HAL
open science

Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation

Ahlem Romdhane

To cite this version:

Ahlem Romdhane. Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation. Génie des procédés. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI074 . tel-01153860

HAL Id: tel-01153860

https://theses.hal.science/tel-01153860v1

Submitted on 20 May 2015

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des Fluides, Énergétique, Procédés**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Ahlem ROMDHANE

Thèse dirigée par **Marc AUROUSSEAU** et
codirigée par **Agnès GUILLET**

Préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers UMR CNRS 5518**
dans **l'École Doctorale Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés de Production**

Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation

Thèse soutenue publiquement le **12 Décembre 2014**,
devant le jury composé de :

Mme Murielle RABILLER BAUDRY
Professeur à l'Université de Rennes 1, Président
Mr Marc HERAN
Professeur à Polytech'Montpellier, Rapporteur
Mr Sami BOUFI
Professeur à l'Université de Sfax, Tunisie, Rapporteur
Mme Evelyne MAURET
Professeur à Grenoble-INP, Membre
Mr Marc AUROUSSEAU
Professeur à Grenoble-INP, Directeur de thèse
Mme Agnès GUILLET
Maître de conférences à Grenoble-INP, Co-encadrant de thèse

Si vous regardez la science en elle-même, vous entrez dans une mer sans fond, sans rive, toute pleine d'écueils ; vous ne vous en tirerez jamais.

Table des matières

Remerciements 5
Liste des figures 7
Liste des tableaux 13
Introduction générale 15
Chapitre I : Revue bibliographique 21
I. Les nanocristaux d'amidon : production et caractérisation 23
I.1 Structure de l'amidon 23
I.2 De l'amidon aux nanoparticules d'amidon 25
I.3 Production et propriétés des nanocristaux d'amidon 29
I.4 Applications des nanocristaux d'amidon 41
I.5 Conclusion 42
II. La filtration membranaire 45
II.1 Séparation membranaire : généralités et lois de filtration 45
II.2 Effet des paramètres opératoires sur le colmatage et la transmission 60
II.3 Nettoyage et régénération des membranes 67
III. Contexte et challenges de l'étude 72
Chapitre II : Matériel et méthodes 75
I. Production des nanocristaux d'amidon 77
I.1 L'amidon 77
I.2 L'hydrolyse acide 77
I.3 Purification 78
II. Techniques de caractérisation des suspensions de nanocristaux d'amidon 79
II.1 Détermination de la concentration des nanocristaux d'amidon 79
II.2 Détermination de la distribution de taille 82
II.3 Morphologie des nanocristaux d'amidon 88
II.4 Charge des nanocristaux d'amidon 90
III. Pilotes de filtration frontale et semi-tangentielle 93
III.1 Description du pilote 93
III.2 Conduite des essais 95
III.3 Régénération des membranes 97
IV. Pilote de filtration tangentielle 98

IV.1 Description du pilote 98
IV.2 Fractionnement des suspensions de SNC 100
IV.3 Procédure de nettoyage 102
Chapitre III : Résultats et discussion 105
I. Caractérisation des suspensions de nanocristaux d'amidon 107
I.1 Analyse morphologique et granulométrique des suspensions de SNC 107
I.2 Cinétique d'hydrolyse 115
I.3 Charge 120
I.4 Effet du pH et de la force ionique sur la distribution de taille 126
I.5 Conclusion 128
II. Filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon sur membranes planes 131
II.1 Introduction 131
II.2 Essais préliminaires et tests de reproductibilité 132
II.3 Fractionnement des suspensions neutres en mode frontal 135
II.4 Fractionnement des suspensions neutres en mode concentration 148
II.5 Modèles de filtration à pression constante 155
II.6 Conclusion 161
III. Filtration tangentielle des suspensions de nanocristaux d'amidon 165
III.1 Introduction 165
III.2 Filtration des suspensions de SNC neutres 167
III.3 Nettoyage et régénération des membranes 190
III.4 Séparation des SNC dans les hydrolysats d'amidon acides 197
III.5 Analyse critique de l'étude de fractionnement des suspensions de nanocristaux d'amidon 202
III.6 Purification des hydrolysats d'amidon par diafiltration 205
Conclusions générales et perspectives 215
Liste bibliographique 221
Annexe 1 : Méthodologie des plans d'expériences, Analyses statistiques 227
Annexe 1 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse de sucre lors des essais de diafiltration 234

Remerciements

Je profite de ces quelques lignes pour exprimer ma plus grande gratitude à toutes les personnes qui ont fait partie de cette aventure et qui ont contribué de près ou de loin à ma réussite.

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été réalisé au sein du Laboratoire Génie des Procédés Papetiers. Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à sa directrice Mme Evelyne Mauret pour son accueil au sein du laboratoire et son investissement tout au long de ce travail. Je vous remercie pour votre aide, pour votre présence et pour votre amitié, j'ai beaucoup appris à vos côtés.

Je tiens à remercier Mr Marc Aurousseau et Mme Agnès Guillet, mes directeurs de thèse, pour leur présence tout au long de cette expérience. Merci de m'avoir fait confiance, de m'avoir accompagné et recadré quand il le fallait.

J'adresse ensuite mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner mon travail, pour leurs conseils avisés et pour les discussions enrichissantes lors de la soutenance : Mme Murielle Rabillier Baudery (Université de Rennes 2) pour avoir accepté de présider mon jury et pour ses précieuses remarques. Mr Marc Héran (Polytech Montpellier) et Mr Sami Boufi (Faculté de Sfax) pour avoir accepté de rapporter se travail.

Je tiens à remercier aussi Mr Julien Bras pour toutes les discussions scientifiques autour des nanocristaux d'amidon, son aide et sa disponibilité permanente.

Ce travail n'aura jamais pu aboutir sans l'aide et le support de tout le personnel technique et administratif du LGP2. J'exprime ici ma gratitude profonde à Mohamed Aïchi (dit Momo) pour son aide précieuse pour la conception et la construction du pilote et au-delà pour toute l'amitié dont il m'a témoignée, ces encouragements et son écoute. Je remercie aussi Cécile et Bertine, les expertes en microscopie, pour les belles images et puis pour toutes les discutions passionnantes. Merci aussi à Anne Marie, Mathilde, Lydia, Charlotte… pour votre gentillesse et votre convivialité.

Durant ces trois ans de thèse j'ai eu la chance de côtoyer des personnes fabuleuses et je tiens à leur adresser mes plus sincères remerciements et signe d'amitié : Raphael, mon collègue du bureau, pour sa sympathie et ses encouragements au quotidien.

Mes tunisiens préférés : Ramzi, Fédia et Wafa (merci pour tes petits plats qui rappellent ceux de ma maman et les pauses déjeuner animés).

Je tiens à remercier profondément mon acolyte et amie de toujours Awatef : c'était un plaisir de te croiser au LGP2, merci pour ta gentillesse et ton amitié.

Merci à Kenza, Karima, Lamia, Brigitte, Virginie, Zaza, Claire, Jennifer, Fanny, Maelle, Jérémy, Fred, Alexandre,… pour la bonne ambiance au quotidien, et pour finir, Oussama, merci d'avoir été à mes côtés à chaque fois que j'en avais besoin.

Finalement, je tiens à remercier du plus profond de mon cœur les membres de ma famille : Mes parents aimants et mes frères protecteurs qui me témoignent leur amour tous les jours, mes belles sœurs qui ont mis au monde les créatures les plus adorables sur terre et dont le sourire me comble de bonheur tous les jours, mes cousines qui ne cessent d'être mon exemple et ma source d'inspiration, ma tata (ma confidente, personne sur terre ne me comprend comme tu le fais) et ma grand-mère (la meilleur des psy au monde).

Liste des figures

Figure 0-1 : Schéma de principe du procédé proposé pour la production continu des nanocristaux d'amidon..... 18
Figure I-1: Structure moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine (Azaquar, 2011). 23
Figure I-2 : Structure macroscopique de l'amidon (Boursier, 2005.)..... 24
Figure I-3: Evolution du rendement massique de l'hydrolyse de l'amidon en fonction de la durée de l'hydrolyse (conditions opératoires : HCl 2,2 N, 35°C, 5 % amidon de maïs cireux) d'après Angellier (2005). 30
Figure I-4 : Historique de l'optimisation de la production des SNCpar hydrolyse acide (-a-, -b- et -c- imags TEM de nanocristaux d'amidon;-d- et -e- images en microscopie SEM-FEG de nanocristaux d'amidon). 32
Figure I-5 : Comparaison des rendements de l'hydrolyse de l'amidon avec et sans prétraitement enzymatique d'après LeCorre et al. (2012b) :♦ rendement après prétraitement enzytmatique, ■ rendement de la réaction d'hydrolyse classique. a,c images AFM de nanocristaux d'amidon après hydrolyse classique, b image AFM des nanocristaux d'amidon obtenus après prétraitement enzymatique et hydrolyse acide. 34
Figure I-6 : Schéma descriptif du protocole de centrifugation différentielle développé par LeCorre et al. (2011). 36
Figure I-7 : Imagerie FEG-SEM des nanocristaux récupérés dans le perméat d'après LeCorre et al. (2011a) (de gauche à droite : nanocristaux individuels, agrégat de nanocristaux, grain d'amidon partiellement hydrolysé)..... 37
Figure I-8 : Classification des procédés de séparation membranaire à gradient de pression (Membrane Filtration Process from GEA Process Engineering). 45
Figure I-9 : Schéma de principe de la filtration tangentielle et frontale (Membrane Filtration Process from GEA Process Engineering)..... 49
Figure I-10: Théorie du film (Maurel et al., 2013a). 52
Figure I-11: Importance des phénomènes de transport selon la taille des particules ((MAUREL et al., 2013a)..... 57
Figure I-12: mécanismes de colmatage pour des membranes poreuses (a) blocage complet (b) blocage standard (c) blocage intermédiaire (d) filtration sur gâteau. 59
Figure I-13 : Déroulement de la thèse. 74
Figure II-1 : Schéma du protocole conventionnel de production des suspensions de nanocristaux d'amidon..... 78
Figure II-2 : Courbe d'étalonnage reliant la valeur de la DCO à la concentration massique en SNC (les barres d'erreur correspondent à 0,002 % pour la concentration et à 2 % pour la DCO). 80
Figure II-3 : Schéma de principe de la diffusion dynamique de la lumière (Maxit, 2008). 84
Figure II-4 : Illustration des principales composantes de la cellule de mesure du Vasco^2 (Maxit, 2008). 85
Figure II-5 : Schéma de principe du potentiel zêta ("Potentiel zêta," 2014). 91
Figure II-6 : Pilote de filtration frontale (-1- réservoir d'alimentation, -2- cellule de filtration, -3- agitateur magnétique)..... 94
Figure II-7 : Cellule de filtration frontale et membrane céramique. 94

Figure II-8 : Configuration du pilote en semi-frontal (-a- pilote de filtration :- 1- arrivée d'aire, -2- réservoir d'alimentation, -3- cellule de mesure, -4- pompe de circulation, -5- agitateur magnétique, -b- Cellule spirlab, -c- membrane plane). 95
Figure II-9 : Schéma du pilote de filtration membranaire (filtration tangentielle). 98
Figure II-10 : Méthode de filtration à échelon de pression (Espinasse, 2003). 102
Figure III-1: Photographie MEB de grains natifs d'amidon de maïs cireux. 108
Figure III-2 : Distribution granulométrique des grains natifs d'amidon de maïs cireux analysée par diffraction laser..... 108
Figure III-3 : Schéma représentatif des différentes analyses réalisées pour caractériser les suspensions d'amidon au cours de l'hydrolyse acide et après purification. 109
Figure III-4 : Imagerie FEG-SEM de grappes de nanocristaux d'amidon après 5 jours d'hydrolyse. 110
Figure III-5 : Grains d'amidon partiellement hydrolysés observés par microscopie FEG-SEM dans les suspensions purifiés après 5 jours d'hydrolyse. 110
Figure III-6 : Distribution granulométrique d'une suspension neutralisée par centrifugation et déterminée par diffraction laser. 111
Figure III-7 : Effet de la durée des ultra-sons lors de la mesure en diffraction laser sur la distribution de taille des particules en suspension. 112
Figure III-8 : Distribution de la taille des particules en suspension déterminée par DLS. 113
Figure III-9 : Effet du post-traitement par centrifugation sur la distribution de taille des particules déterminée par DLS..... 114
Figure III-10 : Effet du post-traitement sur la distribution granulométrique des particules mesurée par diffraction laser..... 114
Figure III-11 : Schéma représentatif de la méthode de suivi du rendement de l'hydrolyse et de la quantification des SNC..... 116
Figure III-12 : Evolution de la quantité de nanocristaux isolés après filtration à 1 µm en fonction de la durée d'hydrolyse. 116
Figure III-13 : Imagerie FEG-SEM de SNC après 6 h d'hydrolyse. 117
Figure III-14 : Imagerie FEG-SEM de SNC après 16 h d'hydrolyse 118
Figure III-15 : Distribution granulométrique des particules d'amidon en suspension acide à différentes durées d'hydrolyse déterminée par diffraction laser. 119
Figure III-16 : courbe de dosage conductimétrique d'une suspension de nanocristaux d'amidon par la soude à 0,01 M. 121
Figure III-17 : Spectre infra rouge de l'amidon natif et des nanocristaux d'amidon. 123
Figure III-18 : Variation du potentiel zêta des suspensions de nanocristaux d'amidon en fonction du pH à force ionique constante égale à 1 mM. 124
Figure III-19 : variation du diamètre moyen des particules en fonction du pH. 127
Figure III-20 : Variation du diamètre moyen des particules en fonction de la force ionique du milieu (6,5<pH<7,5). 127
Figure III-21 : Reproductibilité des mesures de débit lors de la filtration frontale d'une suspension de SNC à 0,01 m/m % et sous une PTM de 1 bar. 133
Figure III-22 : Reproductibilité des mesures de débit lors de la filtration tangentielle de suspension de SNC. 134
Figure III-23 : Conditions expérimentales testées en filtration frontale. 135
Figure III-24 : Evolution du flux de perméat en fonction du volume cumulé pour les suspensions à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %. 136
Figure III-25 : Evolution de la résistance totale à la filtration (R_t) au cours de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %. 137

Figure III-26 : Transmission des SNC à travers la membrane 1,4 µm pour différentes conditions opératoires. 138
Figure III-27 : Evolution du flux de perméat en fonction du volume filtré pour les suspensions à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %. 139
Figure III-28 : Evolution de la résistance totale à la filtration (R_t) au cours de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %. 140
Figure III-29 : Transmission des SNC à travers la membrane 0,8 µm pour différentes conditions opératoires. 141
Figure III-30 : Spécimens de nanocristaux d'amidon isolé dans le perméat de la membrane à 1,4 µm révélés pas microscopie FEG-SEM. 142
Figure III-31 : Spécimens de nanocristaux d'amidon isolé dans le perméat de la membrane à 0,8 µm révélés pas microscopie FEG-SEM. 142
Figure III-32 : Distribution granulométrique des SNC dans la suspension d'alimentation à 0,01 % et le perméat à différentes pressions transmembranaires pour la membrane 1,4 µm. 143
Figure III-33 : Distribution granulométrique des SNC dans la suspension d'alimentation à 0,01 % et le perméat à différentes pressions transmembranaires pour la membrane 0,8 µm. 143
Figure III-34 : Microscopie AFM d'échantillons de suspension brute de nanocristaux d'amidon (-a- at –b-) et d'échantillon de perméat (-c- et –d-) récupéré après filtration sur une membrane à 1,4 µm de taille de pores. 145
Figure III-35 : Conditions opératoires des essais de filtration sur le pilote SPIRLAB. 148
Figure III-36 : Variation de la transmission des nanocristaux d'amidon à travers la membrane M-0,8 pour différentes concentrations et pressions transmembranaires. 149
Figure III-37 : Variation de la transmission des nanocristaux d'amidon à travers la membrane M-1,4 pour différentes concentrations et pressions transmembranaires. 149
Figure III-38 : Evolution du flux de perméat en fonction du ratio de concentration volumique avec des membranes avec différents diamètres de pores (0,8 et 1,4 µm). 151
Figure III-39 : Variation du flux à l'état stationnaire avec la pression transmembranaire pour différentes concentrations de SNC lors de la filtration avec la membrane M-0,8. 152
Figure III-40 : Variation du flux à l'état stationnaire avec la pression transmembranaire pour différentes concentrations de SNC lors de la filtration avec la membrane M-1,4. 152
Figure III-41 : Variation de la résistance totale lors de la filtration d'une suspension de nanocristaux d'amidon à travers une membrane à 0,8 µm sous différentes conditions de concentrations et de pressions. 154
Figure III-42 : Variation de la résistance totale lors de la filtration d'une suspension de nanocristaux d'amidon à travers une membrane à 1,4 µm sous différentes conditions de concentrations et de pressions. 154
Figure III-43 : Comparaison des volumes de perméat expérimentaux et ceux calculer à partir des modèles de filtration à pression constante pour les deux membranes. 156
Figure III-44 : Comparaison des volumes de perméat expérimentaux et ceux calculer à partir des modèles de filtration à pression constante lors de la filtration des nanocristaux d'amidon à 2 bar avec la membrane M-1,4 µm. 157
Figure III-45 : Comparaison des volumes de perméat expérimentaux et ceux calculés à partir des modèles de filtration à pression constante lors de la filtration des nanocristaux d'amidon sur la cellule tangentielle. 160
Figure III-46 : Comparaison des volumes de perméat prédits par le modèle de filtration sur gâteau et les volumes obtenus expérimentalement avec la membrane 0,8 µm sous différentes conditions de pressions et de concentrations. 160

