de matériaux membranaires inadaptés à ces applications. Afin d'élargir les axes de recherche dans ce domaine, il faut proposer de nouveaux mécanismes et puiser dans des modèles qui peuvent sembler éloignés à première vue. Les travaux précédents dans le laboratoire ont mis en évidence des interactions spécifiques pouvant avoir lieu entre la surface d'un matériau barrière et les triglycérides, constituants majeurs des huiles. L'objectif de notre travail était de contribuer à la synthèse de nouveaux matériaux membranaires, faits "sur mesure" et compatibles avec les milieux hydrophobes.

Afin d'y répondre, nous avons introduit l'hydrophobicité relative des membranes comme propriété majeure. Un modèle théorique de deux valves hydrophile-hydrophobe a été proposé pour le passage de molécules compatibles avec la surface. Nous avons adapté un module à quatre compartiments pour l'introduction de deux membranes commerciales, l'une hydrophile, l'autre hydrophobe. Au centre du module, un milieu complexe, comme une émulsion modèle, est capable de se séparer en ses composants de départ, l'huile et l'eau, au contact des membranes hydrophobe et hydrophile, respectivement. Ce résultat très encourageant a mis en évidence l'interaction simultanée des gouttelettes d'huile et d'eau avec la surface des membranes et leur transport suite à la coalescence des gouttelettes débarrassées du film surfactant. Cette séparation simultanée à travers deux membranes n'a pas été décrite, à notre connaissance, dans la littérature. Afin d'obtenir un fractionnement plus fin de l'huile, notre objectif a été de créer des matériaux alkylés offrant une échelle d'hydrophobicité entre les deux membranes commerciales initiales et susceptibles d'engager de nouvelles forces d'interaction avec les molécules lipidiques.

L'offre actuelle de membranes commerciales ne pouvant répondre à cette fin, nous avons dû synthétiser les membranes, avec l'avantage de pouvoir contrôler la réactivité chimique du polymère de départ et les conditions opératoires aboutissant à la formation de la membrane. Les membranes de base sont formées à partir du système ternaire acétate de cellulose/acétone/eau par la méthode d'immersion-précipitation. La méthode de diffusion de

la lumière aux petits angles a été adaptée pour élucider le mécanisme de séparation de phases régissant la formation des membranes préparées à partir d'une solution d'acétate de cellulose à 17,5% (p/v) et un bain de coagulation avec un ratio eau/acétone de 40/60. Le suivi de l'intensité de la lumière diffusée en fonction du vecteur de diffusion (correspondant aux différents angles de mesure) a montré une décroissance monotone, sans l'apparition d'un pic de corrélation. Ces deux caractéristiques sont la signature d'un mécanisme de nucléation et croissance, dominant la séparation de phases. Une étude plus approfondie a été poursuivie par cette méthode pour l'observation de l'évolution de la taille des particules formées. Nous avons ainsi pu définir plusieurs catégories de tailles et le facteur de "compacité" des particules. Ce facteur est de 3,71 et se rapproche de celui de 4 défini par la loi de Porod pour les particules compactes et sphériques.

Une étude plus pratique sur l'effet du bain de coagulation sur la morphologie des membranes a été effectuée par des observations en microscopie électronique à balayage. Ces images ont permis de suivre le passage d'une couche active dense dans le cas d'un ratio élevé en eau (non-solvant) vers une structure plus poreuse pour des ratios plus élevés en acétone (solvant). Une structure avec des pores circulaires a été retrouvée pour le ratio eau/acétone de 40/60, confirmant ainsi le mécanisme de nucléation et croissance.

Ces membranes initiales ont été ensuite modifiées par l'incorporation de méthylcellulose hydrophobée avec les chaînes aliphatiques de l'époxydodécane. Les membranes témoins ont été créées par incorporation de méthylcellulose, ayant subi le protocole de modification, mais sans ajout d'époxydodécane. La caractérisation des méthylcellulose témoin et modifiée a été réalisée par RMN et IRTF. Ces méthodes ont permis de déceler la contribution des chaînes alkyles de l'époxydodécane et de calculer un degré de modification par la RMN du proton (17 à 20%).

Des techniques d'analyse en surface ont été couplées pour l'étude des membranes modifiées et témoins. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode RTA (IRTF-RTA) a permis de mettre en évidence une amplification de l'absorbance dans la région correspondant aux vibrations d'élongation des chaînes alkyles pour la membrane modifiée, due à la contribution des chaînes alkyles majoritaires de l'époxydodécane. Cette région normalisée et l'étude des dérivées secondes de l'époxydodécane, de la membrane témoin et modifiée, montre des décalages du nombre d'onde de certaines bandes de vibration

d'élongation correspondant aux changements de l'environnement chimique, suite à la liaison éther entre l'époxydodécane et la méthylcellulose. Ces membranes ont été observées par microscopie électronique à balayage et dévoilent une couche active dense liée à la nature du bain, qui est l'eau dans ce cas.

Une technique performante pour l'analyse de l'extrême surface, la spectroscopie des photoélectrons X (SPX) est couplée à l'infrarouge et permet une analyse élémentaire et quantitative. Les spectres haute résolution de cette méthode permettent la décomposition de différentes bandes, liées à la contribution de différents groupements fonctionnels. Le pic du carbone est ainsi déconvolué en 4 composantes. La composante du carbone engagé dans des chaînes alkyles, notée, C-(C,H), augmente de 22 à 29% dans la membrane modifiée par rapport à la membrane témoin, confirmant ainsi les observations par IRTF-RTA.

La mesure des angles de contact par rapport à l'eau distillée des membranes commerciales et synthétisées au laboratoire montre une légère augmentation de l'angle de contact de la membrane modifiée par rapport à la membrane témoin. Cette valeur est intermédiaire entre celles des membranes commerciales hydrophile et hydrophobe.

Les tests de filtration du lait écrémé ont permis d'évaluer la performance des membranes synthétisées par rapport aux membranes commerciales.

Les essais de filtration dans le module de fractionnement n'ont pas abouti au résultat souhaité. Dans le cadre de notre étude, l'objectif étant de contribuer à l'élaboration de nouvelles pistes de recherche, ces tests de filtration ne constituent pas un objectif net de ce travail. Afin d'avoir des résultats concluants en filtration, ces membranes doivent donc être davantage modifiées de façon hydrophobe. Des perspectives sont proposées dans la partie qui suit afin d'approfondir la démarche entamée.

Perspectives de recherche

Dans la continuité de cette démarche, l'augmentation de l'hydrophobicité de surface des membranes peut être obtenue par une augmentation du taux de méthylcellulose alkylée dans la solution de polymère, formant la membrane par la suite. Cependant, il faut noter qu'il doit exister un seuil limite au-delà duquel le système ternaire formé par l'acétate de cellulose comme polymère de base, est modifié. Le système formé par un mélange d'acétate de cellulose et de méthylcellulose hydrophobée additionnée à 40% en poids par exemple, doit

montrer des variations au niveau de la séparation de phases. Il serait intéressant par la suite d'étudier l'incorporation de différents taux de méthylcellulose hydrophobée et les caractéristiques des membranes obtenues.

Concernant les techniques d'analyse, une étude des mécanismes de séparation de phases est à compléter sur les membranes modifiées par l'utilisation d'un dispositif de mesure adéquat, permettant le suivi *in situ* lors de la formation de la membrane dans le bain de coagulation d'eau.

Une quantification du degré de modification des membranes peut être envisagée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en mode RTA. Mais une mise au point doit être effectuée pour définir les courbes étalons à partir de concentrations variées en époxydodécane dans un solvant adapté, puis une détermination de la quantité d'époxydodécane dans la membrane par sa dissolution dans le même solvant.

Un approfondissement des propriétés du mélange des deux polymères d'acétate de cellulose et de méthylcellulose et des membranes obtenues est envisageable par des mesures plus sensibles de température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle.

Une autre piste concerne l'introduction d'une chaîne aliphatique plus longue lors de la modification de la méthylcellulose. En effet, le protocole utilisé propose l'utilisation d'époxyalcanes allant jusqu'à C₂₄. Le caractère hydrophobe des membranes pourrait être augmenté par l'utilisation d'une longueur de chaîne plus élevée.

Dans nos conditions, une étude sur le choix du solvant dans le bain de coagulation peut donner une idée sur l'influence de la polarité du bain sur l'orientation des chaînes alkyles en surface et ainsi une optimisation du caractère hydrophobe de la membrane.

Des travaux trouvés dans la littérature (Pereira *et al.*, 2001) décrivent la formation de membranes par un dépôt successif de deux solutions de polymère. Ainsi il serait intéressant d'effectuer dans notre cas un dépôt de polymère d'acétate de cellulose constituant la base membranaire, puis d'une solution de polymère fonctionnalisé, comme la méthylcellulose alkylée, par exemple. Il serait alors possible de voir s'il y a augmentation du comportement hydrophobe des membranes.

D'un point de vue plus appliqué et dans la finalité de l'étude, le module de fractionnement à quatre compartiments permettra l'introduction de quatre membranes modifiées, de polarité variable, afin de fractionner le milieu initial de façon sélective.

Finalement, et dans un autre axe de recherche, nous pouvons imaginer de nous rapprocher plus du modèle théorique de la membrane biologique. La description de "polymères à empreinte moléculaire" (MIP) dans le chapitre 1 permet de fonctionnaliser une surface en présence d'une molécule modèle. L'élimination ultérieure de cette molécule laisse un site récepteur capable d'être lié sélectivement à la même molécule modèle en solution. Cette piste exploitée dans d'autres domaines, représente une approche synthétique de matériaux biomimétiques. Des membranes peuvent être créées à base de ces polymères "marqués" de façon moléculaire. Cependant, cette piste nécessitera un rapprochement d'équipes spécialisées sur ce type de mise en œuvre de matériaux, qui dépassent actuellement les seules compétences du laboratoire.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Adhikari, C., Proctor, A., Blyholder, G.D., 1994, Diffuse-reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of vegetable oil triglyceride adsorption on silicic acid, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71: 589-594.

Akthakul, A., McDonald, W.F., Mayes, A.M., 2002, Noncircular pores on the surface of asymmetric polymer membranes: evidence of pore formation via spinodal demixing, *Journal of Membrane Science*, 208: 147-155.

Alais, C., *Science du lait: principes des techniques laitières*, 4^{ème} édition, SEPAIC, Paris, 1984, 814p.

Alargova, R.G., Petkov, J.T., Denkov, N.D., Petsev, D.N., Ivanov, I.B., 1998, Modification of ultrafiltration membranes by deposition of colloid particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134: 331-342.

Altena, F.W., Smolders, C.A., 1982, Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent, *Macromolecules*, 15: 1491-1497.

Altinkaya, S.A., Yenal, H., Ozbas, B., 2005, Membrane formation by dry-cast process. Model validation through morphological studies, *Journal of Membrane Science*, 249: 163-172.

AOAC. Official methods of analysis. Association of Official Analysis Chemists, 1995 ; 1997, Washington, USA.

Baker, R.W., *Membrane technology and applications*, 2^{ème} édition, Ed. John Wiley and sons, Chichester, 2004, 552p.

Barth, C., Gonçalves, M.C., Pires, A.T.N., Roeder, J., Wolf, B.A., 2000, Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance, *Journal of Membrane Science*, 169: 287-299.

Bechhold, H., 1907, Kolloidstudien mit der filtrationsmethode, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 60: 257-318.

Belyakova, L.A., Varvarin, A.M., 1999, Surfaces properties of silica gels modified with hydrophobic groups, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154: 285-294.

Bertrand, D., Dufour, E., *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, Techniques et documentation, Paris, 2000, 566p.

Bhanushali, D., Kloos, S., Kurth, C., Bhattacharyya, D., 2001, Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, *Journal of Membrane Science*, 189: 1-21.

- Bhanushali, D., Kloos, S., Bhattacharyya, D., 2002, Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solvent coupling, *Journal of Membrane Science*, 208: 343-359.
- Bhosle, B.M., Subramanian, R., 2005, New approaches in deacidification of edible oils-a review, *Journal of Food Engineering*, 69: 481-494.
- Bien, F., Wiege, B., Warwel, S., 2001, Hydrophobic modification of starch by alkali-catalysed addition of 1,2-epoxyalkanes, *Starch*, 53: 555-559.
- Biermann, C.J., Narayan, R., 1986, Triflates of cellulose acetate and O-methylcellulose: occurrence of crosslinking, *Carbohydrate Research*, 153: C1-C3.
- Biermann, C.J., Narayan, R., 1987, Crosslinking of cellulose acetate with phosphorus pentoxide, *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, 25: 89-92.
- Bligh, E.G., Dyer, W.J., 1959, A rapid method of total lipid extraction and purification, *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37: 911-916.
- Bloch, F., 1946, Nuclear induction, *Physical Review*, 70: 460-474.
- Blodgett, K.B., 1935, Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface, *Journal of the American Chemical Society*, 57: 1007-1022.
- Boom, R.M., van den Boomgaard, Th., Smolders, C.A., 1994, Equilibrium thermodynamics of a quaternary membrane-forming system with two polymers. 1. Calculations, *Macromolecules*, 27: 2034-2040.
- Bornaz, S., Fanni, J., Parmentier, M., 1995a, Filtration in hydrophobic media: 1. Evidence of molecular selection by crossflow filtration of butter oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72: 1139-1142.
- Bornaz, S., Fanni, J., Parmentier, M., 1995b, Filtration in hydrophobic media: 2. A triglyceride partition phenomenon as observed by tangential filtration of butter oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72: 1143-1148.
- Boxer, S.G., 2000, Molecular transport and organization in supported lipid membranes, *Current Opinion in Chemical Biology*, 4: 704-709.
- Briggs, D. et Seah, M.S., *Practical surface analysis*, 2^{ème} édition, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, Vol.1., John Wiley and Sons, 1994, 657p.
- Briggs, D., *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*, Cambridge University Press, Angleterre, 1998, 212p.