Figure III-47 : Comparaison des volumes de perméat prédits par le modèle de filtration sur gâteau et les volumes obtenus expérimentalement avec la membrane 1,4 µm sous différentes conditions de pression et de concentration. 161
Figure III-48 : Représentation schématique des différents essais de filtration tangentielle réalisés et leurs objectifs. 166
Figure III-49: Variation du flux de perméat au cours du temps pour les essais de reproductibilité du plan d'expérience avec une membrane à 1,4 µm de diamètre de pores (expériences 9,10, 11 et 12 du plan)..... 170
Figure III-50: Représentation des valeurs de J_{ss} mesurées expérimentalement et celle du J_{ss} prédites par le modèle (les points représentés par un carré sont les expériences réalisées au centre du domaine). 172
Figure III-51: Représentation des valeurs de Ln(T) mesurées expérimentalement et celle du Ln(T) prédites par le modèle (les points représentés par des carrés sont les expériences réalisées au centre du domaine)..... 174
Figure III-52: Digramme de contour représentant la variation du flux stationnaire (Jss) en fonction de la pression et de la vitesse aux concentrations minimale (à gauche) et maximale (à droite). 176
Figure III-53 : Digrammes de contour représentant la variation de Ln(T) en fonction de la pression et de la vitesse aux concentrations minimale (à gauche) et maximale (à droite). 177
Figure III-54: Imagerie SEM-FEG des nanocristaux d'amidon dans le perméat après filtration tangentielle (diamètre de pores de la membrane est de 1,4 µm). 180
Figure III-55 : Evolution du flux de perméat lors du fractionnement de suspensions neutres de SNC à travers deux membranes tubulaires de diamètre de pores différent (0,8 µm et 1,4 µm). 181
Figure III-56 : Transmission des SNC lors de la filtration tangentielle des suspensions neutres avec des membranes de différents diamètres de pores (0,8 et 1,4 µm) et pour différentes vitesses de circulation. 182
Figure III-57 : Filtration à pression échelonnée pour la détermination du flux critique lors de la filtration de suspension de SNC à 0,3 % sur la membrane M-1,4 et de la filtration de l'eau..... 184
Figure III-58 : Filtration à pression échelonnée pour la détermination du flux critique lors de la filtration de suspension de SNC à 0,3 % sur la membrane M-1,4..... 186
Figure III-59 : Filtration à pression échelonnée pour la détermination du flux critique lors de la filtration de suspension de SNC à 0,3 % sur la membrane M-0,8..... 187
Figure III-60 : Variation du ratio Rc/Rm en fonction du flux sous différentes conditions lors de la filtration de suspension de SNC (0,3 % m/m)..... 188
Figure III-61 : Différentes stratégies de nettoyage testées pour la régénération des membranes tubulaires céramique..... 192
Figure III-62: Variation de la perméabilité à l'eau lors de différentes stratégies de nettoyage d'une membrane céramique (1,4 µm). 193
Figure III-63 : Evolution de la perméabilité à l'eau de la membrane 1,4 µm avant et après nettoyage pour différents cycles de filtration/nettoyage. 194
Figure III-64 : Evolution de la perméabilité à l'eau de la membrane 0,8 µm avant et après nettoyage pour différents cycles de filtration/nettoyage. 195
Figure III-65 : Vues de surface d'une membrane céramique (1,4 µm) : -A- et –B- membrane neuve, -C- et –D- membrane nettoyée chimiquement..... 196
Figure III-66 : Variation de la perméabilité à l'eau avant et après nettoyage chimique avec la nouvelle procédure de lavage sans pression pour une membrane à 1,4 µm de diamètre de pores..... 197
Figure III-67 : Comparaison du flux de perméat lors de filtration d'hydrolysat d'amidon dilué (pH=1) et de suspension neutre de SNC à 1 et 3 bar..... 198

Figure III-68 : Effet de la vitesse de circulation sur le flux de perméat lors de filtration d'hydrolysat d'amidon dilué (pH=1) à 2 et à 5 m/s. 200
Figure III-69 : Effet de la concentration sur le flux de de filtration d'hydrolysat d'amidon dilué (pH=1) à 0,05 et à 0,1 %. 200
Figure III-70 : Images MEB de nanocristaux d'amidon isolé dans l'hydrolysat d'amidon par filtration tangentielle. 201
Figure III-71 : Image AFM des SNC récupérés dans le perméat après filtration tangentielle. 204
Figure III-72: Différent modes d'opération d'une procédure de diafiltration : Dilution séquentielle (à gauche) et réduction de volume (à droite). 207
Figure III-73 : Evolution du flux de perméat au cours de la purification d'un hydrolysat d'amidon dilué sur membrane UF à deux vitesses de circulation. 209
Figure III-74 : Evolution du flux de perméat au cours de la purification d'un hydrolysat d'amidon dilué sur membrane MF à deux vitesses de circulation. 210
Figure III-75 : Variation de DCO du perméat lors de la purification des hydrolysats d'amidons pour différentes membranes et conditions opératoires. 211
Figure III-76 : Variation de la concentration en glucose déterminée par HPLC dans le perméat lors de la purification des hydrolysats d'amidon pour différentes membranes. 212
Figure III-77 : Distribution de taille des particules avant et après purification sous différentes conditions. 213

Liste des tableaux

Tableau I-1: Caractéristiques principales des amidons et fécules (Adapté de Boursier, 2005)..... 25
Tableau I-2 : Principales méthodes de production des nanoparticules d'amidon (Liste non exhaustive). 27
Tableau I-3: Matériaux membranaires (Adapté de (Desclaux and Remigy, 2013))..... 48
Tableau I-4: Modèle de colmatage à pression constante. 60
Tableau II-1: Caractéristiques et composition du maïs cireux (Déborah LeCorre et al., 2011b). 77
Tableau II-2 : Reproductibilité des mesures de taille des particules dans une suspension de SNC par DLS. 86
Tableau II-3 : Effet du temps d'acquisition sur les valeurs du diamètre moyen des particules mesurées par DLS. 87
Tableau II-4 : Effet de la concentration de la suspension sur la mesure du diamètre moyen des particules mesurée par DLS. 88
Tableau II-5 : Caractéristiques des membranes céramiques planes. 95
Tableau II-6 : Caractéristiques du module de filtration tubulaire (INSIDE Céram, TAMI). 99
Tableau II-7 : Différents conditions de lavage. 103
Tableau III-1: Concentration des acides forts et faibles. 122
Tableau III-2 : Valeurs de la perméabilité à l'eau de robinet filtrée à 0,2 µm des membranes céramique 0,8 µm et 1,4 µm (exprimée en L h^{-1} m^{-2} bar^{-1})..... 132
Tableau III-3 : Valeurs de la constante du modèle et des erreurs moyennes sous différentes conditions expérimentales..... 158
Tableau III-4: Plan d'expérience composite centré dans un cube et résultats expérimentaux pour l'optimisation des conditions de la filtration des suspensions neutres de SNC : essais réalisés sur membrane tubulaire à 1,4 µm. 169
Tableau III-5 : Tableau d'analyse de la variance pour tester la validité du modèle linéaire postulé pour le flux stationnaire (Jss)..... 172
Tableau III-6: Analyse de la variance pour la validation du modèle postulé reliant Ln(T) aux facteurs étudiés..... 174
Tableau III-7: Validation des modèles postulés pour la prévision de la transmission et du flux à l'état stationnaire lors de la filtration tangentielle de suspensions de SNC neutres (M-1,4)..... 175
Tableau III-8: Diamètres moyens (mesurée par DLS) des nanocristaux dans l'alimentation et le perméat pour différentes conditions de filtration sur membrane tubulaire céramique. 179
Tableau III-9 : Durées totales des opérations de diafiltration sous différentes conditions..... 211
Tableau III-10 : Tableau d'analyse de la variance 230

Introduction générale

Notre société moderne ne cesse de faire appel à de nouveaux matériaux avec des exigences de performance (propriétés d'usage, fonctionnalités, …) de plus en plus élevées. La conception (intégrant la fin de vie) et la production de ces matériaux doivent se faire dans le respect de l'environnement et doivent intégrer le fait que les ressources en énergie fossiles sont de moins en moins disponibles. Ainsi, l'élaboration de matériaux à partir de matières premières renouvelables et biodégradables suscite un intérêt croissant, et c'est dans ce cadre que l'amidon constitue un candidat intéressant.

L'amidon est une ressource naturelle, disponible, abondante, peu coûteuse et renouvelable. Il est produit par différentes plantes et constitue leur réserve d'énergie. Il se trouve dans les graines, les racines, les tubercules du maïs, du blé, de pomme de terre, du tapioca, du manioc…. En 2011, La production mondiale d'amidon avoisine les 72 millions de tonnes (Halley and Averous, 2014). L'amidon est largement utilisé industriellement pour des applications alimentaires et non alimentaires : 50 % de l'amidon produit industriellement sont destinés à la consommation humaine. Sous la forme d'empois d'amidon, il est employé comme épaississant, gélifiant ou liant. Après hydrolyse (acide ou enzymatique), l'amidon produit une matière sucrante largement utilisée, le sirop de glucose. Diverses applications non alimentaires impliquent également l'utilisation de l'amidon ou de ses dérivés : il est utilisé comme additif dans les industries de la cartonnerie, papetières, textiles et pharmaceutiques

pour ne citer que quelques exemples ; dans le domaine des matériaux, l'amidon est utilisé pour produire des matériaux biodégradables tels que les bioplastiques.

Les nanocristaux d'amidon (Starch NanoCrystals, SNC) sont des produits dérivés de l'amidon obtenus par hydrolyse acide. Dans un granule d'amidon, les deux polymères constitutifs de l'amidon, l'amylose et l'amylopectine, s'arrangent en une structure concentrique formée par des anneaux cristallins et d'autres amorphes. L'hydrolyse acide permet de dissoudre les zones amorphes pour libérer des fragments cristallins de dimensions nanométriques ayant une morphologie plaquettaire. Ainsi, en plus de leur caractère biosourcé et biodégradable, ces caractéristiques font des nanocristaux d'amidon des candidats intéressants pour de nombreuses applications. Les nanocristaux d'amidon ont été utilisés comme charge de renfort en association à des matrices polymères pour la formulation de nanocomposites. L'ajout des SNC dans ce cadre aboutit à une amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites dans la majorité des cas étudiés (Dufresne, 2014). La morphologie plaquettaire des SNC permet potentiellement d'améliorer les propriétés barrières des composites en limitant la perméabilité de la vapeur d'eau et des résultats encourageant ont été obtenus dans ce domaine (Dufresne, 2014). Les SNC présentent aussi des applications potentielles dans le domaine pharmaceutique où des systèmes de relargage contrôlé de principe actif faisant intervenir des SNC ont été élaborés et étudiés (Lin et al., 2011b).

Toutefois, à ce jour, le développement à large échelle de produits incorporant des nanocristaux d'amidon reste très limité de par une faible production réalisée pour l'instant à l'échelle laboratoire. Pourtant, la recherche et le développement dans ce domaine a beaucoup progressé durant la dernière décennie. Avec les travaux d'Angellier (2005) et de LeCorre et al. (2011) notamment, des avancées considérables ont été réalisées. Le premier travail de recherche (Angellier et al., 2004a) s'est intéressé à l'optimisation des conditions de l'hydrolyse et a conduit à une réduction importante de la durée du traitement acide de 40 jours à 5 jours sous des conditions spécifiques de concentration d'acide, d'amidon et de température. Dans ces conditions, le rendement de production est de 15 %. Le deuxième travail s'est focalisé sur l'explication de la différence observée entre le rendement obtenu et le rendement théorique attendu (qui est de 40 % en considérant la cristallinité relative de l'amidon étudié) et diverses explications ont été proposées. Un processus d'hydrolyse progressive permettant de libérer les nanocristaux au fur et à mesure de l'hydrolyse des zones amorphes est la principale raison permettant d'expliquer les faibles rendements observés

(LeCorre et al., 2011) . En effet, à cause de la longue durée du traitement dans ce processus, les premiers nanocristaux libérés s'hydrolysent rapidement en unités glucose. Ainsi le mélange réactionnel à la fin de l'hydrolyse se compose de grains d'amidon partiellement hydrolysés, de nanocristaux et de sucres solubles dans un milieu acide sulfurique. Les solutions technologiques exploitées qui permettraient d'augmenter le rendement d'une telle réaction s'appuient soit sur le prétraitement de l'amidon pour accélérer la cinétique de l'hydrolyse, soit la récupération des nanocristaux aussitôt qu'ils apparaissent pour prévenir leur hydrolyse ultime en glucose. Cette deuxième stratégie peut être mise en œuvre avec le couplage à l'hydrolyse d'un procédé de fractionnement par filtration membranaire.

Les opérations de filtration sur membrane sont des opérations courantes dans l'industrie de l'amidon. Durant le processus de production et de transformation de l'amidon, on fait généralement appel à des opérations de micro ou d'ultrafiltration pour la purification de l'amidon, la clarification de sirop de glucose ou encore pour le traitement des effluents des procédés de transformation. Les membranes permettent de fractionner des suspensions composées de particules ou de molécules sur la base de leur taille sans changement d'état physique de la suspension, contrairement à d'autres procédés de séparation. Ainsi, la fraction présentant un intérêt peut être récupérée dans le perméat ou dans le retentât. Les procédés de filtration membranaire sont considérés comme des procédés verts puisqu'en comparaison à d'autres, ils sont moins énergivores de par leur fonctionnement à température ambiante principalement.

Pour augmenter le rendement de la réaction de l'hydrolyse acide de l'amidon pour la production de nanocristaux d'amidon, la conception d'un procédé de production continu couplant le réacteur d'hydrolyse à une opération de fractionnement sur membrane de microfiltration peut donc apparaître comme une solution intéressante. En effet, les nanocristaux apparaissant progressivement avec l'avancée de l'hydrolyse peuvent être séparés du milieu réactionnel en passant à travers une membrane de taille de pores donnée alors que les grains d'amidon partiellement hydrolysés sont recyclés pour continuer à subir l'hydrolyse (Figure 0-1). Le perméat contenant les nanocristaux d'amidon peut être a fortiori purifié afin d'éliminer les molécules de sucre soluble et d'augmenter le pH de la suspension finale des nanocristaux. Cette étape de purification peut être mise en œuvre à travers un procédé de diafiltration continue en utilisant des membranes d'ultrafiltration.

Une étude préliminaire (LeCorre et al., 2011a) réalisée avec un pilote de filtration comprenant des membranes de microfiltration en céramique, a abouti à des résultats encourageant puisque des nanocristaux ont été identifiés dans le perméat après filtration d'une suspension neutralisée de nanocristaux d'amidon. Toutefois, divers aspects du procédé de filtration n'ont pas été abordés lors de cette étude, essentiellement la problématique de colmatage des membranes et l'effet des paramètres opératoires sur ce dernier ainsi que les aspects économiques liés aux quantités de SNC récupérés.

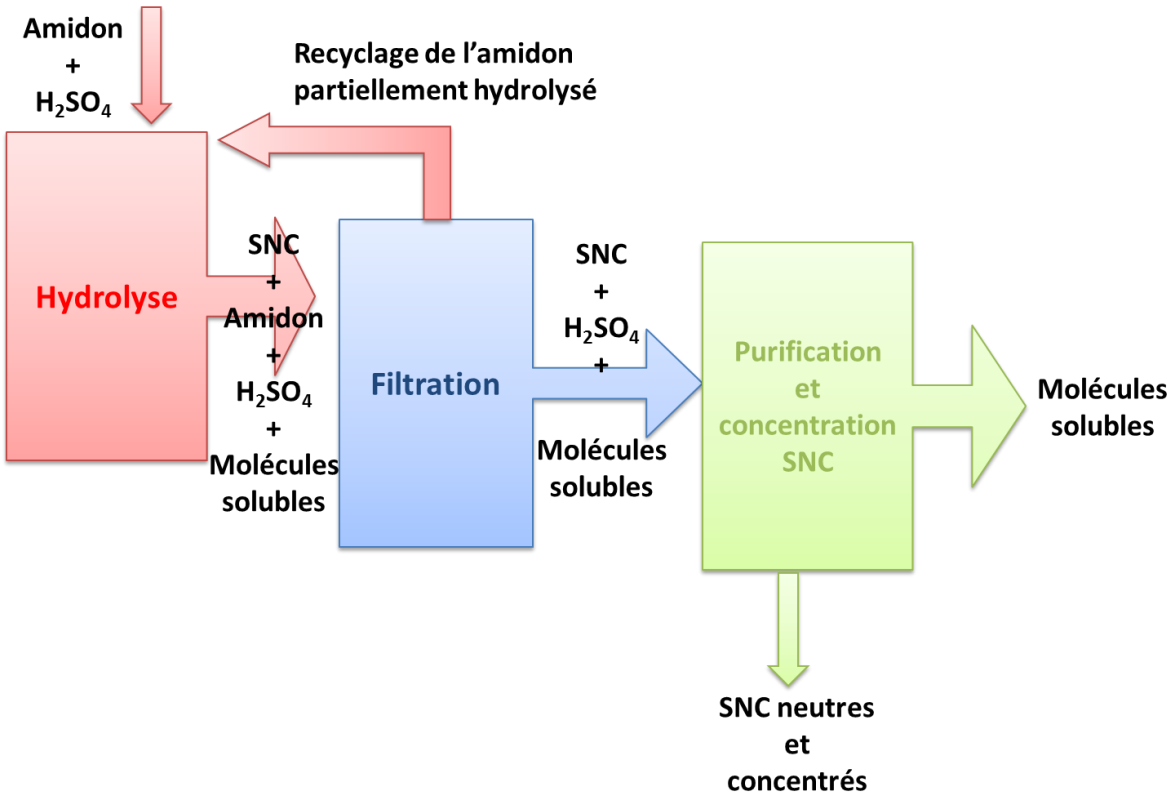


Figure 0-1 : Schéma de principe du procédé proposé pour la production continu des nanocristaux d'amidon.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail de thèse qui se propose de lever les verrous relatifs à une production à échelle industrielle des nanocristaux d'amidon en étudiant l'efficacité du procédé de filtration sous plusieurs aspects. Les principaux objectifs de ce travail sont ainsi:

- d'affiner la caractérisation des suspensions de nanocristaux d'amidon sur les aspects importants pour le procédé de filtration, notamment la taille des particules et leur charge afin de pouvoir choisir les membranes permettant une séparation efficace.