- Bunjes, N., Schmidt, E.K., Jonczyk, A., Beyer, R.D., Ringsdorf, H., Gräber, P., Naumann, R., 1997, Thiopeptide-supported lipid layers on solid substrates, *Langmuir*, 13: 6188-6194.
- Butler, M.F., Heppenstall-Butler, M., 2001, Phase separation in gelatin/maltodextrin and gelatin/maltodextrin/gum Arabic mixtures studied using small-angle light scattering, turbidity and microscopy, *Biomacromolecules*, 2: 812-823.
- Butler, M.F., Heppenstall-Butler, M., 2003, Delayed phase separation in a gelatin/dextran mixture studied by small-angle light scattering, turbidity, confocal laser scanning microscopy and polarimetry, *Biomacromolecules*, 4: 928-936.
- Cahn, J.W., Hilliard, J.E., 1958, Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *Journal of Chemical Physics*, 28: 258-267.
- Canet, D., *La RMN: Concepts, méthodes et applications*, 2^{ème} édition, Ed. Dunod, Universciences, Paris, 2002, 235p.
- Carpinetti, M., Giglio, M., 1992, Spinodal-type dynamics in fractal aggregation of colloidal clusters, *Physical Review Letters*, 68: 3327-3330.
- Castelli, F., Caruso, S., Uccella, N., 2001, Biomimetic transport of simple olive biophenol and analogues through model biological membranes by differential scanning calorimetry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 5130-5135.
- Castelli, F., Caruso, S., Uccella, N., 2003, Biomimesis of linolenic acid transport through model lipidic membranes by differential scanning calorimetry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 851-855.
- Cayot, P., Lorient, D., *Structures et technofonctions des protéines du lait*, Ed. Tec & Doc-Lavoisier, Arilait Recherches, Paris-Londres-New York, 1997, 363 p.
- Chapman, D., 1993, Biomembranes and new hemocompatible materials, *Langmuir*, 9: 39-45.
- Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1998, Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction, *Journal of Membrane Science*, 151: 13-28.
- Cho, S.Y., Kwon, T.W., Yoon, S.H., 1990, Selective removal of free fatty acids in oils using a microorganism, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67: 558-560.
- Coates, J., Interpretation of infrared spectra, a practical approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers Ed, Chichester, 2000, pp 10815-10837.
- Critchley, K., Jeyadevan, J.P., Fukushima, H., Ishida, M., Shimoda, T., Bushby, R.J., Evans, S.D., 2005, A mild photoactivated hydrophilic/hydrophobic switch, *Langmuir*, 21: 4554-4561.

- Daiminger, U., Nitsch, W., Plucinski, P., Hoffmann, S., 1995, Novel techniques for oil/water separation, *Journal of Membrane Science*, 99: 197-203.
- Dana, G., Constantes des spectres infrarouges. *Techniques de l'ingénieur*, traité des constantes physico-chimiques, 1999, K 1010.
- de Hoog, E.H.A., Tromp, R.H., 2003, On the phase separation kinetics of an aqueous biopolymer mixture in the presence of gelation: the effect of the quench depth and the effect of the molar mass, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 213: 221-234.
- De Sousa Delgado, A., Leonard, M., Dellacherie, E., 2001, Surface properties of polystyrene nanoparticles coated with dextrans and dextran-PEO copolymers. Effect of polymer architecture on protein adsorption, *Langmuir*, 17: 4386-4391.
- Dijkstra, A.J., Van Opstal, M., 1989, The total degumming process, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66: 1002-1009.
- El'Ama, C., Contribution à l'étude des interactions entre molécules et matériau-barrière en filtration hydrophobe de mélanges complexes de triglycérides : exemple de l'huile de beurre et de différentes huiles végétales, Thèse INPL, Nancy, France, 1998, 257p.
- El'Ama, C., Fanni, J., Parmentier, M., 2000a, Crossflow filtration of oils on metal oxides. Influence of the chemical composition of the layer, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77: 201-205.
- El'Ama, C., Fanni, J., Parmentier, M., 2000b, Crossflow filtration of oils: selective adsorption of butter oil triglycerides on a support characterized by various hydrophobicity, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102: 7-14.
- Elbert, R., Laschewsky, A., Ringsdorf, H., 1985, Hydrophilic spacer groups in polymerizable lipids: formation of biomembrane models from bulk polymerized lipids, *Journal of the American Chemical Society*, 107: 4134-4141.
- Eliçabe, G.E., Larrondo, H.A., Williams, R.J.J., 1997, Polymerization-induced phase separation: A maximum in the intensity of scattered light associated with a nucleation-growth mechanism, *Macromolecules*, 30: 6550-6555.
- Eliçabe, G.E., Larrondo, H.A., Williams, R.J.J., 1998, Light scattering in the course of a polymerization-induced phase separation by a nucleation-growth mechanism, *Macromolecules*, 31: 8173-8182.
- Faibish, R.S., Cohen, Y., 2001, Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191: 27-40.