- de déterminer la quantité de nanocristaux traversant la membrane ainsi que leurs caractéristiques en termes de taille et de morphologie.
- d'étudier l'effet des paramètres opératoires de la filtration sur la transmission des nanocristaux.
- d'évaluer le colmatage des membranes en étudiant l'effet des paramètres opératoires sur ce dernier et de réfléchir sur les moyens de le minimiser.

Cette étude s'est déroulée d'une manière séquentielle en faisant appel à des pilotes à différentes échelles pour pouvoir répondre aux différents objectifs de l'étude. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la matière filtrée : nous avons étudié l'évolution de la taille et de la quantité des nanocristaux au cours de l'hydrolyse et du procédé de neutralisation conventionnel par centrifugations successives[1]. Ensuite, sur un pilote de filtration à faible volume et opérant sous pression constante, nous avons étudié la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon dans des conditions simplifiées impliquant une neutralisation et une préfiltration afin de mettre au point les protocoles de caractérisation des nanocristaux dans le perméat et d'étudier les mécanismes de colmatage[2]. Finalement, après conception et réalisation du pilote de filtration tangentielle, nous avons cherché à optimiser les conditions de filtration des suspensions de SNC neutres afin de maximiser la transmission des nanocristaux et de réduire le colmatage des membranes. Ainsi, nous avons étudié le fractionnement des hydrolysats d'amidon afin de récupérer directement les nanocristaux d'amidon comme nous l'avons imaginé dans le procédé de production continu.

Par ailleurs, ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Rhéologie et Procédés (UMR 5520, UJF, Grenoble-INP, CNRS) où une étude plus spécifique aborde la problématique du colmatage. L'ultrafiltration de suspension de nanocristaux d'amidon a été examinée d'un point de vue microscopique à travers l'étude de la structuration de la couche de polarisation de concentration et du colmatage lors de la filtration par diffraction de rayon X aux petits angles (SAXS). Ce projet propose également l'intensification du procédé de

[1] Cette partie a fait l'objet d'une publication dans Starch : Romdhane, A., Aurousseau, M., Guillet, A., Mauret, E., 2015. Effect of pH and ionic strength on the electrical charge and particle size distribution of starch nanocrystal suspensions. Starch - Stärke 67, 319–327. doi:10.1002/star.201400181

[2] Cette partie a fait l'objet d'une publication dans The Canadian Journal of chemical Engineering : Romdhane, A., Aurousseau, M., Guillet, A., Mauret, E., 2015b. Cross flow microfiltration of starch nanocrystal suspensions. Can. J. Chem. Eng. 93, 412–418. doi:10.1002/cjce.22092

filtration par l'application d'ultra-sons directement à la surface de la membrane[3] *afin de réduire la polarisation de concentration et d'augmenter le flux du perméat.*

Ce manuscrit est divisé en trois grandes parties. La première partie est une revue bibliographique dans laquelle nous présentons aussi bien des éléments concernant la production, la caractérisation et les applications des nanocristaux d'amidon que des aspects théoriques concernant la microfiltration tangentielle. Dans la deuxième partie, nous rassemblons une description de tout le matériel et les méthodes expérimentales auxquels nous avons eu recours lors de cette étude. La troisième partie présente, quant à elle, les principaux résultats obtenus. Elle est divisée en trois sous-parties. La caractérisation des suspensions de nanocristaux est présentée dans la première. La deuxième partie est consacrée à l'étude du fractionnement des suspensions neutres de SNC sur membranes de microfiltration céramique planes et à la modélisation du colmatage grâce aux mécanismes de colmatage à pression constante. Finalement, la troisième partie est consacrée aux essais de filtration en mode tangentiel sur membranes céramiques tubulaires avec des suspensions de nanocristaux d'amidon neutres et des hydrolysats acides.

[3] Cette collaboration a aboutie à une publication dans Carbohydrate polymers : Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions: characterization at multi-scales, Jin et al., Carbohydrate Polymers (2015), pp. 66-76

Chapitre I : Revue bibliographique

Ce premier chapitre dresse, dans une première partie, l'état de l'art sur la production des nanocristaux d'amidon, leur caractérisation et leurs applications potentielles. La deuxième partie est consacrée aux aspects théoriques de la filtration membranaire, ainsi qu'à la présentation des différents paramètres opératoires influençant la productivité et la sélectivité des membranes.

I. Les nanocristaux d'amidon : production et caractérisation

I.1 Structure de l'amidon

L'amidon est une ressource naturelle abondante. Il constitue une substance de réserve pour de nombreuses espèces végétales (céréales, tubercules et légumineuses). Après extraction, il se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide dont la taille des grains varie entre 2 et 100 µm (Halley and Averous, 2014). La composition de l'amidon a été déterminée en analysant les produits de dégradation de l'hydrolyse acide totale. L'amidon est un polysaccharide formé d'un seul monomère, le glucose (α-D-glucopyranose). Les unités glycose se polymérisent principalement en deux homopolymères qui constituent majoritairement l'amidon (Figure I-1) :

- L'amylose résulte d'un enchainement linéaire où les unités glucose sont liées les unes aux autres par des liaisons de type éther (C-O-C) en position α(1-4).
- L'amylopectine est en revanche formée d'une association d'unités glucose liées entre elles par des liaisons α(1-4) formant des chaînes linéaires et d'unités glucose liées entre elles par des liaisons α(1-6) à l'origine de ramifications.

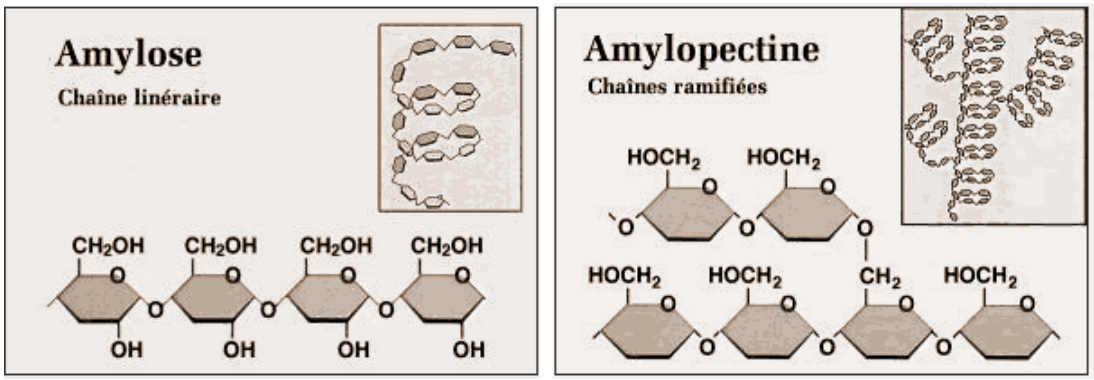


Figure I-1: Structure moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine (Azaquar, 2011).

L'amidon est un solide semi-cristallin. Sa cristallinité (déterminée par diffraction X) dépend de son origine botanique et elle varie entre 15 et 45 %. L'analyse microscopique de l'amidon a montré qu'il présente une structure rappelant celle de l'oignon avec une croissance concentrique d'anneaux amorphes et d'anneaux semi-cristallins. Le modèle le plus vraisemblable (Figure I-2) représente la structure de ces lamelles comme des blocs

nanométriques (20-50 nm) organisés en succession de lamelles cristallines et amorphes formées par les chaînes d'amylose et d'amylopectine (Boursier, 2005).

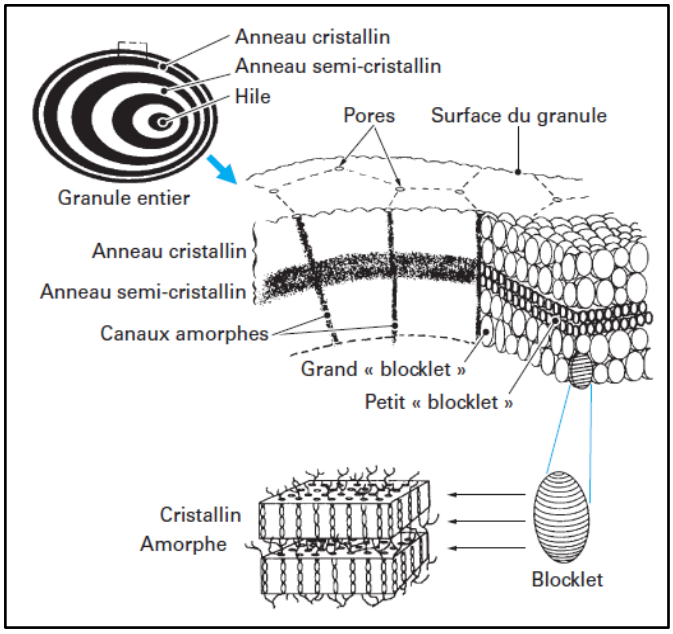


Figure I-2 : Structure macroscopique de l'amidon (Boursier, 2005).

Selon l'origine botanique, les amidons diffèrent en taille de grain, en forme et en teneur en amylose et en amylopectine (Boursier, 2005) (Tableau I-1). Selon l'allure du diagramme de diffraction X, ils peuvent être classés en trois familles : les amidons dits de type A, B ou C.

- Le type A est caractéristique des amidons de céréales avec des teneurs en amylose inférieures à 40 %.
- Le type B est caractéristique de l'amidon de pomme de terre ainsi que des amidons riches en amylose.
- Le type C est caractéristique de l'amidon de certains légumineuses.

Pour les formes A et B, l'amylopectine s'organise en double hélice de six unités glucose par tour. Le nombre de molécules d'eau emprisonnées lors de l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline constitue la différence entre le type A (4 molécules d'eau) et le type B (36 molécules d'eau) (Paul Malumba et al., 2011). Ces différences ont une incidence sur la possibilité d'obtention des nanocristaux d'amidon par hydrolyse acide ainsi que sur leur taille. Ce point sera discuté ultérieurement dans le paragraphe I.3.2.

Tableau I-1: Caractéristiques principales des amidons et fécules (Adapté de Boursier, 2005).

Origine Botanique	Forme	Diamètres (µm)	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Type
Blé	Lenticulaire, rond	2 à 38	24 à 26	76 à 74	A
Maïs	Angulaire, polyédrique	5 à 25	24 à 28	76 à 72	A
Maïs cireux	Angulaire, polyédrique	5 à 25	<1	>99	A
Amylomaïs	Sphérique déformé	4 à 22	70	30	B
Riz	Polyédrique	3 à 8	17	73	A
Pomme de terre	Ellipsoïde	15 à 100	23	77	B
Pois	Réniforme	5 à 10	35	65	A

I.2 De l'amidon aux nanoparticules d'amidon

Réduire la taille d'un grain d'amidon de sa dimension micrométrique à des tailles submicroniques ou nanométriques peut se faire en employant des procédés chimiques, enzymatiques ou mécaniques. Le Tableau I-2 résume les principaux travaux décrivant une méthode de production de particules d'amidon de taille nanométrique à partir d'amidon de maïs ou de maïs cireux. Selon le traitement appliqué, les nanoparticules obtenues sont de nature cristalline ou non et il en découle différentes appellations. La méthode la plus répandue dans la littérature est l'hydrolyse acide des grains d'amidon. Cette méthode a été inspirée de la méthode de production des wiskers de cellulose et permet d'obtenir des particules de taille nanométrique à caractère cristallin communément appelées nanocristaux d'amidon (Starch Nano-Crystals, SNC). L'étude du mécanisme de l'hydrolyse, de la structure de l'amidon et de

la cinétique de la réaction a permis durant la dernière décennie d'améliorer la procédure de production par hydrolyse. Ceci sera repris plus en détail dans le paragraphe I.3.

Tableau I-2 : Principales méthodes de production des nanoparticules d'amidon (Liste non exhaustive).

Origine botanique	Type de traitement	Caractéristiques des nanoparticules			Référence
		Taille	Cristallinité	Rendement	
Maïs cireux	Coupure enzymatique des chaînes + recristallisation	60-120 nm	Oui	85%	(Sun et al., 2014b)
Maïs cireux	Oxydation (NaClO ou Tempo) + ultra-sons	30-60 nm	Non	---	(Sun et al., 2014a)
Maïs cireux	Traitement aux ultra-sons pendant l'hydrolyse acide	70-100 nm	Oui	5%	(Kim et al., 2013a)
Maïs cireux	Hydrolyse acide à froid + traitement aux ultra-sons	50-90 nm	Oui	78%	(Kim et al., 2013b)
Maïs cireux	Traitement aux ultra-sons à froid	80-30 nm	Non	100%	(Bel Haaj et *al.*, 2013)
Riz	Traitement enzymatique + ultra-sons	500 nm	Oui	5-6%	(Kim et al., 2008)
Amylo-maïs	Complexation n-butanol + amylase	10-20 nm		1%	(Kim and Lim, 2009)
Maïs	Précipitation dans l'acétone	50-100 nm	Non	---	(Tan et al., 2009)
Maïs	Précipitation à l'éthanol de l'amidon cuit	50-300 nm	Non	---	(Ma et al., 2008)
Maïs	Traitement mécanique-microfluidizer	10-20 nm	Oui	100%	(Liu et al., 2009)
Maïs	Hydrolyse acide chlorhydrique		Oui		(Putaux et al., 2003)
Maïs cireux	Hydrolyse acide sulfurique	20-50 nm	Oui	15 %	(Angellier et al., 2004a)
Maïs cireux	Prétraitement enzymatique + hydrolyse acide sulfurique	20-50 nm	oui	15%	(LeCorre et al., 2012b)

Néanmoins, et compte tenu de l'intérêt des nanoparticules d'amidon et des applications potentielles, de nouvelles voies de production ont été rapportées récemment dans la littérature. Dans une publication récente, Sun et al. (2014b) décrivent une nouvelle méthode pour la production de nanoparticules d'amidon à faible impact environnemental parce qu'elle ne fait pas appel à une utilisation excessive de produits chimiques comme l'hydrolyse en milieu acide sulfurique. La méthode se base sur un traitement enzymatique par une pullulanase de l'amidon préalablement cuit. Ce traitement d'une durée de 8h, est suivi d'une étape de recristallisation à basse température (4°C, 8h) et d'une lyophilisation de la suspension obtenue. Il permet d'obtenir des nanoparticules de taille inférieure à 100 nm, ayant une cristallinité de 51 %, avec un rendement de 85 %. Le traitement enzymatique a été aussi décrit par Kim et al. (2008) pour la production de nanoparticules d'amidon de riz de 500 nm de taille après 3h d'hydrolyse suivi d'une précipitation et une dispersion par ultra-sons dans l'éthanol.

La nanoprécipitation de l'amidon pré-gélatinisé dans un fluide non solvant est aussi une alternative pour la production de nanoparticules d'amidon. Ma et al. (2008) obtiennent des nanoparticules de 50 nm par précipitation dans l'éthanol. Tan et al. (2009) fabriquent des nanosphères monodisperses en ajoutant de l'eau à une suspension d'acétate d'amidon dans l'acétone. Le traitement d'un complexe d'amidon et de n-butanol par une α-amylase a permis l'obtention de cristallites d'amidon de 20 nm selon Kim and Lim (2009).

Les traitements mécaniques ou physiques de type « microfluidizer » ou ultra-sons permettent de réduire la taille des granules d'amidon. Liu et al. (2009) ont obtenu des nanoparticules d'amidon (10-20 nm) grâce à un traitement avec un homogénéiseur à haute pression. Bel Haaj et al. (2013) ont réussi à obtenir des nanoparticules d'amidon avec des tailles inférieures à 100 nm en appliquant des ultra-sons à une suspension d'amidon à température contrôlée (8°C) pendant 75 min. Ces traitements aboutissent généralement à des rendements de 100 % mais détruisent complètement la structure cristalline de l'amidon et les nanoparticules obtenues apparaissent comme complètement amorphes.

Toutefois, la majorité des publications relatant l'utilisation de nanoparticules d'amidon pour des applications dans le domaine des matériaux composites ou dans d'autres domaines se base sur des nanocristaux d'amidon produits par hydrolyse acide d'où l'abondance des travaux ayant pour objectifs soit la compréhension, soit l'amélioration de cette méthode pour aboutir à une échelle de production industrielle. Dans le paragraphe qui suit, nous nous

intéresserons donc plus en détail à l'hydrolyse acide de l'amidon comme moyen de production des nanocristaux d'amidon.

I.3 Production et propriétés des nanocristaux d'amidon

I.3.1 Historique

Nageli (1874) et Lintner (1886) sont les premiers chercheurs à avoir découvert qu'il subsiste, après hydrolyse en milieu acide de l'amidon de pomme de terre, un résidu hautement cristallin. Ils nommèrent ce résidu respectivement « Nageli amylodextrin » et « Lintnerized starch » (Le Corre et al., 2010). En 1996, Dufresne et al. donnent le nom d'amidon microcristallin au résidu obtenu après hydrolyse en milieu acide chlorhydrique 2,2 N pendant 15 jours. Ils supposent que ce résidu est formé par des agglomérats de particules de quelques nanomètres de diamètre. La morphologie du résidu cristallin a été révélée par Putaux et al. (2003) à travers des observations en microscopie électronique à transmission (MET) d'un résidu d'amidon de maïs cireux obtenu après six semaines d'hydrolyse en milieu acide chlorhydrique 2,2 N. Ils ont montré qu'il était constitué de blocs parallélépipédiques de 20 à 40 nm de longueur et de 15 à 30 nm de largeur. La comparaison de ces observations avec le modèle établi pour la structure des grains d'amidon a permis de conclure que les structures observées correspondaient aux fragments de lamelles cristallines formées par les doubles hélices d'amylopectine. Grâce à cette cristallinité, le terme nanocristaux d'amidon (SNC pour Starch Nano-Crystals) a été attribué au résidu obtenu après hydrolyse acide de l'amidon.

I.3.2 Optimisation des conditions de l'hydrolyse

Depuis ces travaux sur l'identification de la morphologie des SNC, l'intérêt s'est porté sur la compréhension de la cinétique d'hydrolyse et sur les paramètres influençant le rendement et les propriétés des suspensions finales. L'étude de la cinétique d'hydrolyse (suivi en fonction du temps de la masse de l'amidon restant en suspension par rapport à la masse initiale) a mis en évidence une cinétique en trois étapes (Figure I-3) : une première étape rapide (les 4 premiers jours) et qui correspondant à l'hydrolyse des liaisons glycosidiques les plus accessibles, typiquement les liaisons α (1,6) formant les zones amorphes du grain d'amidon. A ce stade, les premières plaquettes cristallines sont observées dans la suspension (Angellier, 2005). La deuxième phase (entre 5 et15 jours) se caractérise par une décroissance

plus lente du rendement, on pense que cette phase correspond à l'hydrolyse des liaisons α (1,6) dans les plaquettes cristallines. La troisième phase, caractérisée par une décroissance plus lente du rendement, correspond à l'hydrolyse des liaisons α (1,6) résiduaires et des liaisons α (1,4) contenues dans les plaquettes cristallines libérant ainsi de plus en plus de nanocristaux.

Néanmoins, il semblerait que l'hydrolyse des zones cristallines et des zones amorphes se fasse en parallèle mais à des vitesses différentes puisque les zones cristallines sont plus difficilement hydrolysées (Putaux et al., 2003), ce qui explique l'allure de la courbe d'hydrolyse.

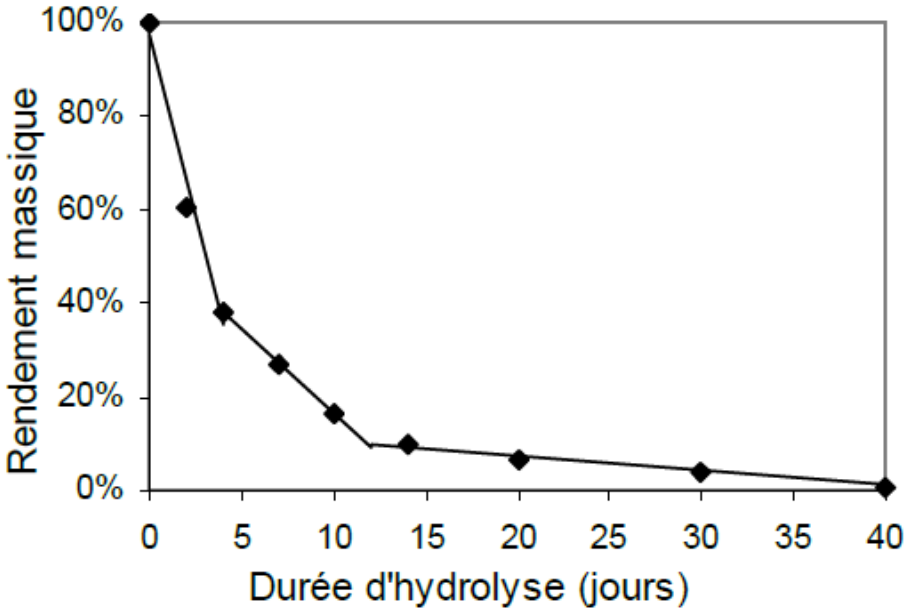


Figure I-3: Evolution du rendement massique de l'hydrolyse de l'amidon en fonction de la durée de l'hydrolyse (conditions opératoires : HCl 2,2 N, 35°C, 5 % amidon de maïs cireux) d'après Angellier (2005).

Suite à ces observations, les auteurs concluent que la production des nanocristaux d'amidon (du point de vue rendement total de la réaction et propriétés des nanocristaux obtenus) est influencée aussi bien par le type d'amidon que par les conditions de l'hydrolyse. Différentes recherches ont été conduites pour déterminer les paramètres qui permettent d'obtenir une quantité maximale de SNC dans un temps de production raisonnable.

Jayakody and Hoover (2002), Kim et al. (2012) et LeCorre et al. (2012a) se sont intéressés à l'étude de l'influence de l'origine botanique de l'amidon sur la production des SNC et s'accordent pour dire qu'il est possible de produire ces nanostructures cristallines à partir de

n'importe quel type d'amidon. Toutefois, le rendement et les caractéristiques morphologiques des SNC varient d'une espèce à l'autre. En effet, Jayakody et Hoover (2002) montrent que la première étape de l'hydrolyse est influencée par la taille des granules d'amidon, leur porosité et la teneur en amylose et que la deuxième étape est plutôt influencée par la teneur en amylopectine et sa distribution entre les zones amorphes et cristallines. En étudiant le rendement de l'hydrolyse de différents types d'amidon, ils montrent que l'hydrolyse de l'amidon de maïs cireux est plus facile que celle de l'amidon de riz, de maïs et des amidons riches en amylose.

Outre l'origine botanique de l'amidon, les conditions de l'hydrolyse, à savoir la nature de l'acide, sa concentration, la durée de l'hydrolyse et la température ont aussi une grande influence. La concentration en acide et la température de la réaction agissent directement sur l'intégrité du grain d'amidon puisqu'une augmentation excessive de l'un ou l'autre entraîne la gélatinisation du grain d'amidon. Le type d'acide, la durée de l'hydrolyse, l'agitation et la concentration en amidon sont d'autres paramètres qui ont fait l'objet d'études quant à leur influence sur l'hydrolyse (Angellier et al., 2004).

Les premiers travaux sur les nanocristaux de Nageli (1874) et Lintner (1886) rapportaient des durées d'hydrolyse entre 30 et 40 jours pour l'obtention des SNC. Depuis, des tentatives ont été réalisées pour raccourcir cette durée et ainsi promouvoir l'utilisation industrielle des SNC (Figure I-4). Dans leurs travaux, Dufresne et al. (1996) ont proposé un protocole d'hydrolyse en 15 jours en utilisant de l'acide chlorhydrique à 2,2 N et une concentration massique d'amidon égale à 5 %. Dans le même objectif, Angellier et al. (2004) se sont intéressés à l'optimisation des conditions d'hydrolyse en milieu acide sulfurique, après avoir mené des études préliminaires montrant que l'utilisation de cet acide conduisait à des suspensions plus stables. En appliquant la méthodologie des plans d'expériences (un plan à surface de réponse), ces auteurs ont étudié l'effet de plusieurs paramètres sur le rendement et la taille des SNC produits : la concentration en acide (entre 2,2 et 3,4 M), la fraction massique en amidon (5 et 15 %), la durée de l'hydrolyse (1 et 9 jours), la présence ou non d'agitation et la température (35 et 40°C).

L'étude a montré que la concentration de l'amidon et l'intensité d'agitation n'ont pas d'effet notable sur le rendement final. En revanche, la concentration de l'acide, la durée de l'hydrolyse et la température sont des paramètres clés. L'objectif étant d'obtenir le plus de SNC possible dans le temps d'hydrolyse le plus court et avec des tailles petites, deux conditions optimales ont été identifiées. La condition retenue comme protocole optimisé pour

la préparation des SNC consiste en une hydrolyse en milieu acide sulfurique (3,16 M) de l'amidon à une concentration massique égale à 14,7 % pendant 5 jours à 40°C.

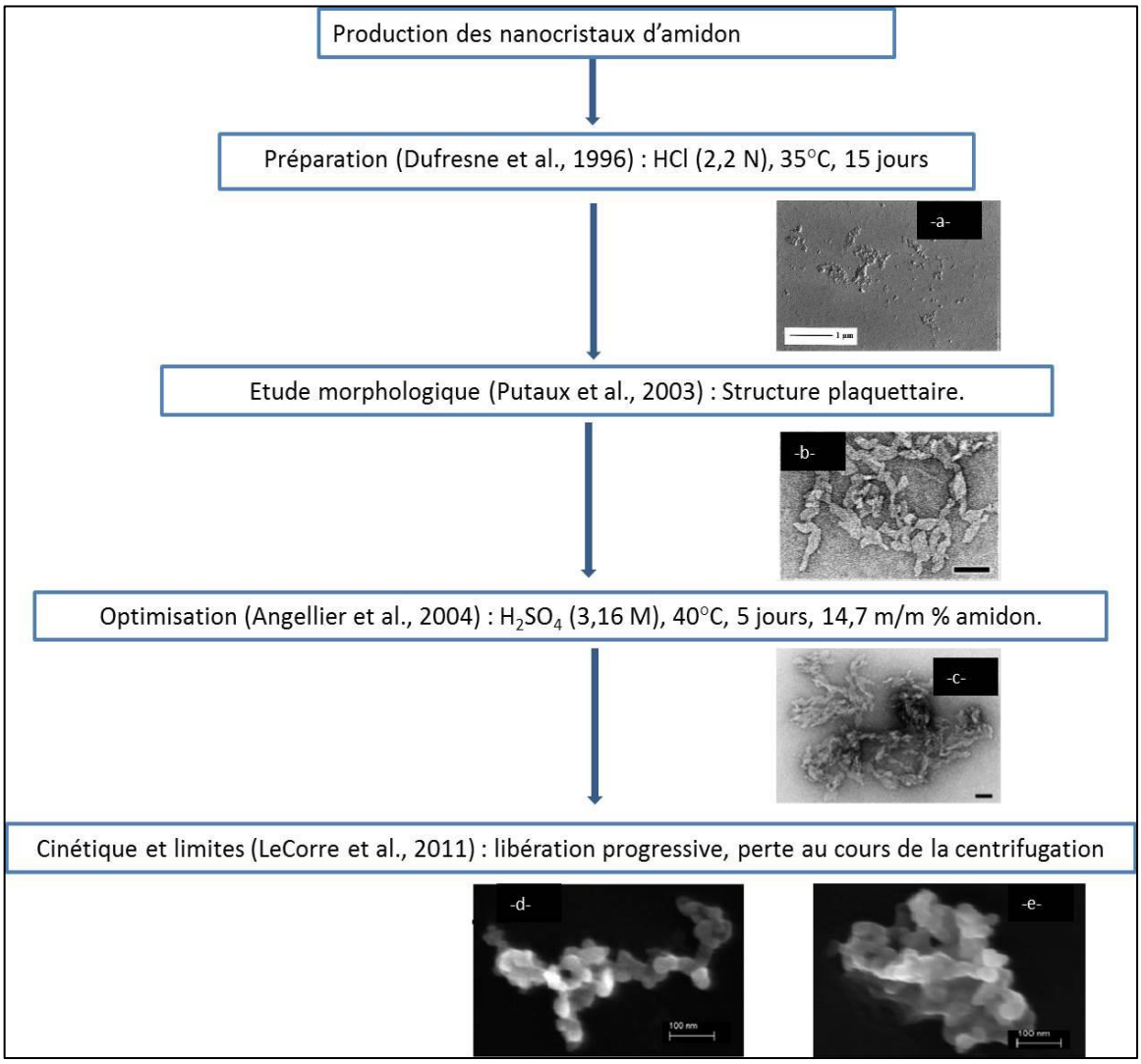


Figure I-4 : Historique de l'optimisation de la production des SNCpar hydrolyse acide (-a-, -b- et -c- imags TEM de nanocristaux d'amidon;-d- et -e- images en microscopie SEM-FEG de nanocristaux d'amidon).

I.3.3 Limites du procédé de production et essais d'amélioration

Dans les conditions d'hydrolyse optimisées par Angellier et al. (2004), les nanocristaux sont obtenus avec un rendement de 15,7 %. En admettant que les structures obtenues représentent la partie cristalline de l'amidon, qui dans le cas de l'amidon de maïs cireux a été estimée à 40 %, les rendements observés restent assez faibles.

Des travaux récents entrepris par LeCorre et al. (2011) permettent d'apporter des éléments de réponse à ces faibles rendements. Tout d'abord, grâce à des observations microscopiques de suspensions récupérées à différentes durées d'hydrolyse (Figure I-4-d-), les auteurs ont identifié la présence de nanocristaux après seulement 24 h d'hydrolyse. Ces observations remettent en question le mécanisme par lequel les SNC sont produits : le processus d'érosion libérant les cristallites une fois que les zones amorphes sont hydrolysées devient ainsi contestable. En effet, même si un tel processus est plausible et concorde avec une cinétique en deux étapes, l'hétérogénéité des grains d'amidon d'un point de vue granulométrie et porosité de surface fait qu'ils ne s'hydrolysent pas tous à la même vitesse. **Par conséquent, à tous les stades de l'hydrolyse il existe dans la suspension des grains présentant un niveau d'hydrolyse plus au moins avancé**. De plus, comme la suspension est soumise à une agitation mécanique vigoureuse, les grains fragilisés par l'attaque acide peuvent se fragmenter plus facilement. Toutes ces raisons permettent d'expliquer la présence de nanocristaux d'amidon dans la suspension dès le début de l'hydrolyse (ou l'apparition très rapide de nanocristaux dans la suspension), mais au vu des rendements observés, on peut supposer que les premiers cristaux libérés continuent à s'hydrolyser en libérant *in fine* des unités glucose.

Par ailleurs, la récupération des nanocristaux d'amidon à la fin de l'hydrolyse se fait par centrifugations successives à haute vitesse de rotation (16 000 g). L'analyse par microscopie SEM-FEG du surnageant obtenu lors des premières centrifugations a montré que tous les SNC ne décantent pas forcément et qu'une partie est perdue lors de l'élimination du surnageant. Le phénomène est accentué par la présence à la surface des nanocristaux de groupements chargés qui favorisent la stabilité de la suspension et limitent la décantation (LeCorre et al., 2011). Ce résultat remet en question les valeurs des rendements calculés à partir de la quantité restante de matière après les 5 jours d'hydrolyse et récupérée par centrifugation. D'une part, ce rendement ne prend pas en compte la quantité des nanocristaux perdus lors du lavage. D'autre part, le rendement ne prend pas en compte la quantité exacte de nanocristaux puisque **la suspension finale** est **un mélange de nanoparticules et de grain d'amidon partiellement hydrolysés**. Dans ces conditions, il apparait donc que la valeur vraie du rendement de la réaction d'hydrolyse reste difficile à déterminer avec précision, et sera sans doute très différent des 15,7 %.

Outre le faible rendement, les conditions d'hydrolyse en milieu acide concentré constituent un frein au développement et à l'industrialisation de la production des SNC. Ayant conscience de cet obstacle et du mécanisme d'obtention des SNC, les études se sont orientées

vers la recherche de nouvelles méthodes de production faisant intervenir soit une étape de prétraitement, soit un couplage traitement physique/hydrolyse. Le but de ces traitements est de fragiliser les grains d'amidon pour rendre plus accessible les zones cristallines.

L'utilisation des enzymes pour la transformation de l'amidon est une pratique industrielle courante. Les amylases sont des enzymes spécifiques employées pour modifier les propriétés de l'amidon soluble telles que la viscosité et le degré de polymérisation. Dans une étude récente, LeCorre et al. (2012b) ont testé une étape de prétraitement enzymatique afin de raccourcir la durée de l'hydrolyse. Trois types d'enzymes ont été étudiés : α-amylase, β-amylase et gluco-amylase. Les résultats montrent que les enzymes peuvent créer des canaux à l'intérieur des grains d'amidon augmentant ainsi leur porosité et leur accessibilité à l'acide. La gluco-amylase a été sélectionnée comme enzyme pour le prétraitement des grains d'amidon avant l'hydrolyse acide. Les premiers SNC sont alors obtenus après 6 h d'hydrolyse avec la même cristallinité que ceux obtenus après 24 h en hydrolyse classique (Figure I-5).