- Fanni, J., Parmentier, M., 2000, Fractionation of fats by membranes, mechanisms and development opportunities, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102: 245-248.
- Fendler, J.H., 1987, Potential of membrane-mimetic polymers in membrane technology, *Journal of Membrane Science*, 30: 323-346.
- Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953, 672p.
- Fournier, C., Leonard, M., Le Coq-Leonard, I., Dellacherie, E., 1995, Coating polystyrene particles by adsorption of hydrophobically modified dextran, *Langmuir*, 11: 2344-2347.
- Fournier, C., Leonard, M., Dellacherie, E., Chikhi, M., Hommel, H., Legrand, A.P., 1998, EPR Spectroscopy analysis of hydrophobically modified dextran-coated polystyrene, *Journal of Colloid and Interface Science*, 198: 27-33.
- Fyfe, P.K., McAuley, K.E., Roszak, A.W., Isaacs, N.W., Cogdell, R.J., Jones, M.R., 2001, Probing the interface between membrane proteins and membrane lipids by X-ray cristallography, *Trends in Biochemical Sciences*, 26: 106-112.
- Gancarz, I., Poźniak, G., Bryjak, M., Frankiewicz, A., 1999, Modification of polysulfone membranes.2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid, *Acta Polymerica*, 50: 317-326.
- Geetha, T., Singh, S., 2000, Applications of immobilized stationary-phase liquid chromatography: a potential in vitro technique, *Pharmaceutical Science and Technology Today*, 3: 406-416.
- Gelman, C., 1965, Microporous membrane technology. I. Historical development and applications, *Analytical Chemistry*, 37: 29A-37A.
- Gerin, P.A., Dengis, P.B., Rouxhet, P.G., 1995, Performance of XPS analysis of model biochemical compounds, *Journal de Chimie Physique*, 92: 1043-1065.
- Ghosh, R., 2001, Bioseparation using supported liquid membrane chromatography, *Journal of Membrane Science*, 192: 243-247.
- Ghosh, R., 2002, Protein separation using membrane chromatography : opportunities and challenges, *Journal of Chromatography A*, 952: 13-27.
- Gibon, V., Tirtiaux, A., 1998, Un raffinage S.O.F.T., *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 5 : 371-377.
- Gilron, J., Gara, N., Kedem, O., 2001, Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 185: 223-236.
- Girard, M., Sanchez, C., Laneuville, S.I., Turgeon, S.L., Gauthier, S.F., 2004, Associative phase separation of β -lactoglobulin/pectin solutions: a kinetic study by small angle static light scattering, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 35: 15-22.

- Gómez-Carracedo, A., Alvarez-Lorenzo, C., Gómez-Amoza, J.L., Concheiro, A., 2003, Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers, DSC, TMDSC, Oscillatory rheometry study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73: 587-596.
- Görbig, O., Nehlsen, S., Müller, J., 1998, Hydrophobic properties of plasma polymerized thin film gas selective membranes, *Journal of Membrane Science*, 138: 115-121.
- Groves, J.T., Boxer, S.G., 2002, Micropattern formation in supported lipid membranes, *Accounts of Chemical Research*, 35: 149-157.
- Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H., 2003, Adsorption fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105: 138-148.
- Hafidi, A., Anglaret, E., Pioch, D., Ajana, H., 2004, Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy of vegetable oils components adsorption on inorganic membranes, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 11-21.
- Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H., 2005, Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6: 203-212.
- Hancer, M., Patist, A., Kean, R.T., Muralidhara, H.S., 2002, Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in nonaqueous media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204: 31-41.
- Hashimoto, T., Itakura, M., Hasegawa, H., 1986, Late stage spinodal decomposition of a binary polymer mixture. I. Critical test of dynamical scaling on scattering function, *Journal of Chemical Physics*, 85: 6118-6128.
- Hattori, M., Nagasawa, K., Ametani, A., Kaminogawa, S., Takahashi, K., 1994, Functional changes in β -Lactoglobulin by conjugation with carboxymethyl dextran, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 2120-2125.
- He, Y., Zhu, B., Inoue, Y., 2004, Hydrogen bonds in polymer blends, *Progress in Polymer Science*, 29: 1021-1051.
- Heinze, T., Liebert, T., 2001, Unconventional methods in cellulose functionalization, *Progress in Polymer Science*, 26: 1689-1762.
- Hilal, N., Kochkodan, V., 2003, Surface modified microfiltration membranes with molecularly recognizing properties, *Journal of Membrane Science*, 213: 97-113.
- Hlavacek, M., 1995, Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 102: 1-7.

- Inoue, T., 1995, Reaction-induced phase decomposition in polymer blends, *Progress in Polymer Science*, 20: 119-153.
- Inoue, T., Ougizawa, T., 1989, Characterization of phase behavior in polymer blends by light scattering, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, A26: 147-173.
- Jai Lee, H., Jung, B., Soo kang, Y., Lee, H., 2004, Phase separation of polymer casting solution by nonsolvent vapor, *Journal of Membrane Science*, 245: 103-112.
- Jelinek, R., Kolusheva, S., 2001, Polymerized lipid vesicles as colorimetric biosensors for biotechnological applications, *Biotechnology Advances*, 19: 109-118.
- Kahle II, C.F., 2001, Microporous organic thin films by the solvent precipitation method: a review of formulation techniques and their commercial applications, *Industrial & Chemistry Research*, 40: 33-36.
- Kallury, R.K., Krull, U.J., Thompson, M., 1987, Synthesis of phospholipids suitable for covalent binding to surfaces, *Journal of Organic Chemistry*, 52: 5478-5480.
- Kasemo, B., 1998, Biological surface science, *Current opinion in Solid State & Materials Science*, 3: 451-459.
- Kato, K., Uchida, E., Kang, E-T., Uyama, Y., Ikada, Y., 2003, Polymer surface with graft chains, *Progress in Polymer Science*, 28: 209-259.
- Kawashima, Y., Hino, T., Takeuchi, H., Niwa, T., Horibe, K., 1991, Shear-induced phase inversion and size control of water/oil/water emulsion droplets with porous membrane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 145: 512-523.
- Khayet, M., Feng, C.Y., Matsuura, T., 2003, Morphological study of fluorinated asymmetric polyetherimide ultrafiltration membranes by surface modifying macromolecules, *Journal of Membrane Science*, 213: 159-180.
- Kim, J.Y., Lee, H.K., Kim, S.C., 1999, Surface structure and phase separation of polysulfone membranes by atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science*, 163: 159-166.
- Koberstein, J.T., Morra, B., Stein, R.S., 1980, The determination of diffuse-boundary thickness of polymers by small angle X-ray, *Journal of Applied Crystallography*, 13: 34-45.
- Kocherginsky, N.M., Tan, C.L., Lu, W.F., 2003, Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane, *Journal of Membrane Science*, 220: 117-128.
- Kolf, W.J. et Berk, H.T., 1944, The Artificial Kidney: A dialyser with great area, *Acta Medica Scandinavica*, 117: 121-134.