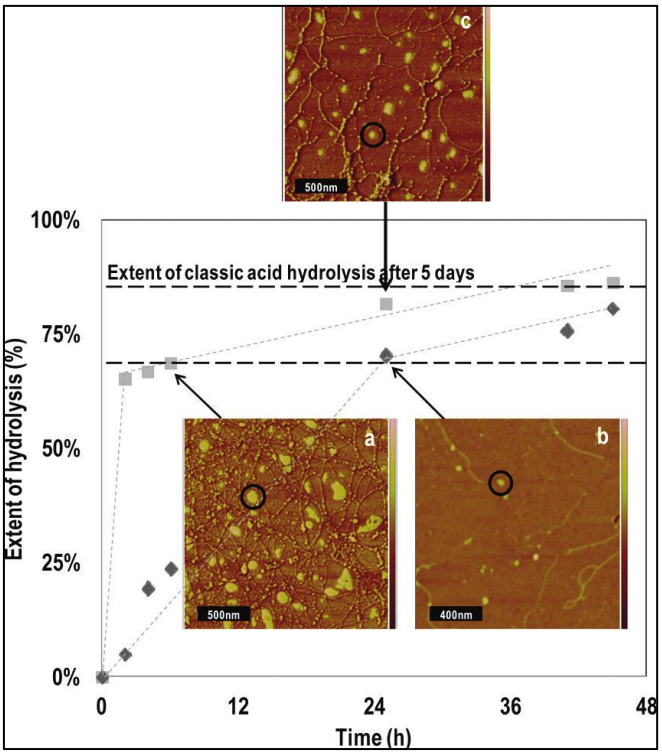


Figure I-5 : Comparaison des rendements de l'hydrolyse de l'amidon avec et sans prétraitement enzymatique d'après LeCorre et al. (2012b) :♦ rendement après prétraitement enzytmatique, ■ rendement de la réaction d'hydrolyse classique. a,c images AFM de nanocristaux d'amidon après hydrolyse classique, b image AFM des nanocristaux d'amidon obtenus après prétraitement enzymatique et hydrolyse acide.

Kim et al. (2013b) proposent, quant à eux, de coupler l'hydrolyse à un traitement aux ultra-sons de la suspension. Le protocole d'hydrolyse a donc été modifié en soumettant la

suspension d'amidon une fois par jour à des ultra-sons de différentes puissances (20 et 40 % de la puissance maximale) et pour différentes durées (30 à 60 min). En comparaison avec la suspension témoin, les suspensions traitées aux ultra-sons présentent des particules de plus petites tailles (<100 nm). L'effet des ultra-sons est différent selon la durée de l'hydrolyse. En effet, à faible durée d'hydrolyse, le déplacement vers les petits diamètres et l'augmentation de la quantité des nanocristaux sont proportionnels à la puissance et la durée du traitement aux ultra-sons. En revanche, pour une hydrolyse plus poussée (7 jours), une augmentation importante de la proportion des nanoparticules (<100 nm) est observée avec la plus faible dose d'ultra-sons (30 min à 20 % par jour), un effet d'agrégation plus important étant observé pour de plus fortes intensités.

I.3.4 Fractionnement des suspensions de nanocristaux d'amidon

Le paragraphe précédent a montré que tout au long de l'hydrolyse acide, la suspension d'amidon est formée d'un mélange de nanoparticules et de grains d'amidon partiellement hydrolysés. L'utilisation des SNC comme charge de renfort pour formuler des nanocomposites implique la nécessité d'obtenir des suspensions homogènes, neutres et constituées uniquement de nanocristaux. Pour réduire l'hétérogénéité des suspensions de nanocristaux d'amidon, les chercheurs ont eu recourt à diverses stratégies de fractionnement. À ce jour, deux études concernant le fractionnement de suspensions de nanocristaux d'amidon ont été publiées.

Dans une première étude, Le Corre et al. (2011) ont essayé de développer une méthode s'appuyant sur la centrifugation différentielle. Une suspension préalablement neutralisée subit des centrifugations successives à vitesses de rotation croissantes. À chaque étape, le surnageant est récupéré puis subit une centrifugation à une vitesse plus importante (Figure I-6). Les auteurs supposent que les grains d'amidon partiellement hydrolysés décanteront à la plus faible vitesse de rotation tandis que les nanocristaux seront majoritairement présents dans le surnageant. Les résultats montrent qu'il est impossible de fractionner, ainsi, finement la suspension. En effet, à la fin du cycle de centrifugation la quantité de nanoparticules récupérées dans le surnageant ne représente que 0,4 % de la matière initiale (fraction massique). La majorité des particules décante aux plus faibles vitesses. L'analyse microscopique des surnageants et des culots récupérés montre l'existence simultanée dans les

deux fractions de nanocristaux d'amidon ainsi que de résidus d'amidon partiellement hydrolysé. Les auteurs font deux hypothèses : la première est que, selon le stade de l'hydrolyse, les nanocristaux peuvent ne pas se détacher complètement des grains d'amidon et décantent avec eux. La deuxième est que les nanocristaux peuvent former des agrégats micrométriques qui décantent même à faibles vitesses. Il est à noter que cette étude s'est faite sur une suspension qui a déjà subi une étape de neutralisation par centrifugations successives ce qui a pu la modifier en créant des agrégats avant le test de fractionnement et peut expliquer donc les faibles rendements observés.

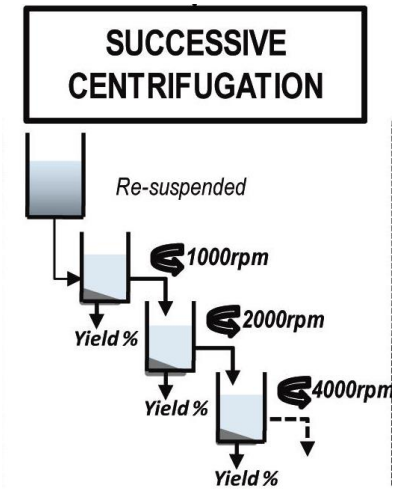


Figure I-6 : Schéma descriptif du protocole de centrifugation différentielle développé par LeCorre et al. (2011).

La deuxième étude entreprise par les mêmes auteurs (LeCorre et al., 2011a) étudie la possibilité du fractionnement de suspensions neutres de SNC par microfiltration tangentielle. Les essais ont été menés sur des membranes en céramique à différents diamètres de pores (0,1 ; 0,2 ; 0,5 et 0,8 µm) et une suspension de nanocristaux d'amidon récupérée après 1 jour d'hydrolyse et neutralisée par centrifugations successives. L'analyse par microscopie SEM-FEG des échantillons de perméat collectés à la sortie de chacune des membranes a permis de mettre en évidence qu'il était possible de récupérer des nanocristaux d'amidon dans le perméat et de les séparer des grains d'amidon partiellement hydrolysés (Figure I-7). La distribution de taille des particules montre la présence de particules de taille inférieure à 1000 nm pour toutes les membranes testées. De plus, l'analyse des diagrammes de diffraction X avant et après filtration montre une augmentation de l'intensité des pics indiquant que la fraction récupérée dans le perméat présente une cristallinité accrue grâce à l'élimination de la fraction d'amidon partiellement hydrolysé. Toutefois, cette étude s'est limitée à l'analyse

qualitative du perméat récupéré avec chaque membrane et la présence des nanocristaux dans le perméat a été révélée par des outils microscopiques. La quantité de nanocristaux récupérée dans le perméat n'a pas été renseignée et aucune conclusion quant au rendement de la séparation n'a été faite dans cette étude.

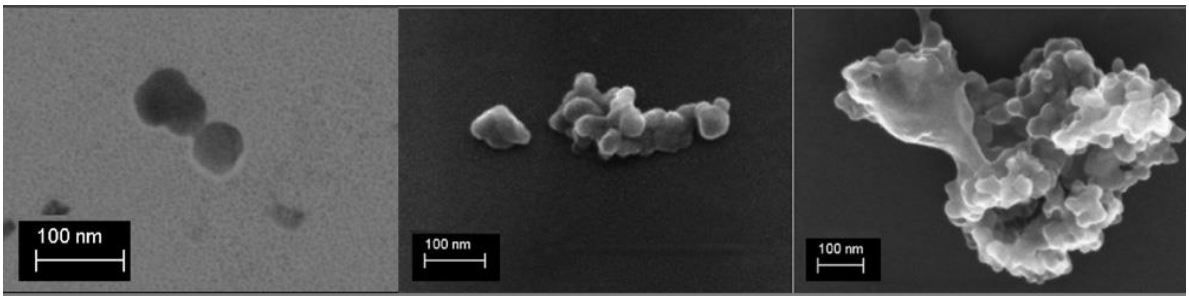


Figure I-7 : Imagerie FEG-SEM des nanocristaux récupérés dans le perméat d'après LeCorre et al. (2011a) (de gauche à droite : nanocristaux individuels, agrégat de nanocristaux, grain d'amidon partiellement hydrolysé).

I.3.5 Caractérisation des suspensions d'amidon

I.3.5.1 Taille et morphologie des particules

La taille et la morphologie des particules constituant la suspension obtenue après hydrolyse de l'amidon et neutralisation par centrifugations successives ont été déterminées par diverses techniques microscopiques telles que la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (SEM-FEG) ou la microscopie à force atomique (AFM). En microscopie MET (Figure I-4), les particules observées à la fin de la période d'hydrolyse apparaissent comme un ensemble de plaquettes parallélépipédiques, de 15 à 30 nm de large et de 20 à 40 nm de long (nanocristaux d'amidon). Les plaquettes individuelles sont rarement observées. Elles s'empilent plutôt les unes sur les autres pour former des agrégats de l'ordre du micromètre (Angellier, 2005). En microscopie SEM-FEG (Figure I-7), les particules apparaissent comme un ensemble d'éléments sphériques à rectangulaires d'une cinquantaine de nanomètres, assemblés dans des structures rappelant celles des grappes de raisin. La taille de telles structures peut aller jusqu'à quelques micromètres. En microscopie AFM (Figure I-5), on observe des disques de quelques nanomètres d'épaisseur et avec des diamètres inférieurs à 100 nm.

Toutefois les observations microscopiques ne permettent pas de décrire l'échantillon dans sa globalité puisque l'observation se fait à fort grossissement ne permettant l'observation qu'une partie de l'échantillon. De plus, la préparation des échantillons dans toutes les

techniques microscopiques nécessite une forte dilution des suspensions et une étape de séchage pour l'évaporation de l'eau qui peut entrainer une agrégation des particules. Pour toutes ces raisons, les observations microscopiques des suspensions d'amidon ont été complétées par des mesures de tailles par diffraction laser ou diffusion dynamique de lumière (DLS). Les mesures en diffraction laser effectuées par Angellier et al. (2004) pour les suspensions préparés dans les conditions d'hydrolyse optimale donnent un diamètre moyen de particules de l'ordre de 4,6 µm. Les auteurs supposent que le diamètre moyen observé correspond à des agrégats de nanoparticules et ils montrent qu'une dispersion de la suspension en utilisant un homogénéiseur (Ultra-Turrax) permet de réduire le diamètre moyen mesuré (Angellier, 2005). D'autres travaux (Kim et al., 2013a; LeCorre et al., 2011a; LeCorre et al., 2011) présentent des mesures de taille en diffusion dynamique de la lumière, une technique très utilisée pour la mesure des tailles de particule dans le domaine nanométrique. Les résultats de LeCorre et al. (2011a) montrent des diamètres moyens de 800 nm pour les suspensions neutralisées par centrifugations successives avec un indice de polydispersité (décrivant la largeur de la distribution) supérieur à 0,5 ce qui indique que les suspensions sont très hétérogènes. Dans une autre étude, Kim et al. (2013a) donnent les courbes de distribution granulométrique qui montrent que les suspensions étudiées présentent une distribution bimodale avec deux populations de particules : une fraction dont le diamètre est supérieur à 2 µm et une deuxième fraction avec un diamètre centré sur 200 nm.

Quelle que soit la technique employée pour la mesure de taille des particules, tous les résultats semblent confirmer l'hétérogénéité des suspensions. D'une part, l'observation de grains d'amidon partiellement hydrolysés par les techniques microscopiques confirme l'hypothèse d'une hydrolyse hétérogène d'un grain à l'autre. D'autre part, les nanocristaux observés sont la plupart du temps sous forme d'agrégats (empilement de plaquettes ou en grappes) ce qui est cohérent avec les mesures obtenues par des méthodes de diffraction ou diffusion de la lumière. Les observations de nanocristaux individuels sont rares ce qui soulève certaines questions sur la nature des liaisons qui relient les nanocristaux entre eux dans les structures observées en microscopie. Il est possible que ces structures soient la résultante de l'hydrolyse préférentielle des zones amorphes mais qui ne parvient pas au stade du détachement complet des nanocristaux. Une deuxième possibilité est que les cristallites se ré-agglomèrent lors des phases de centrifugation et forment des liaisons assez fortes que le cisaillement mécanique lors de la phase de dispersion ne permet pas de détruire.

Malgré la polydispersité en termes de taille de particules, les suspensions obtenues à l'issu de l'hydrolyse acide de l'amidon, sont communément nommées dans **la littérature suspension de nanocristaux d'amidon** puisqu'elles contiennent des entités nanométriques.

I.3.5.2 Charge de surface et potentiel zêta

L'hydrolyse acide de l'amidon par l'acide sulfurique est la voie de production la plus utilisée pour l'obtention des nanocristaux d'amidon. L'acide sulfurique est largement préféré à l'acide chlorhydrique car il permettrait d'obtenir des suspensions plus stables et qui décantent moins rapidement (Angellier, 2005). Cette stabilité résulterait de la présence de groupements chargés à la surface des nanocristaux d'amidon. Par analogie avec les nanocristaux de cellulose (obtenus par hydrolyse acide de la cellulose), on suppose que ces groupements chargés sont des esters de sulfate ($-O–SO_3^-$) conférant une charge négative globale aux nanocristaux. Se basant sur cette hypothèse, la méthode la plus courante pour la quantification des charges a été la détermination d'un taux de soufre (ou de sulfates). Deux méthodes plus aux moins sélectives sont couramment employées : l'analyse élémentaire du soufre et le titrage par conductimétrie. L'analyse élémentaire offre l'avantage d'être sélective à l'analyse de l'élément considéré avec des limites de détection de l'ordre de quelques dizaines de ppm selon l'appareil utilisé, mais elle nécessite le séchage des échantillons. La titration par conductimétrie est simple, rapide mais non sélective. De plus, dans le cas du dosage des groupements acides sur les suspensions de nanocristaux d'amidon, la purification de la suspension du résidu acide de l'hydrolyse est un paramètre clef pour une mesure fiable et précise. En effet, une quantité résiduelle d'acide dans la suspension peut être confondue avec d'éventuels groupements acides forts à la surface des particules. Dans ce cas, une dialyse intensive de la suspension permet d'éliminer l'acide résiduel et de garantir la fiabilité des mesures.

Les travaux relatifs à la détermination de la quantité de groupements chargés des nanocristaux d'amidon sont rares et se contentent de rapporter des taux de soufre déterminés par conductimétrie sans plus de précision notamment sur l'allure des courbes de dosage. Angellier (2005) a déterminé un taux de soufre de l'ordre de 0,05 % pour des suspensions obtenues dans des conditions d'hydrolyse optimisées. Dans une publication récente visant à l'optimisation des conditions d'hydrolyse (Le Corre et al., 2012), le taux de soufre des SNC pour des suspensions obtenues à différentes conditions d'hydrolyse a été également déterminé par conductimétrie. Les taux de sulfate varient entre 0,14 % (nanocristaux obtenus après 15 h

d'hydrolyse avec H_2SO_4 à 4,5 M à 40°C et filtrés à 1 µm) et 2,5 % (nanocristaux obtenus après 8 h d'hydrolyse avec H_2SO_4 à 3,75 M à 32,2°C et filtrés à 1 µm). Ces valeurs sont élevées et se rapprochent plus des valeurs obtenues pour les nanocristaux de cellulose (Le Corre et al., 2012). De ce fait, les suspensions devraient être plus stables et l'agrégation des nanocristaux moindre.

La mesure du potentiel zêta peut aussi donner une idée sur la charge de surface pour des particules en suspension et donc sur la stabilité des suspensions. A ce jour, seules deux publications mentionnent des valeurs du potentiel zêta pour des nanocristaux d'amidon. Dans la première, Wei et al. (2014) étudient l'influence du pH sur la valeur du potentiel zêta pour des suspensions de nanocristaux d'amidon obtenues après 7 jours d'hydrolyse dans les conditions optimisées. Les résultats montrent que la valeur du potentiel zêta est fortement dépendante du pH de la dispersion. En faisant varier le pH entre 2,07 à 11,96, la valeur du potentiel décroit progressivement de -6,7 à -34.5 mV. Li et al. (2014) trouvent des résultats similaires pour des SNC produits dans les mêmes conditions. Les auteurs expliquent que ce comportement résulterait d'une dissociation progressive des groupements conférant aux SNC une charge totale de plus en plus négative. Les groupements chargés à la surface des SNC ne seraient pas seulement des esters de sulfate mais pourraient être aussi des acides faibles ce qui expliquerait la décroissance progressive du potentiel quand le pH augmente (Wei et al., 2014).