- Koltuniewicz, A.B., Field, R.W., Arnot, T.C., 1995, Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline, *Journal of Membrane Science*, 102: 193-207.
- Koltuniewicz, A.B., Field, R.W., 1996, Process factors during removal of oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration, *Desalination*, 105: 79-89.
- Kolusheva, S., Shahal, T., Jelinek, R., 2000a, Peptide-membrane interactions studied by a new phospholipids/polydiacetylene colorimetric vesicle assay, *Biochemistry*, 39: 15851-15859.
- Kolusheva, S., Shahal, T., Jelinek, R., 2000b, Cation-selective color sensors composed of ionophore-phospholipid-polydiacetylene mixed vesicles, *Journal of the American Chemical Society*, 122: 776-780.
- Kolusheva, S., Kafri, R., Katz, M., Jelinek, R., 2001, Rapid colorimetric detection of antibody-epitope recognition at a biomimetic membrane interface, *Journal of the American Chemical Society*, 123: 417-422.
- Kong, J., Li, K., 1999, Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes, *Separation and Purification technology*, 16: 83-93.
- Koris, A., Vatai, G., 2002, Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration, *Desalination*, 148: 149-153.
- Köseoglu, S.S., Engelgau, D.E., 1990, Membrane applications and research in the edible oil industry: an assessment, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67: 239-249.
- Köseoglu, S.S., Lawhon, J.T., Lusas, E.W., 1990, Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67: 315-322.
- Krause, E., Dathe, M., Wieprecht, T., Bienert, M., 1999, Non-covalent immobilized artificial membrane chromatography, an improved method for describing peptide-lipid bilayer interactions, *Journal of Chromatography A*, 849: 125-133.
- Krentsel, L., Chaubet, F., Rebrov, A., Champion, J., Ermakov, I., Bittoun, P., Femandjian, S., Litmanovich, A., Platé, N., Jozefonvicz, J., 1997, Anticoagulant activity of functionalized dextrans. Structure and analyses of carboxymethylated dextran and first Monte Carlo simulations, *Carbohydrate Polymers*, 33: 63-71.
- Kuk, M.S., Hron, R.J., Abraham, G., 1989, Reverse osmosis membrane characteristics for partitioning triglyceride-solvent mixtures, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66: 1374-1380.
- Kumar, N.S., Bhowmick, D.N., 1996, Separation of fatty acids/triacylglycerol by membranes, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 399-401.

- Lahann, J., Mitragotri, S., Tran, T-N., Kaido, H., Sundaram, J., Choi, I.S., Hoffer, S., Somorjai, G.A., Langer, R., 2003, A reversibly switching surface, *Science*, 299: 371-374.
- Laity, P.R., Glover, P.M., Hay, J.N., 2002, Composition and phase changes observed by magnetic resonance imaging during non-solvent induced coagulation of cellulose, *Polymer*, 43: 5827-5837.
- Landoll, L.M., 1980, Modified nonionic cellulose ethers, Patent n° US 4228277.
- Landoll, L.M., 1982, Nonionic polymer surfactants, *Journal of Polymer Science*, 20: 443-455.
- Langmuir, I., 1917, The constitution and fundamental properties of solids and liquids.II.Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 39: 1848-1906.
- Lencki, R.W., Williams, S., 1995, Effect of nonaqueous solvents on the flux behavior of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 101: 43-51.
- Leonard, M., Fournier, C., Dellacherie, E., 1999, Comparative pore structure analysis of dextran-coated polystyrene particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 220: 380-386.
- Li, R., Ye, L., Mai, Y-W., 1997, Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments, *Composites Part A*, 28A: 73-86.
- Lindau, J., Jönsson, A-S., 1999, Adsorptive fouling of modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 106: 65-76.
- Liu, X-Y., Yang, Q., Kamo, N., Miyake, J., 2001, Effect of liposome type and membrane fluidity on drug-membrane partitioning analyzed by immobilized liposome chromatography, *Journal of Chromatography A*, 913: 123-131.
- Loeb, S. et Sourirajan, S., Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. In *Saline water conversion –II*, Advances in Chemistry Series Number 28, American Chemical Society, Washington, DC, 1963, pp 117-132.
- Lonchamp, P., Physico-chimie des interactions triacylglycérols-matériaux poreux en filtration hydrophobe: Approche thermodynamique et spectrométrique, Thèse INPL, Nancy, France, 2001, 163p.
- Lutz, E.T.G., van der Maas, J.H., 1994, Hydrogen bonds in crystalline carbohydrates. A variable-temperature FT-IR study, *Journal of Molecular Structure*, 324: 123-132.
- Marra, K.G., Kidani, D.D.A., Chaikof, E.L., 1997, Cytomimetic biomaterials. 2. In-situ polymerization of phospholipids on a polymer surface, *Langmuir*, 13: 5697-5701.
- Matsuyama, H., Nishiguchi, M., Kitamura, Y., 2000, Phase separation mechanism during membrane formation by dry-cast process, *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 776- 782.

- Maugey, J., Van Nuland, T., Navard, P., 2001, Small angle light scattering investigation of polymerization induced phase separation mechanisms, *Polymer*, 42: 4353-4366.
- Mehdizadeh, H., Dickson, J.M., 1991, Evaluation of surface force-pore flow model and modified surface force-pore flow models for reverse osmosis transport, *Chemical Engineering Communications. Membrane Science*, 103: 65-82.
- Mennicke, U., Salditt, T., 2002, Preparation of solid-supported lipid bilayers by spin-coating, *Langmuir*, 18: 8172-8177.
- Mielczarski, E., de Donato, Ph., Mielczarski, J.A., Cases, J.M., Barres, O., Bouquet, E., 2000, Solution chemistry in adsorption layer formation of oleate on fluorite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 226: 269-276.
- Miyauchi, M., Kieda, N., Hishita, S., Mitsunashi, T., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2002, Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation, *Surface Science*, 511: 401-407.
- Mossoba, M.M., Mc Donald, R.E., Chen, J.Y.T., 1990, Identification and quantification of trans-9, trans-12 Octadecadienoic acid methyl ester and related compounds in hydrogenated soybean oil and margarines by capillary gas chromatography/Matrix isolation/Fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38: 86-92.
- Mukhopadhyay, S.M., Joshi, P., Datta, S., Macdaniel, J., 2002, Plasma assisted surface coating of porous solids, *Applied Surface Science*, 201: 219-226.
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1991, 372p.
- Nagano, S., Seki, T., Ichimura, K., 2001, Monolayer formation of hydrophobic polysilane on water through hybridization with liquid crystal molecules, *Langmuir*, 17: 2199-2205.
- Naji, L., Schiller, J., Kaufmann, J., Stallmach, F., Kärger, J., Arnold, K., 2003, The gel-forming behaviour of dextran in the presence of KCl: a quantitative ¹³C and pulsed field gradient (PFG) NMR study, *Biophysical Chemistry*, 104: 131-140.
- Nasef, M. M., Hegazy, E-S., 2004, Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films, *Progress in Polymer Science*, 29: 499-561.
- Naumann, R., Schmidt, E.K., Jonczyk, A., Fendler, K., Kadenbach, B., Liebermann, T., Offenhäusser, A., Knoll, W., 1999, The peptide-tethered lipid membrane as a biomimetic system to incorporate cytochrome c oxidase in a functionally active form, *Biosensors and Bioelectronics*, 14: 651-662.
- Nilsson-Johansson, L., Brimberg, U., Haraldsson, G., 1988, Experience of prerefining of vegetable oils with acids, *Fat Science Technology*, 90: 447-451.

- Nouvel, C., Ydens, I., Degée, P., Dubois, P., Dellacherie, E., Six, J-L., 2002, Partial or total silylation of dextran with hexamethyldisilazane, *Polymer*, 43: 1735-1743.
- Nunes, S.P., Inoue, T., 1996, Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation, *Journal of Membrane Science*, 111: 93-103.
- Ogawa, K., Mino, N., Nakajima, K., Azuma, Y., Ohmura, T., 1991, Studies of molecular alignments of monolayers deposited by a chemical adsorption technique, *Langmuir*, 7: 1473-1477.
- Okada, S., Peng, S., Spevak, W., Charych, D., 1998, Color and chromism of polydiacetylene vesicles, *Accounts of Chemical Research*, 31: 229-239.
- Oldani, M., Schock, G., 1989, Characterization of ultrafiltration membranes by infrared spectroscopy, esca, and contact angle measurements, *Journal of Membrane Science*, 43: 243-258.
- Ong, S., Cal, S-J., Bernal, C., Rhee, D., Qiu, X., Pidgeon, C., 1994, Phospholipid immobilization on solid surfaces, *Analytical chemistry*, 66: 782-792.
- Ong, S., Liu, H., Pidgeon, C., 1996, Immobilized-artificial-membrane chromatography measurements of membrane partition coefficient and predicting drug permeability, *Journal of Chromatography A*, 728: 113-128.
- Ooi, C.K., Bhaskar, A., Yener, M.S., Tuan, D.Q., Hsu, J., Rizvi, S.S.H., 1996, Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 233-237.
- Park, D-H., Nishiyama, N., Egashira, Y., Ueyama, K., 2001, Enhancement of hydrothermal stability and hydrophobicity of a silica MCM-48 membrane by silylation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 6105-6110.
- Parmentier, M., Bornaz, S., Journet, B., 1993, Procédé de séparation d'une matière grasse anhydre en fractions à hauts et bas points de fusion et dispositif de mise en oeuvre, Brevet FR 2713656.
- Parmentier, M., Fanni, J., 1998, Les techniques membranaires: quel avenir dans le domaine des corps gras?, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 5 : 363-366.
- Parmentier, M., Fanni, J., Linder, M., Technologies membranaires en lipotechnie. In *Lipides et corps gras alimentaires*, Ed. J. Graille, Editions Tec & Doc, Paris, 2003, pp 107-146.
- Parmentier, M., Guillemain, S., Barbar, R., Linder, M., Fanni, J., 2004, De nouveaux procédés d'extraction des huiles pour des produits finis de haute qualité, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 11 : 377-380.
- Peng, Z., Tang, J., Han, X., Wang, E., Dong, S., 2002, Formation of a supported hybrid bilayer membrane on gold: a sterically hydrophobic effect, *Langmuir*, 18: 4834-4839.

- Pereira, C.C., Nobrega, R., Borges, C.P., 2001, Membranes obtained by simultaneous casting of two polymer solutions, *Journal of Membrane Science*, 192: 11-26.
- Picard, C., Larbot, A., Guida-Pietrasanta, F., Boutevin, B., Ratsimihety, A., 2001, Grafting of ceramic membranes by fluorinated silanes: hydrophobic features, *Separation and Purification Technology*, 25: 65-69.
- Pidgeon, C., 1990, Immobilized artificial membranes, Patent n° US 4931498.
- Pidgeon, C., Venkataram, U.V., 1989, Immobilized artificial membrane chromatography: supports composed of membrane lipids, *Analytical Biochemistry*, 176: 36-47.
- Pieracci, J., Wood, D.W., Crivello, J.V., Belfort, G., 2000, UV-Assisted graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone onto poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes: comparison of dip versus immersion modification techniques, *Chemistry of Materials*, 12: 2123-2133.
- Pina, C.G., Meirelles, A.J.A., 2000, Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77: 553-559.
- Pioch, D., Larguèze, C., Graille, J., Ajana, H., Rouviere, J., 1998, Towards an efficient membrane based process for vegetable oil refining, *Industrial Crops & Products*, 7: 83-89.
- Plant, A.L., 1999, Supported hybrid bilayer membranes as rugged cell membrane mimics, *Langmuir*, 15: 5128-5135.
- Poisson, J-P., Narce, M., Corps gras alimentaires: aspects chimiques, biochimiques et nutritionnels. In *Lipides et corps gras alimentaires*, Ed. J. Graille, Editions Tec&Doc, Paris, 2003, pp 1-50.
- Pontoni, D., Narayanan, T., Rennie, A.R., 2004, Nucleation and growth kinetics of colloidal silica, *Progress in Colloid and Polymer Science*, 123: 227-230.
- Porod, G., General theory. In *Small angle X-ray scattering*, Ed. O. Kratky et O. Glatter, Academic Press, Londres, 1982, pp 17-51.
- Prucker, O., Naumann, C.A., Rühle, J., Knoll, W., Frank, C.W., 1999, Photochemical attachment of polymer films to solid surfaces via monolayers of benzophenone derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 121: 8766-8770.
- Radice, S., Toniolo, P., Avataneo, M., De Patto, U., Marchionni, G., Castiglioni, C., Tommasini, M., Zerbi, G., 2004, Spectroscopic behaviour, bond properties and charge distribution in methoxy groups in hydrofluoroethers: the effect of neighbouring CF₂ group, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 710: 151-162.

- Rädler, J., Sackmann, E., 1997, Functionalization of solids by ultrathin soft polymer films and polymer/lipid film composite: modeling of cell surfaces and cell recognition processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2: 330-336.
- Radovanovic, P., Thiel, S.W., Hwang, S.T., 1992, Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II: The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation, *Journal of Membrane Science*, 65: 231-246.
- Raman, L.P., Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1996, Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology, *Fett/Lipid*, 1: 10-14.
- Raudino, A., Zucarello, F., LaRosa, C., Buenni, G., 1990, Thermal expansion and compressibility coefficients of phospholipids vesicles: experimental determination and theoretical modeling, *Journal of Physical Chemistry*, 94: 4217-4223.
- Reddy, A.V.R., Mohan, D.J., Bhattacharya, A., Shah, V.J., Ghosh, P.K., 2003, Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties, *Journal of Membrane Science*, 214: 211-221.
- Regen, S.L., Kirszentejn, P., 1983, Polymer-supported membranes, *Macromolecules*, 16: 335-338.
- Reuvers, A.J., Smolders, C.A., 1987, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II: the mechanism of formation of membrane, prepared from the system cellulose acetate-acetone-water, *Journal of Membrane Science*, 34: 67-86.
- Reuvers, F.W., Altena, F.W., Smolders, C.A., 1986, Demixing and gelation behavior of ternary cellulose acetate solutions, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 24: 793-804.
- Ruckenstein, E., Li, Z.F., 2005, Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization, *Advances in Colloid and Interface Science*, 113: 43-63.
- Ruiz-Mendez, M.V., Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C., 1996, Comparative performance of steam and nitrogen as stripping gas in physical reeving of edible oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 1641-1645.
- Ruland, W., 1971, Small-light angle scattering of two-phase systems: determination and significance deviation from Porod's law, *Journal of Applied Crystallography*, 4: 70-73.
- Sackmann, E., 1996, Supported membranes: scientific and practical applications, *Science*, 271: 43-48.
- Saint-Michel, F., Pignon, F., Magnin, A., 2002, Rhéométrie et structure de dispersions de silices nanométriques dans du polyol, *Rhéologie*, 2 : 31-38.