I.3.5.3 Rhéologie des suspensions

Le comportement rhéologique des suspensions de SNC a été étudié par le suivi de l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de nanocristaux d'amidon de maïs cireux. Les suspensions montrent un comportement rhéo-fluidifiant pour toutes les concentrations (5%, 7,5% et 10%). En effet les auteurs ont observé une diminution de la contrainte à l'écoulement en augmentant la vitesse de cisaillement. Il n'existe pas de relation entre la viscosité des suspensions et la taille des SNC et leur épaisseur (LeCorre et al., 2011a). Des résultats similaires ont été obtenus par Jin et al., (2015) en étudiant le comportement rhéologique de suspensions de nanocristaux d'amidon pour des concentrations massiques allant de 1,1 % à 16,8 %. Les auteurs trouvent qu'en dépassant une fraction massique de 10 %, la suspension présente un comportement viscoplastique avec une contrainte seuil de 0,63 Pa pour une concentration proche de 17 %. Ils montrent aussi que la température n'a pas d'effet sur le comportement rhéologique entre 20 et 30°C pour ce type de suspension.

I.4 Applications des nanocristaux d'amidon

La dimension nanométrique, la morphologie plaquettaire ainsi que le caractère biodégradable sont les principales raisons à l'origine de l'intérêt grandissant pour l'utilisation des nanocristaux d'amidon dans différents domaines.

I.4.1 Charges de renfort

Les nanocristaux ont été incorporés à différentes matrices polymères naturelles ou synthétiques pour formuler des matériaux nano-composites. Parmi les matrices naturelles utilisées, on peut citer le caoutchouc naturel ou l'amidon thermoplastique. Les polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique (PVA), le poly-styrene co-butyl acrylate, le polyuréthane et l'acide polylactique (PLA) ont été utilisés comme matrice. Les nanocristaux d'amidon ont été incorporés à différents taux, soit en l'état soit après modification chimique.

Angellier et al. (2005) ont ainsi réalisé des composites en introduisant des nanocristaux d'amidon dans une matrice de caoutchouc naturel (taux de charge entre 5 et 30 % massique). L'étude morphologique des films obtenus montre une bonne distribution des nanocristaux dans la matrice. L'étude des propriétés barrières et mécaniques montrent que, par rapport à un film de caoutchouc naturel seul, le matériau composite présente de meilleures performances. En effet, la transmission de vapeur d'eau a diminué de 0,078 g/(m² jour) pour le caoutchouc naturel non chargé à 0,043 g/(m² jour) pour le caoutchouc naturel chargé de 20 % (en masse) par les SNC. Les auteurs supposent que la structure plaquettaire des nanocristaux constitue une barrière à la pénétration de la vapeur d'eau par la création d'un chemin plus tortueux. Les propriétés mécaniques ont aussi été améliorées par l'incorporation des SNC, le module de conservation pouvant être augmenté jusqu'à 200 fois.

Angellier et al. (2006) et Viguié et al. (2007) ont étudié la formulation de nanocomposites en utilisant comme matrice de l'amidon de maïs et comme renfort des nanocristaux d'amidon de maïs cireux avec différents types de plastifiants (sorbitol et glycérol). Une amélioration des performances mécaniques et thermiques du matériau a été observée grâce à l'ajout des nanocristaux d'amidon même après vieillissement.

En comparaison aux matrices naturelles, les polymères synthétiques ont l'avantage d'avoir de meilleures propriétés physiques et une haute résistance chimique (Lin et al., 2011).

En revanche, ils sont couteux et non biodégradables. L'incorporation de charges biodégradables comme les nanocristaux d'amidon permet d'améliorer ces aspects. L'incorporation de 5 % en masse de nanocristaux d'amidon de pois dans une matrice en PVA améliore les propriétés physiques : la déformation à la rupture, la résistance à la traction ainsi que l'absorption de l'humidité (Y. Chen et al., 2008). Les nanocomposites polyuréthane/ nanocristaux d'amidon de pomme de terre présentent de meilleurs modules de Young et une plus forte résistance à la traction. La déformation avant rupture est deux fois plus élevée pour le nanocomposite formulé que celle de la matrice vierge avec l'ajout de seulement 2 % en masse de nanocristaux selon les travaux de G. Chen et al. (2008).

I.4.2 Libération contrôlé de principe actif

L'amidon est utilisé depuis des décennies dans l'industrie pharmaceutique essentiellement comme excipient dans la formulation de différents médicaments. Le développement des nanosciences et des nanomatériaux dans le domaine pharmaceutique a orienté la recherche vers l'étude de nouvelles formes médicamenteuses et de nouvelles voies d'administration et de diffusion des principes actifs. Le coût abordable des nanocristaux d'amidon, leur biodégradabilité ainsi que leur compatibilité à différentes matrices fait d'eux des candidats de choix. Santander-Ortega et al. (2010) ont démontré que des nanoparticules de propyl amidon présentent de bonnes performances pour l'encapsulation de différents principes actifs (acide flufénamique, testostérone et caféine) destinés à une administration transdermique. Yu et al. (2007) ont préparé des nanoparticules d'amidon et les ont utilisées pour la libération contrôlée de la doxorubicine (produit anticancéreux). L'étude a montré que les nanoparticules présentaient une bonne stabilité thermique, une faible toxicité biologique et qu'ils libéraient lentement le principe actif.

I.5 Conclusion

Cette première partie dresse les principaux résultats de l'état de l'art sur les avancées concernant la production des SNC, les propriétés des suspensions produites et le potentiel de ces nanoparticules.

Il faut retenir qu'il est possible d'obtenir des nanocristaux d'amidon en partant de n'importe quel amidon mais que la source botanique de cet amidon aura une incidence sur les propriétés finales des nanocristaux (taille et forme). Le choix de la source de départ sera dicté par les propriétés finales désirées et des applications futures des nanocristaux.

Durant la dernière décennie, la production s'est faite essentiellement par hydrolyse acide. L'optimisation des conditions d'hydrolyse a conduit à l'établissement d'un protocole précis : les SNC sont produits en cinq jours avec une concentration d'acide sulfurique à 3 M et une concentration massique d'amidon à 14,7%. Ce protocole permet d'obtenir un rendement de 15,7 %. Si on suppose que les SNC représentent la partie cristalline du grain d'amidon, ce rendement semble être inférieur au rendement attendu qui est de 40 %. Les dernières recherches ont permis d'apporter des éléments de réponse expliquant cette différence. En effet, l'écart peut être dû à une production progressive de SNC au cours du temps suivi d'une dissolution (transformation en glucose) des premiers cristaux produits suite à un contact prolongé avec l'acide. D'autre part, ce rendement est probablement mal estimé puisque il y a des pertes de matière au cours du post traitement et qu'au **final les suspensions obtenues sont un mélange de micro et de nanoparticules**. La **longue durée d'hydrolyse**, le **faible rendement** et **l'hétérogénéité des suspensions finales** constituent ainsi les principales limitations pour une production industrielle des SNC malgré des applications potentielles intéressantes.

II. La filtration membranaire

II.1 Séparation membranaire : généralités et lois de filtration

II.1.1 Généralités

II.1.1.1 Principe

La filtration sur membrane est une technique de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz qui fait intervenir une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (cas de l'osmose inverse (OI), de la nanofiltration (NF), de l'ultrafiltration (UF) et de la microfiltration (MF)), un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse).

Lorsqu'il s'agit d'une action de séparation conduite sous gradient de pression, la classification des procédés se fait généralement selon la taille des pores des membranes et la tailles des composés retenus comme schématisé sur la Figure I-8.

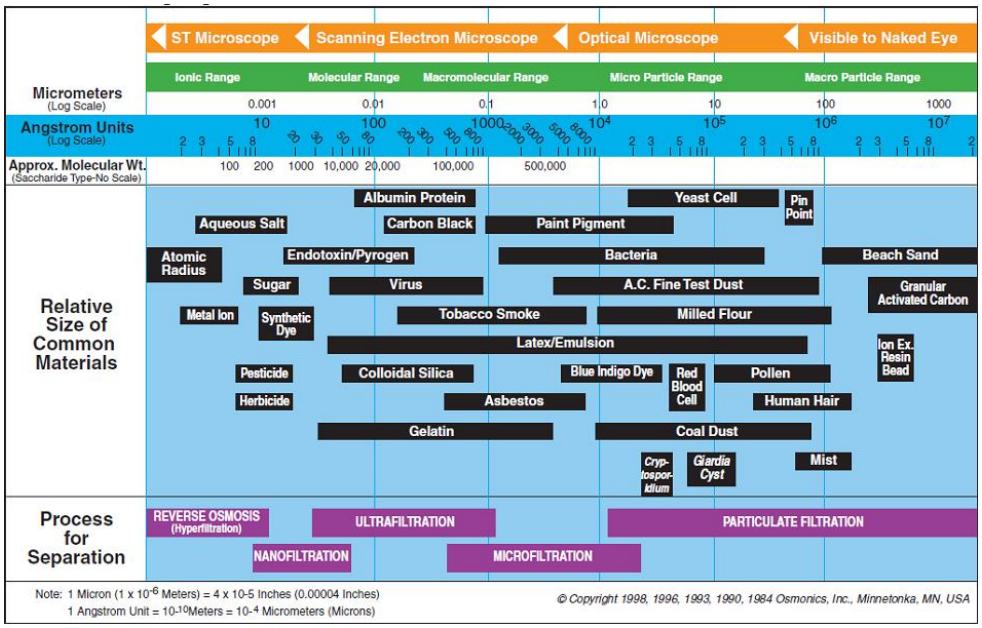


Figure I-8 : Classification des procédés de séparation membranaire à gradient de pression (Membrane Filtration Process from GEA Process Engineering).

Quatre procédés principaux peuvent alors être identifiés :

- Osmose inverse (OI) : Typiquement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer ou la déminéralisation des eaux saumâtres, l'osmose inverse est la plus ancienne des techniques de séparation par membrane. Elle utilise des membranes denses pour retenir la majorité des solutés et ne laisser passer que le solvant (l'eau, en général). Le principe repose sur l'application, côté alimentation, d'une pression supérieure à la différence de pression osmotique du retentât et du perméat pour forcer le solvant à passer à travers la membrane. Les pressions appliquées sont comprises entre 30 et 80 bar.

- Nanofiltration (NF) : Les membranes de nanofiltration sont partiellement perméables aux sels monovalents et aux molécules organiques de masse molaire inférieure à 300 g mol^{-1} (Maurel et al., 2013a). Elles assurent une sélection entre sels monovalents et multivalents. Les pressions transmembranaires mises en œuvre sont légèrement inférieures à celles appliquées en OI (entre 10 et 40 bar). La nanofiltration s'applique classiquement en adoucissement de l'eau ou encore dans le domaine pharmaceutique pour la concentration d'antibiotiques, par exemple.

- Ultrafiltration (UF) : Contrairement à l'osmose inverse et à la nanofiltration qui effectuent une séparation à haute pression transmembranaire, l'ultrafiltration est une opération de filtration membranaire conduite à faible pression transmembranaire de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 5 bar). Elle repose sur l'utilisation de membranes microporeuses avec des diamètres de pores de 3 à 100 nm qui laissent passer partiellement tout soluté d'une taille inférieure au seuil de coupure de celles-ci (Maurel et al., 2013b). L'ultrafiltration trouve des applications diverses notamment dans l'agroalimentaire (clarification du vin, des jus de fruit, fractionnement du lait…) et dans l'environnement (potabilisation de l'eau ou en association à un traitement biologique dans les bioréacteurs à membranes…).

- Microfiltration (MF) : Tout comme l'ultrafiltration, la microfiltration se classe dans les procédés nécessitant une faible pression transmembranaire pour leur mise en œuvre (< 1 bar). Toutefois, la microfiltration s'applique plutôt à la clarification de suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale (0,1 à 20 µm) (Belfort et al., 1994). Les membranes utilisées

ont des tailles de pores variant entre 0,1 et 10 µm (Baker, 1991). La microfiltration est particulièrement utilisée pour la stérilisation de produits thermosensibles (lait, jus de fruit...).

II.1.1.2 Matériaux, géométrie et mode de fonctionnement

Les membranes existent en une multitude de matériaux, de structures et de géométries. Le choix d'un type de membrane plutôt qu'un autre est dicté d'une part par les objectifs en terme de sélectivité et, d'autre part, par la nature du liquide à traiter et ses caractéristiques physico-chimiques (pH, température, caractère oxydo/ réducteur…).

II.1.1.2.1 Structure des membranes et matériaux constitutifs

Les membranes de microfiltration sont disponibles en matériaux organiques et minéraux. Les membranes organiques sont préparées à partir de polymères de type cellulose, acétate de cellulose, polyamide, polyimide, polysulfone,…(Desclaux and Remigy, 2013). Les membranes de microfiltration minérales sont essentiellement fabriquées à base d'oxydes métalliques (oxyde d'aluminium, de zirconium ou de titane). Selon l'application et les caractéristiques du fluide à traiter, on optera pour l'un ou l'autre des matériaux. Le Tableau I-3 regroupe les principaux matériaux, leurs avantages et leurs inconvénients.

De par leur structure, les membranes céramique de microfiltration se présentent comme des membranes asymétriques formées généralement d'une superposition de deux couches présentant des diamètres de pores différents : une couche active (ou peau) de faible épaisseur (1 µm) comprenant des pores de faible diamètre qui assurent la séparation et une couche support plus ouverte assurant la tenue mécanique de la couche active (Desclaux and Remigy, 2013) (en général une couche ayant une porosité intermédiaire permet de consolider la couche active et la couche support).

II.1.1.2.2 Géométrie des membranes

Les modules membranaires se présentent sur le marché sous différentes formes et géométries. Pour les membranes céramiques, il en existe essentiellement deux familles :

- les membranes planes sont constituées par une superposition de plusieurs couches de porosité croissante en allant de la couche sélective vers la couche support.
- les membranes tubulaires ont une forme cylindrique avec un diamètre interne de quelques millimètres. La couche active est déposée à l'intérieur du tube et la

filtration s'effectue de l'intérieur vers l'extérieur du tube. Les membranes tubulaires existent en configuration monocanal ou multicanal (Desclaux and Remigy, 2013).

Tableau I-3: Matériaux membranaires (Adapté de (Desclaux and Remigy, 2013)).

Matériaux	**Avantages**	**Inconvénients**
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible => colmatage moindre	Sensible à la température (T<30-40 °C) Sensible au pH (entre 3 et 8) Sensible au chlore Sensible au compactage Sensible aux microorganismes
Polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique.	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomènes d'adsorption importants
Poly éther sulfone	Bonne stabilité thermique (jusqu'à 80°C) et au pH (de 2 à 12) Résistance au chlore	Sensible à l'adsorption des protéines et des matières organiques naturelles.
Acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique Stockage à sec possible	Faible résistance mécanique
Matériaux fluorés (PTFE, PVDF)	Bonne stabilité thermique (80°C) et chimique (0<pH<14) Tolérance vis-à-vis de la plupart des solvants	Microfiltration uniquement
Céramiques	Résistance aux températures élevées (jusqu'à 300°C) Résistance aux conditions agressives et solvants (pH entre 0 et 14) Possibilité de stérilisation à la vapeur d'eau et aux solvants	Seuil de coupure minimum ≥1000 Da Coût élevé N'existe qu'en géométrie tubulaire ou plane.

II.1.1.2.3 Mise en œuvre

Selon le sens de l'écoulement du fluide à traiter lors d'une opération de microfiltration sur membrane, on peut distinguer (Figure I-9):

- la filtration frontale : le fluide circule perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression. Les solutés rejetés s'accumulent au fur et à mesure de l'avancement de la filtration sur la membrane et le débit du filtrat diminue de façon très importante au cours du temps.

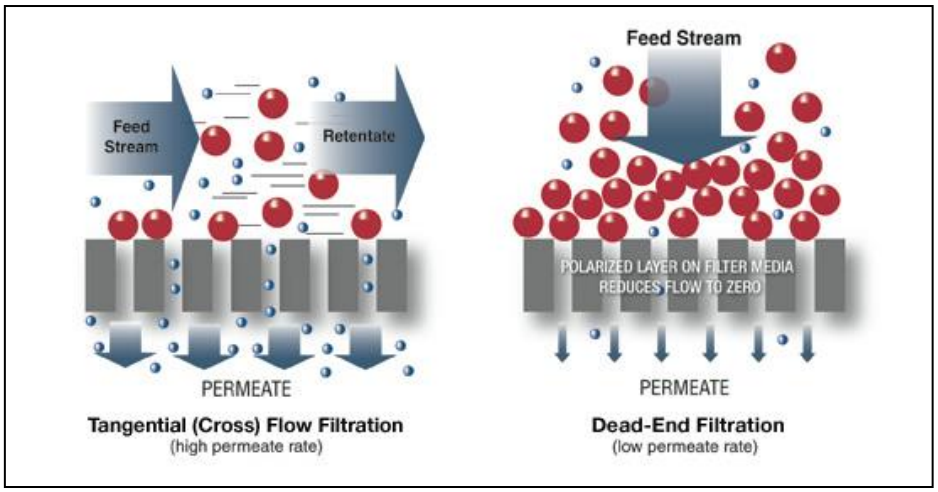


Figure I-9 : Schéma de principe de la filtration tangentielle et frontale (Membrane Filtration Process from GEA Process Engineering).

- la filtration tangentielle : le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane et se partage en deux débits : un traversant la membrane et appelé perméat, et un deuxième ne la traversant pas nommé retentât. On définit alors un taux de conversion (Y) traduisant la fraction de liquide passant à travers la membrane par rapport au débit initial.

$$Y = \frac{Q_p}{Q_a} \qquad \textit{Équation I-1}$$

Q_a et Q_p sont respectivement les débits d'alimentation et de perméat exprimés en L h^{-1} par exemple.