Sanchez, C., Mekhloufi, G., Schmitt, C., Renard, D., Robert, P., Lehr, C.-M., Lamprecht, A., Hardy, J., 2002, Self-assembly of β -Lactoglobulin and acacia gum in aqueous solvent: structure and phase-ordering kinetics, *Langmuir*, 18: 10323-10333.

Schuhmacher, E., Soldi, V., Nunes Pires, A.T., 2001, PMMA or PEO in THF/H₂O mixture: phase diagram, separation mechanism and application, *Journal of Membrane Science*, 184: 187-196.

Scrimin, P., Tecilla, P., 1999, Model membranes: developments in functional micelles and vesicles, *Current Opinion in Chemical Biology*, 3: 730-735.

Segers, J.C., Van de Sande RLKM., 1982, Superdegumming, a new degumming process and its effect on the effluent problems of edible oil refining, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 84 (1 Sonderheft): 543-546.

Segré, D., Ben-Eli, D., Deamer, D.W., Lancet, D., 2001, The Lipid World, *Origins of life and evolution of the Biosphere*, 31: 119-145.

SenGupta, A.K., 1977, Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration, Patent n° US 4 062 882.

Sen Gupta, A.K., 1985, Refining, Patent n° US 4 533 501.

Singer, S.J., Nicolson, G.L., 1972, The fluid mosaic model of the structure of cell membranes, *Science*, 173: 720-731.

Sokolov, V.B., Krasnov, A., Matyushichev, I.Y., Passet, B.V., 1999, ¹H NMR study of distribution of functional groups in carboxymethyl dextran, *Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials*, 72: 701-703.

Srinivasan, G., Pursch, M., Sander, L.C., Müller, K., 2004, FTIR studies of C₃₀ self-assembled monolayers on silica, titania, and zirconia, *Langmuir*, 20: 1746-1752.

Sroková, I., Tomanová, V., Ebringerová, A., Maloviková, A., Heinze, T., 2004, Water-soluble amphiphilic O-(carboxymethyl)-cellulose derivatives-synthesis and properties, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289: 63-69.

Stein, R.S., Keane, J.J., 1955, The scattering of light from thin polymer films. I. Experimental procedure, *Journal of Polymer Science*, 17: 21-44.

Stropnik, Č, Kaiser, V., 2002, Polymeric membranes preparation by wet phase separation mechanisms and elementary processes, *Desalination*, 145: 1-10.

Stropnik, Č, Musil, V., Brumen, M., 2000, Polymeric membrane formation by wet-phase separation : turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes, *Polymer*, 41: 9227-9237.

- Subramanian, R., Ichikawa, S., Nakajima, M., Kimura, T., Maekawa, T., 2001, Characterization of phospholipids reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103: 93-97.
- Subramanian, R., Nakajima, M., 1997, Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74: 971-975.
- Subramanian, R., Nakajima, M., Kawakatsu, T., 1998a, Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes, *Journal of Food Engineering*, 38: 41-56.
- Subramanian, R., Nakajima, M., Kimura, T., Maekawa, T., 1998b, Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetable oils, *Food Research International*, 31: 587-593.
- Subramanian, R., Raghavarao, K.S.M.S., Nabetani, H., Nakajima, M., Kimura, T., Maekawa, T., 2001, Differential permeation of oil constituents in nonporous denser polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 187: 57-69.
- Tabe, Y., Yamamoto, T., Nishiyama, I., Aoki, K.M., Yoneya, M., Yokoyama, H., 2002, Can hydrophobic oils spread on water as condensed Langmuir monolayers?, *The journal of Physical Chemistry B*, 47: 12089-12092.
- Taillardt-Bertschinger, A., Carrupt, P-A., Barbato, F., Testa, B., 2003, Immobilized artificial membrane HPLC in drug research, *Journal of Medicinal Chemistry*, 46: 655-665.
- Tang, Z., Jing, W., Wang, E., 2000, Self-assembled monolayer growth of phospholipids on hydrophobic surface toward mimetic biomembranes: scanning probe microscopy study, *Langmuir*, 16: 1696-1702.
- Tasker, S., Badyal, J.P.S., Backson, S.C.E., Richards, R.W., 1994, Hydroxyl accessibility in celluloses, *Polymer*, 35: 4717-4721.
- Taylor, K.C., Nasr-El-Din, H.A., 1998, Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19: 265-280.
- Tompa, H., *Polymer Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1956, 325p.
- Tromp, R.H., Jones, R.A.L., 1996, Off-critical phase separation and gelation in solutions of gelatin and dextran, *Macromolecules*, 29: 8109-8116.
- Tromp, R.H., Rennie, A.R., Jones, R.A.L., 1995, Kinetics of the simultaneous phase separation and gelation in solutions of dextran and gelatin, *Macromolecules*, 28: 4129.
- Tsuru, T., Sudoh, T., Yoshioka, T., Asaeda, M., 2001, Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica-zirconia membranes, *Journal of Membrane Science*, 185: 253-261

- Ulbricht, M., 2004, Membrane separations using molecularly imprinted polymers, *Journal of Chromatography B*, 804: 113-125.
- Van de Sande, RLKM., Segers, J.C., 1989, Method of refining glyceride oils, Brevet EP 0348004.
- Van de Witte, P., Dijkstra, P.J., Van den Berg, J.W.A., Feijen, J., 1996, Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, *Journal of Membrane Science*, 117: 1-31.
- Velazquez, G., Herrera-Gómez, A., Martín-Polo, M.O., 2003, Identification of bound water through infrared spectroscopy in methylcellulose, *Journal of Food Engineering*, 59: 79-84.
- Weisiger, R.A., 1996, Cytoplasmic transport of lipids: role of binding proteins, *Comparative Biochemistry and Physiology*, 115B: 319-331.
- Wienk, I.M., Boom, R.M., Beerlage, M.A.M., Bulte, A.M.W., Smolders, C.A., Strathmann, H., 1996, Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers, *Journal of Membrane Science*, 113: 361-371.
- Wienk, I.M., Van den Boogaard, T., Smolders, C.A., 1994, The formation of nodular structures in the top layer of ultrafiltration membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 53: 1011-1023.
- Wijmans, J.G., Baaij, J.P.B., Smolders, C.A., 1983, The mechanism of formation of microporous or skinned membranes produced by immersion precipitation, *Journal of Membrane Science*, 14: 263-274.
- Wijmans, J.G., Rutten, H.J.J., Smolders, C.A., 1985, Phase separation phenomena in solutions of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) in mixtures of trichloroethylene, 1-octanol, and methanol: relationship to membrane formation, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23: 1941-1955.
- Winger, T.M., Chaikof, E.L., 1998, Synthesis and characterization of supported phospholipid monolayers: a correlative investigation by radiochemical titration and atomic force microscopy, *Langmuir*, 14: 4148-4155.
- Winger, T.M., Ludovice, P.J., Chaikof, E.L., 1999, Formation and stability of complex membrane-mimetic monolayers on solid supports, *Langmuir*, 15: 3866-3874.
- Yaminsky, V., Nylander, T., Ninham, B., 1997, Thermodynamics of transfer of amphiphiles between the liquid-air interface and a solid surface-Wetting tension study of Langmuir-Blodgett films, *Langmuir*, 13: 1746-1757.
- Yang, C., Zhang, G., Xu, N., Shi, J., 1998, Preparation and application in oil-water separation of ZrO₂/α-Al₂O₃ MF membrane, *Journal of Membrane Science*, 142: 235-243.
- Yang, C.Y., Cai, S.J., Liu, H., Pidgeon, C., 1996, Immobilized artificial membranes-screens for drug membrane interactions, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 23: 229-256.

Yang, Z., Yu, H., 1999, Biomembrane mimetic surfaces by phospholipid self-assembled monolayers on silica substrates, *Langmuir*, 15: 1731-1737.

Yates, R.A., Caldwell, J.D., Perkins, E.G., 1997, Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy of triacylglycerol and oleic acid adsorption on synthetic magnesium silicate, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74: 289-292.

Young, T-H., Chen, L-W., 1995, Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process, *Desalination*, 103: 233-247.

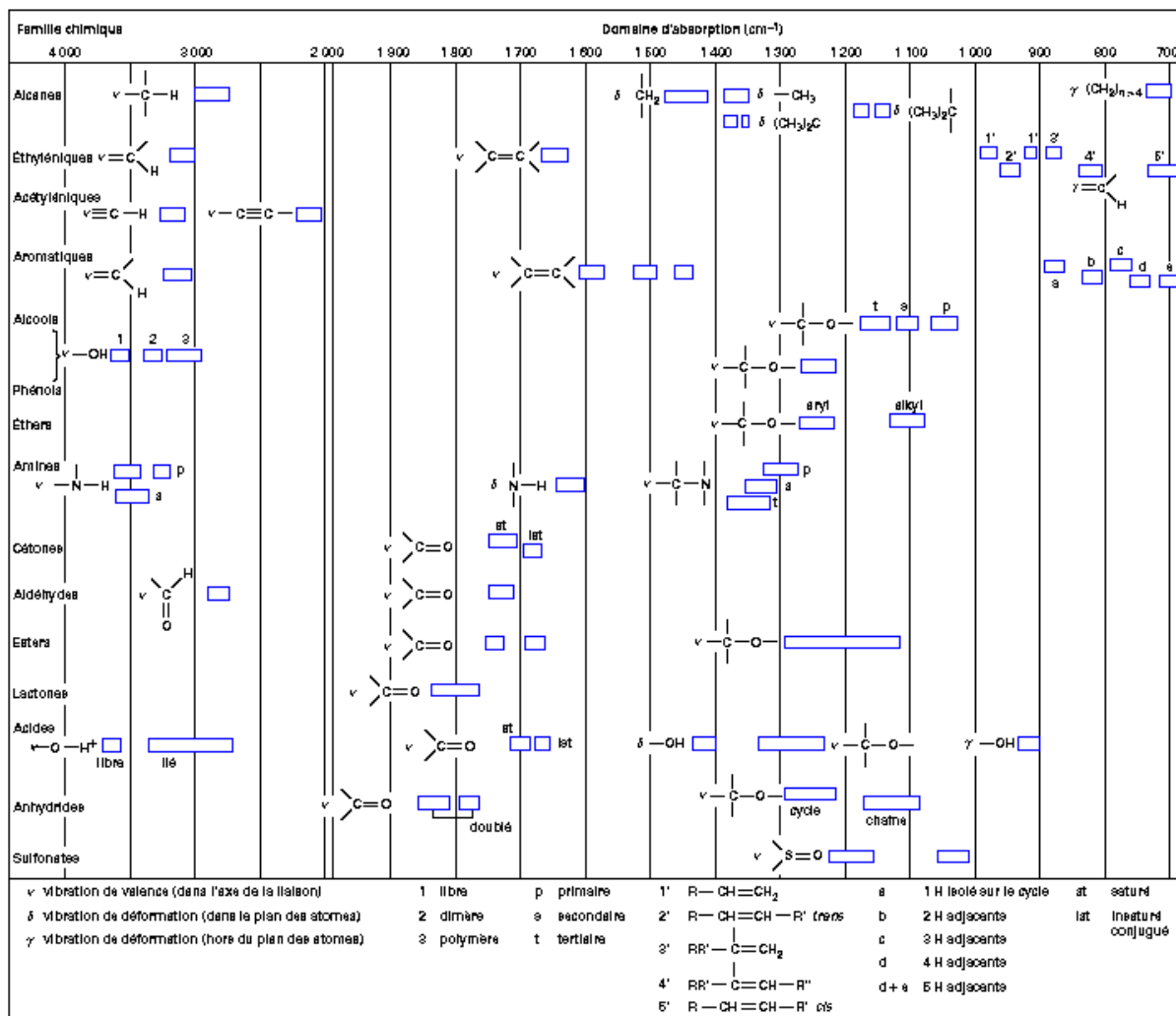
Zhang, L., Mao, Y., Zhou, J., Cai, J., 2005, Effects of coagulation conditions on the properties of regenerated cellulose films prepared in NaOH/urea aqueous solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44: 522-529.

Zhang, L-M., 2001, Cellulosic associative thickeners, *Carbohydrate Polymers*, 45: 1-10.

Zoppi, R.A., Contant, S., Duek, E.A.R., Marques, F.R., Wada, M.L.F., Nunes, S.P., 1999, Porous poly (L-lactide) films obtained by immersion precipitation process: morphology, phase separation and culture of VERO cells, *Polymer*, 40: 3275-3289.

Annexes

Annexe 1



Corrélations entre fréquences et vibrations de groupements particuliers dans le moyen infrarouge, d'après Dana (1999).