Ce mode de fonctionnement permet de réduire l'accumulation de la matière à la surface de la membrane mais entraîne une consommation énergétique plus importante qu'en filtration frontale car il nécessite une pompe pour assurer la circulation à haute vitesse du fluide à la surface de la membrane (vitesse entre 1 et 5 m s^{-1}) (Desclaux and Remigy, 2013).

II.1.2 Polarisation de concentration et colmatage

II.1.2.1 Modélisation du flux en absence de colmatage

En régime laminaire et en l'absence de toute matière retenue à la surface de la membrane (cas de la filtration de l'eau pure par exemple), le flux de liquide traversant la membrane est directement proportionnel à la pression transmembranaire appliquée (PTM). La constante de proportionnalité est la perméabilité de la membrane.

$$J = Lp \times PTM \qquad \textit{Équation I-2}$$

où :

- J est le débit par unité de surface généralement exprimé en L h^{-1} m^{-2}.
- PTM est la pression transmembranaire exprimée en bar (ou Pa).
- L_p est la perméabilité de la membrane exprimée conventionnellement en L m^{-2} h^{-1} bar^{-1} (ou m s^{-1} Pa^{-1}).

La pression transmembranaire est la pression moyenne des pressions à l'entrée et la sortie du module de filtration. Elle est calculée comme suit :

$$PTM = \frac{P_{alimentation} + P_{retentât}}{2} - P_{perméat} \qquad \textit{Équation I-3}$$

En considérant la membrane comme un milieu poreux constitué d'une multitude de capillaires parallèles et identiques, la perméabilité de la membrane peut simplement s'exprimer en fonction du diamètre des pores et de leur nombre par unité de surface. En effet, le flux de perméat à travers une telle membrane peut être modélisé par la loi de Poiseuille :

$$J = \frac{\pi\, d^4 N_{pore}}{128\, \mu} \frac{PTM}{e_m} \qquad \textit{Équation I-4}$$

avec :

- J : débit de liquide traversant la membrane par unité de surface (m^3 m^{-2} s^{-1}),
- d : diamètre de pores (m),
- e_m : épaisseur de la membrane (m),
- N_{pore} : nombre de pores par unité de surface (m^{-2}),
- μ : viscosité dynamique du fluide traversant la membrane (Pa s).

Le nombre de pores peut être relié à la porosité de la membrane (rapport du volume total des pores de la membrane à son volume apparent) et à la tortuosité des pores (rapport de la longueur moyenne d'un pore à l'épaisseur de la membrane) par l'expression :

$$N_{pore} = \frac{4\, \varepsilon}{\pi d^2 \tau} \qquad \textit{Équation I-5}$$

où ε est la porosité et τ est la tortuosité.

En combinant les relations précédentes, on peut exprimer la perméabilité L_p comme étant :

$$Lp = \frac{\varepsilon\, d^2}{32\, \mu\, \tau\, e_m} \qquad \textit{Équation I-6}$$

Cette définition de la perméabilité fait intervenir le terme de viscosité du liquide la rendant ainsi dépendante de la température de celui-ci. Dans la pratique, on préfère utiliser la notion de résistance intrinsèque de la membrane R_m (m^{-1}) et on exprime le flux de perméat comme suit :

$$J = \frac{1}{\mu\, R_m} PTM \qquad \textit{Équation I-7}$$

II.1.2.2 Accumulation de matière et modélisation du flux

Au cours de l'opération de filtration et à cause de la sélectivité des membranes, les espèces retenues/rejetées (particules, molécules, macromolécules ou sels dissous, selon le type de membrane utilisée) s'accumulent à la surface de la membrane. Un gradient de concentration apparait alors de la surface de la membrane vers le volume de la solution/suspension : c'est la polarisation de concentration. Ce phénomène est quasi-instantané, réversible et s'annule avec l'annulation de la force motrice de la filtration (pression). Les espèces accumulées restent dans le même état physique que celui du fluide à traiter (à l'état soluble ou dispersé).

La quantité de matière s'accumulant à la surface de la membrane croit au début de la filtration. Du fait de l'écoulement tangentiel du fluide, cette accumulation se trouve limitée car les espèces retenues sont entrainées vers la sortie du module sous l'effet de l'écoulement tangentiel ainsi que le transport vers le volume de la solution. L'état stationnaire est atteint lorsqu'il y a équilibre entre le transfert de matière du volume de la solution vers la surface de la membrane et celui dans le sens contraire. Si le transport du volume de la solution/suspension vers la surface de la membrane se fait essentiellement sous l'effet du flux convectif de la filtration, divers phénomènes peuvent intervenir dans le transport de la matière de la surface de la membrane vers le volume de la solution/suspension. Ceux-ci dépendent essentiellement des caractéristiques du fluide à filtrer (viscosité, température…), de la taille des espèces à filtrer et des conditions hydrodynamiques de filtration. De ce fait, divers modèles ont été établis pour la prédiction des valeurs des flux atteint à l'état stationnaire. Dans ce qui suit, nous présenterons de manière sommaire les fondements de chaque modèle, leurs domaines d'application ainsi que les limitations à leur utilisation (Field, 2010).

II.1.2.2.1 Théorie du film

La convection engendrée par la différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane provoque un transport de matière du volume de la solution vers la surface membranaire. Un profil de concentration apparait à la surface de la membrane avec l'accumulation des espèces retenues (Figure I-10). La distance de la membrane dans laquelle la concentration est plus élevée est nommée couche de polarisation (ou couche limite). La théorie du film stipule que le transfert de matière de la couche de polarisation vers le volume de la suspension se fait sous l'effet du gradient de concentration par diffusion brownienne. C'est le cas notamment des espèces dissoutes (par exemple les sels en osmose inverse et en nano-filtration, des protéines et macromolécules en ultrafiltration).

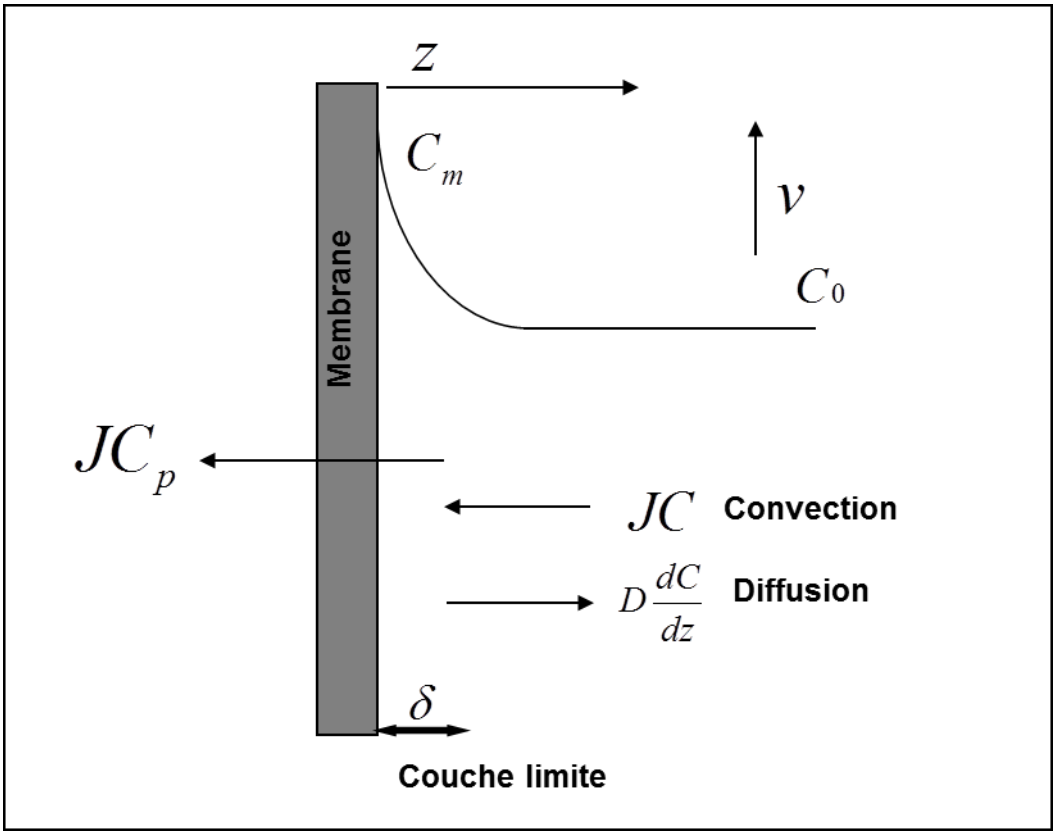


Figure I-10: Théorie du film (Maurel et al., 2013a).

En régime permanant, l'équation de continuité appliquée à la surface de la membrane se traduit par l'égalité entre la densité de flux traversant la membrane et la différence des densités de flux convectif et diffusif. Dans l'hypothèse où le solvant et le soluté ont des densités similaires, que le coefficient de diffusion est constant et que le gradient de

concentration parallèle à la membrane est négligeable par rapport au gradient orthogonal, l'égalité des flux s'écrit sous la forme suivante :

$$J\,C - D\frac{dC}{dz} = JC_p \qquad \textit{Équation I-8}$$

où

- J est le flux de perméat traversant la membrane ($m^3\ m^{-2}\ s^{-1}$).
- C est la concentration de l'espèce dissoute dans la solution ($mol\ m^{-3}$).
- C_p est la concentration de l'espèce dans le perméat ($mol\ m^{-3}$).
- z est la distance par rapport à la membrane (m).
- D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée ($m^2\ s^{-1}$).

L'intégration de l'équation précédente en considérant une concentration moyenne C_m à la surface de la membrane et une concentration C_0 au-delà de la couche limite permet d'aboutir à l'équation suivante du flux :

$$J = \frac{D}{\delta}\,Ln\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} = k\,Ln\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \qquad \textit{Équation I-9}$$

avec :

- k le coefficient de transfert de matière du soluté ($m\ s^{-1}$).
- δ l'épaisseur de la couche de polarisation (m).

Le coefficient de transfert de matière k peut être déterminé à partir de relations classiquement employées pour décrire les phénomènes de transfert si l'on connait les conditions hydrodynamiques du milieu et ses propriétés physico-chimiques. Ainsi, des analogies avec le transfert de chaleur ont permis d'établir des relations de façon empirique ou semi-empirique pour la détermination du coefficient de transfert selon le régime d'écoulement (turbulent ou laminaire). Si le flux de perméat est limité par le transfert de masse et que la diffusion est de type brownien, le coefficient k peut, ainsi être déterminé par les corrélations suivantes (Cheryan, 1998):

$$Sh = \frac{kd_h}{D} = \alpha_1 Re^{\alpha_2} Sc^{\alpha_3} \qquad \textit{Équation I-10}$$

- $Sh = \frac{kd_h}{D}$ nombre de Sherwood,

- $Re = \frac{\rho v d_h}{\mu}$ nombre de Reynolds,
- $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$ nombre de Schmidt,
- d_h diamètre hydraulique de la membrane (m),
- v vitesse de circulation tangentielle du fluide (m s^{-1}),
- ρ masse volumique du fluide (kg m^{-3}),
- μ viscosité dynamique du fluide (Pa s),

α_1, α_2 et α_3 sont des coefficients déterminés expérimentalement qui dépendent du régime d'écoulement (Cheryan, 1998). En régime laminaire (100<Re<1800), la corrélation de Graetz-Leveque initialement développée pour décrire un écoulement laminaire près de parois non poreuses, peut être utilisée pour la détermination du coefficient de transfert de matière k :

$$Sh = 1{,}86\, Re^{0{,}33} Sc^{0{,}33} \left(\frac{d_h}{L}\right)^{0{,}33} \qquad \textit{Équation I-11}$$

où L est la longueur de la membrane (m).

Pour un régime d'écoulement turbulent (Re>4000) comme c'est le cas généralement dans les membranes tubulaires, on pourra utiliser la relation de Linton et Sherwood pour estimer k :

$$Sh = 0{,}023\, Re^{0{,}83} Sc^{0{,}33} \qquad \textit{Équation I-12}$$

La théorie du film s'applique aux systèmes limités par le transfert de matière à la surface de la membrane. L'équation I-9 montre que le flux à l'état stationnaire est indépendant de la pression transmembranaire.

Cependant, dans de nombreux cas (notamment en présence de particules larges) ce modèle ne s'applique plus. En effet, les observations expérimentales ont montré une variation du flux à l'état stationnaire avec la pression appliquée. Dans une première phase, le flux augmente proportionnellement à l'augmentation de la pression puis atteint, dans une deuxième phase, une valeur limite (Bowen and Jenner, 1995). L'existence de ce plateau ne peut être expliquée par la théorie du film.

Certains auteurs font l'hypothèse qu'avec l'augmentation de la concentration dans la couche de polarisation, les solutés atteignent leur limite de solubilité et précipitent à la surface de la membrane pour former un gel. Si les molécules sont non déformables, La concentration de gel est supposée être indépendante de la concentration de la solution traitée, de la pression appliquée, des conditions hydrodynamiques et des propriétés de la membrane (Bowen and

Jenner, 1995). Le modèle du gel exprime alors le flux limite comme étant fonction seulement de la concentration de gel (Cg) et de la concentration de la solution/suspension filtrée (C_0).

$$J_{lim} = k\ ln(\frac{C_g}{C_0}) \qquad \textit{Équation I-13}$$

Avec l'utilisation des expressions précédentes (équation I-11 et I-12) pour la détermination des coefficients de transfert de matière en régime turbulent et laminaire, la théorie de gel donne des résultats satisfaisants pour la filtration de solutions de macromolécules. Toutefois, elle semble avoir quelques limitations. Certaines observations expérimentales contredisent cette théorie qui stipule que la concentration de gel est indépendante de la concentration de la solution et des propriétés physiques de la membrane. En effet, lors de la filtration de suspensions de particules, il s'est avéré que les flux observés sont généralement plus élevés que ceux prédits par la théorie du gel. Ce phénomène est communément appelé le paradoxe du flux pour la filtration des suspensions colloïdales (Belfort et al., 1994). Pour apporter une réponse à cette observation, les chercheurs ont dû faire appel à d'autres types de mécanisme de transfert de matière (autre que la diffusion brownienne dans le film) pour prédire les valeurs du flux à l'état stationnaire.

II.1.2.2.2 Diffusion induite par le cisaillement

La diffusion induite par cisaillement résulte du mouvement aléatoire des particules dans les lignes de flux dues aux interactions entre les particules et qui se produit lorsque la suspension est cisaillée. Zydney et Colton (1986) proposent une expression pour le coefficient de diffusion induit par cisaillement en fonction du rayon des particules (a) et du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) :

$$D = 0{,}03\ a^2\dot{\gamma} \qquad \textit{Équation I-14}$$

Les mêmes auteurs proposent une expression pour le flux stationnaire en partant de la théorie du film et en remplaçant le coefficient de diffusion par l'expression I-15.

$$J_{ss} = 0{,}126\ \dot{\gamma}(\frac{\Phi_0 a^4}{\Phi_m L})^{0{,}33} \qquad \textit{Équation I-15}$$

où

- $\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (s^{-1}),
- Φ_m , Φ_0 : les fractions volumiques des particules à la surface de la membrane et dans la suspension,

Le modèle développé a été testé sur plusieurs types de particules et une bonne concordance avec les observations expérimentales a été obtenue particulièrement pour des systèmes de particules déformables comme les cellules sanguines. Toutefois, d'autres auteurs contestent cette théorie puisqu'il n'y a pas de preuves expérimentale de « rétrodiffusion » des particules à partir de la surface de la membrane (Bowen and Jenner, 1995).

II.1.2.2.3 Migration latérale

Elle implique le mouvement de particules perpendiculairement à la surface de la membrane vers le centre de l'écoulement qui est dû à un gradient de vitesse (Maurel et al., 2013a). Dans le cas d'un écoulement laminaire à la surface de la membrane avec des suspensions diluées et en l'absence d'interactions entre particules, le flux à l'état stationnaire peut être modélisé par la relation suivante :

$$J_{ss} = \frac{0{,}036\,\varphi a^3 \dot{\gamma}^2}{\mu} \qquad \textit{Équation I-16}$$

où :

- φ : masse volumique du fluide (kg m^{-3}),
- μ : viscosité du fluide (Pa s).

Le flux est proportionnel au cube du diamètre de la particule et au carré du taux de cisaillement. Ainsi, la migration latérale est prédominante pour des particules de taille élevée et aux forts débits de circulation.

II.1.2.2.4 Les modèles de type déposition-érosion

Le concept vient d'une analogie entre le mouvement de la suspension à la surface des particules concentrée à la surface de la membrane et les dépôts de sédiment dans les rivières. Le flux de matière apporté à la surface de la membrane est contrebalancé par l'érosion de la couche de particules déjà installé. Ainsi, le flux de perméat peut être exprimé par la relation suivante :

$$J_{ss} = k_e C_b^{y-1} u_b^m \qquad \textit{Équation I-17}$$

où :

- k_e est le coefficient d'érosion qui varie avec la concentration de la suspension et la taille des particules,
- C_b la concentration de la suspension,

- v_b la vitesse de circulation tangentielle,
- $y - 1 \leq 0$ et $m = 1$ pour un régime laminaire.
-

Le modèle de l'érosion est plus intuitif que rigoureux même si de bonnes concordances sont avérées entre modèle et données expérimentales lors de la filtration de particules rigides ou déformables (Bowen and Jenner, 1995).

D'autres modèles, que nous ne développerons pas ici, ont été développés dans la littérature pour prendre en compte les possibles interactions particule-particule ou particule membrane (Bowen and Jenner, 1995).

II.1.2.2.5 Conclusion

La part relative des mécanismes de transport de particule présentés plus haut (diffusion brownienne, migration latérale, diffusion induite par le cisaillement) dépendent fortement du taux de cisaillement à la surface de la membrane et de la taille des particules et plus faiblement de la concentration des suspensions filtrées. La Figure I-11 représente les valeurs des flux qui résulteraient des différents types de mécanisme selon la taille des particules. Pour les particules de petites tailles (a<1 µm), le transfert par diffusion brownienne domine le flux à l'état stationnaire aux faibles taux de cisaillement. Par contre, la migration latérale domine pour des particules de taille supérieure à 30 µm et pour les forts taux de cisaillement. La diffusion induite par cisaillement est le mécanisme dominant pour des tailles intermédiaires (Belfort et al., 1994).

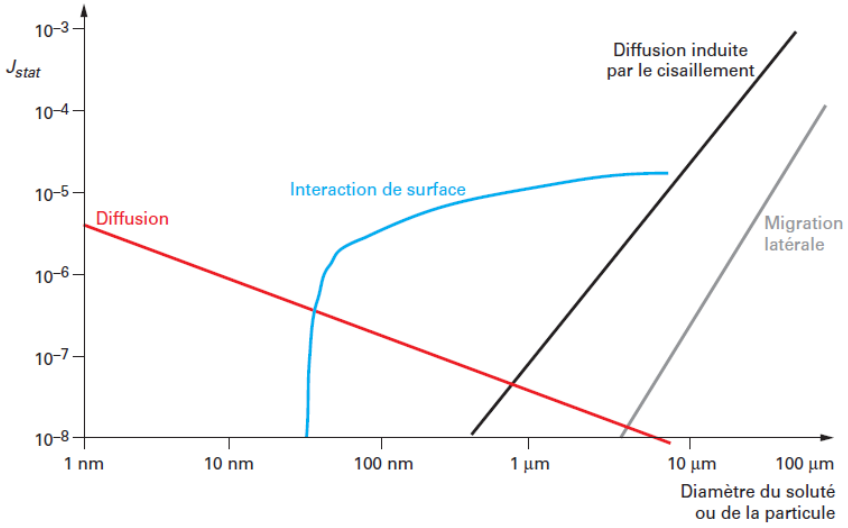


Figure I-11: Importance des phénomènes de transport selon la taille des particules ((MAUREL et al., 2013a).

Dans le cas de notre étude portant sur la filtration de suspension de nanocristaux d'amidon, les suspensions filtrées présentent une large distribution de taille (allant de quelques nanomètres pour les nanocristaux individualisés à quelques micromètres pour les grains d'amidon partiellement hydrolysés). Ainsi il est possible que ces différents mécanismes de transfert de matière interviennent simultanément.

II.1.3 Mécanismes de colmatage

Le colmatage peut être définit comme l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane (Maurel et al., 2013a). Il résulte de la formation d'un dépôt de matière à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane dont la structure dépend des caractéristiques du fluide filtré. Le colmatage se traduit par une résistance supplémentaire à l'écoulement (en plus de la résistance intrinsèque de la membrane) réduisant ainsi le débit de filtration.

$$J = \frac{PTM}{\mu\, R_t} = \frac{PTM}{\mu\, (R_m + R_{in} + R_{ex})} \qquad \textit{Équation I-18}$$

R_{in} et R_{ex} sont respectivement les résistances à l'écoulement induites par le colmatage interne et externe.

Pour les membranes poreuses d'ultra- et de microfiltration, la description du colmatage et sa modélisation partent du principe que le colmatage se traduit essentiellement par une réduction de la surface active accessible au flux à savoir la surface des pores. Le colmatage s'effectuerait alors selon quatre mécanismes types (Figure I-12) :

- Blocage complet : les particules de taille supérieure au diamètre des pores bloquent les pores en surface et forment une monocouche. La surface couverte est proportionnelle au volume filtré.
- Blocage standard : il se caractérise par un dépôt de particules dont la taille est inférieure à celle des pores. La décroissance du volume poreux de la membrane est proportionnelle au volume filtré.
- Blocage intermédiaire : dans ce cas, les particules ne bloquent pas nécessairement toute la surface filtrante. Elles peuvent se superposer.
- Formation de gâteau : des particules plus larges que les pores forment un gâteau à la surface de la membrane qui peut piéger des particules plus petites.

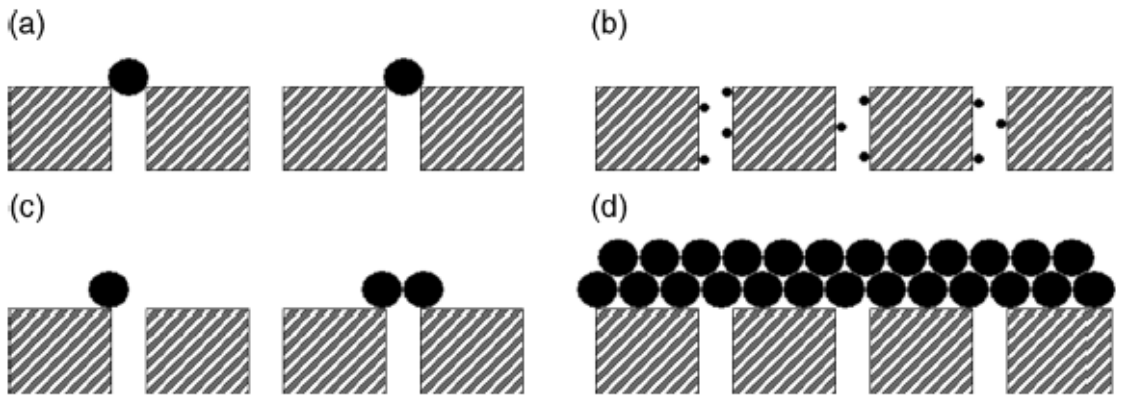


Figure I-12: mécanismes de colmatage pour des membranes poreuses (a) blocage complet (b) blocage standard (c) blocage intermédiaire (d) filtration sur gâteau.

Hermia et al (1982) ont développé un modèle permettant d'identifier ces différents types de colmatage. Ce modèle s'applique à une filtration frontale, opérant à pression constante en partant du postulat que tous les pores ont la même taille.

L'équation du modèle reliant l'évolution du volume de filtrat en fonction du temps prend la forme généralisée suivante :

$$\frac{d^2t}{dv^2} = k\left(\frac{dt}{dv}\right)^n \qquad \textit{Équation I-19}$$

avec

- n et k les constantes relatives à chaque mécanismes de colmatage,
- t est le temps de filtration,
- v le volume filtré.

Ce modèle peut être appliqué à la 1ère période en filtration tangentielle avant que l'écoulement ne vienne modifier la structure et l'épaisseur du dépôt.

L'intégration de l'équation I-19 aboutit aux équations présentées dans le Tableau I-4.

Cette présentation très simplifiée du phénomène de colmatage permet d'expliquer jusqu'à un certain degré la diminution du flux au cours de la filtration et d'identifier le mécanisme de colmatage prépondérant lors de la filtration d'une suspension donnée. Mais la réalité est plus complexe puisque plusieurs paramètres interviennent dans l'installation du colmatage. Notamment, pour certains systèmes formés par un mélange de particules de différentes tailles, il est difficile de vérifier l'hypothèse de l'intervention d'un seul mécanisme pour décrire le colmatage.

Tableau I-4: Modèle de colmatage à pression constante.

Mécanisme de colmatage	**n**	Equation
Blocage complet	**2**	$v = J_0(1 - \exp(-k_b t))$
Blocage standard	**1 ,5**	$v = \frac{1}{k_i}\ln(1 + k_i J_0 t)$
Blocage intermédiaire	**1**	$v = \left(\frac{1}{J_0 t} + \frac{k_s}{2}\right)^{-1}$
Filtration sur gâteau	**0**	$v = \frac{1}{k_c J_0}\left(\sqrt{1 + 2k_c J_0^2 t} - 1\right)$

Les lois de filtration à pression constante ont été appliquées par plusieurs auteurs à différent systèmes afin d'identifier le mécanisme de colmatage prépondérant. Ces modèles ont l'avantage d'être simples, descriptifs et ne comprennent pas beaucoup de paramètres à déterminer. De ce fait, ils sont faciles à utiliser et ne nécessitent pas des moyens informatiques puissants. Néanmoins, les résultats qui découlent de leur utilisation n'ont pas contribué à une meilleure compréhension du phénomène de colmatage et de ses mécanismes. Les résultats obtenus restent spécifiques aux systèmes étudiés dans chaque cas (Tien and Ramarao, 2011). Ce constat a poussé des auteurs tels que Tien and Ramarao (2011) à revenir sur les hypothèses ayant servi au développent des modèles de filtration à pression constante pour tester leur validité. Ils en déduisent que les hypothèses utilisées sont dans certains cas approximatives et ne rendent pas vraiment compte des réalités physiques ce qui met en doute la validité des conclusions qui en découlent.

II.2 Effet des paramètres opératoires sur le colmatage et la transmission

La viabilité d'un procédé membranaire est souvent jugée sur la base de deux paramètres : la productivité et la sélectivité. La productivité est traduite par la capacité d'une membrane à

maintenir des flux de filtration importants tandis que la sélectivité est plutôt reliée à sa capacité à retenir ou laisser passer les produits d'intérêt. L'idéal est de garder tout au long du fonctionnement du procédé une productivité et une sélectivité importantes. La maîtrise des paramètres permettant d'atteindre ces objectifs constitue le sujet d'études de différentes publications. Ces paramètres incluent les caractéristiques intrinsèques de la membrane (matériaux, structure, distribution de la taille des pores, etc…), les caractéristiques de la suspension filtrée (concentration, pH, composition…) et les paramètres opératoires (débit d'alimentation, vitesse de circulation tangentielle, pression transmembranaire…).

Nous avons restreint cette revue de littérature au cas de la filtration de suspension de particules d'amidon ou de particules minérales ou organiques de dimension colloïdale pour la similarité avec les suspensions que nous filtrerons dans cette étude.

II.2.1 Effet des paramètres opératoires sur le colmatage des membranes de microfiltration

II.2.1.1 Effet de la pression transmembranaire

La pression transmembranaire (PTM) est la force motrice régissant la microfiltration. Dans le cas idéal (absence de matière colmatante), le flux traversant une membrane donnée est proportionnel à la pression transmembranaire appliquée (équation I.2). Dans le cas de la filtration de suspensions, le flux de perméat n'évolue pas linéairement avec l'augmentation de la pression transmembranaire en raison de l'accumulation de la matière à la surface de la membrane (polarisation de concentration) (Espinasse, 2003). De ce fait en augmentant la pression transmembranaire, le flux de perméation augmentera au départ linéairement jusqu'à atteindre, à une certaine pression transmembranaire, une valeur limite au-delà de laquelle le flux n'augmente plus. Pour des considérations économiques (énergie dépensée *vs* productivité), le choix de la pression transmembranaire de service est primordial pour assurer un procédé durable.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'influence de la pression transmembranaire sur le flux à l'état stationnaire ou sur la résistance totale observée lors de la microfiltration de divers fluides. Kazemi et al. (2013) observent, lors de la filtration d'une suspension diluée d'extrait de malt sur une membrane de microfiltration céramique (0,45 µm), que le flux stationnaire augmente en augmentant la PTM de 0,1 à 1,1 bar mais qu'il diminue par la suite pour des pressions allant jusqu'à 3,5 bar. Des résultats similaires ont été obtenus

par Ikonić et al. (2012) lors de la filtration de suspensions de granules d'amidon à des pressions variant entre 1 et 3 bar à faible et haut débit d'alimentation (100 L h^{-1} et 500 L h^{-1} respectivement). En effet, à faible débit d'alimentation, le flux passe par un optimum pour une valeur de PTM intermédiaire. Alors qu'à haut débit d'alimentation, l'accroissement du flux avec l'augmentation de la PTM atteint une valeur limite à une certaine pression. Cette même a été également observé par Xu et al. (2002) pour des suspensions d'alumine de différentes granulométries.

Les auteurs expliquent les phénomènes observés essentiellement par trois hypothèses :

- L'augmentation de la pression modifie la structure du dépôt de particules.
- L'augmentation de la pression permet d'entraîner des particules de tailles différentes à la surface qui forment un gâteau plus compact et moins poreux.
- L'augmentation de la pression favoriserait la pénétration des particules à l'intérieur des pores de la membrane réduisant leurs tailles (Ikonić et al., 2012; Kazemi et al., 2013; Mikulášek et al., 2004; Wojciech et al., 2013).

L'analyse des différentes résistances de colmatage obtenues à partir du modèle des résistances en série (équation I-18) à différentes pressions transmembranaires permet de confirmer ces hypothèses. Ousman et Bennasar (1995) observent une augmentation de la résistance totale à la filtration entre 1 et 2 bar suivi d'une faible diminution au-delà lors de la filtration de suspensions de particules d'amidon à 15 g L^{-1}.

II.2.1.2 Effet de la vitesse de circulation tangentielle

L'un des avantages de la filtration tangentielle par rapport à la filtration frontale est le mouvement du liquide parallèlement à la membrane qui est responsable de la réduction du colmatage (par rapport à la filtration frontale). Il apparaît donc que la vitesse de circulation du liquide à travers le module (ou le flux d'alimentation et le taux de cisaillement résultant) est un paramètre important pour la réduction du colmatage. La théorie du transfert de matière par cisaillement ou par migration latérale au voisinage de la membrane montre une proportionnalité entre le taux de cisaillement et le flux à l'état stationnaire.

Tout comme la pression transmembranaire, l'effet de la vitesse de circulation tangentielle sera plus au moins liée à la nature du fluide filtré. Mikulášek et al. (2004) observent une augmentation du flux à l'état stationnaire en augmentant la vitesse de

circulation tangentielle d'une suspension de dioxyde de titane de 0,4 à 1,2 m s^{-1}. Des résultats similaires ont été obtenus par Kazemi et al. (2013) avec un accroissement du flux stationnaire en augmentant la vitesse de circulation tangentielle (entre 0,025 et 1,091 m s^{-1}), avec cependant la présence d'un palier à partir d'un taux de 0,9 m s^{-1}. De même, Ikonić et al. (2012) observent une amélioration du flux moyen avec l'augmentation de la vitesse de circulation d'une suspension d'amidon et ce indépendamment de la concentration d'alimentation.

L'explication de ces résultats réside dans le fait qu'une augmentation de la vitesse de circulation à la surface de la membrane engendre une force de cisaillement plus importante. Celle-ci a pour effet de favoriser le transport des particules de la surface membranaire vers le volume de la suspension limitant ainsi la croissance du gâteau (Belfort et al., 1994 ; Ikonić et al., 2012 ; Kazemi et al., 2013 ; Mikulášek et al., 2004).

La nature du phénomène de transport (mouvement des particules de la surface de la membrane vers le volume de la suspension) qui s'installe lors d'une opération de filtration est intimement liée à la taille des particules. Ainsi, l'influence de la vitesse de circulation tangentielle sur le flux à l'état stationnaire en dépendrait aussi (Kazemi et al., 2013). En effet, en réalisant des filtrations à différentes vitesses de circulation tangentielle avec une large gamme de particules dont le rapport du diamètre des particules à celui des pores de la membrane varie entre 0,48 et 120, Xu et al. (2002) montrent que la vitesse de circulation tangentielle n'améliore le flux à l'état stationnaire que pour des systèmes ayant un rapport inférieur à 2. Par contre, pour des suspensions contenant des particules dont le rapport de taille est supérieur à 10, une forte vitesse de circulation tangentielle n'améliore pas forcément le flux. Les auteurs recommandent une vitesse de circulation inférieure à 1 m s^{-1} pour ce type de suspension (rapport diamètre membrane/diamètre particule>10).

II.2.1.3 Caractéristiques du fluide traité

II.2.1.3.1 Concentration

La concentration de la suspension traitée a un effet direct sur la diminution du flux. En effet, plus la quantité des particules ramenées à la surface de la membrane est importante, plus la diminution du flux sera importante. Quelques auteurs mentionnent l'existence d'une concentration critique au-delà de laquelle le dépôt formé à la surface d'une membrane peut se transformer en gel (Ousman and Bennasar, 1995). Ce comportement a été vérifié à travers

différentes études pour divers systèmes filtrés (protéines, particules, nanoparticules…) (Belfort et al., 1994 ; Ikonić et al., 2012 ; Jiraratananon et al., 1998 ; Mikulášek et al., 2004 ; Ousman and Bennasar, 1995). Ousman et Bennasar (1995) ont observé une augmentation de la résistance hydraulique totale en filtrant une suspension d'amidon à 1 puis 15 g L^{-1}. De même, Grenier et al. (2008) observent une augmentation de la résistance spécifique du gâteau formé lors de la filtration de suspensions de bentonite. Cette augmentation est de nature linéaire quelle que soit la distribution de taille des pores de la membrane.

II.2.1.3.2 Caractéristiques physico-chimiques de la suspension

Le phénomène de colmatage dépend aussi bien des interactions entre la membrane et les particules filtrées que des interactions entre particules dans la suspension. Le pH de la suspension filtrée et sa force ionique sont des paramètres clés qui peuvent modifier ces interactions en modifiant la nature et la quantité de charge électrique des particules et de la membrane. Différents auteurs se sont intéressés à la problématique et à l'étude de l'effet que pourrait avoir la variation du pH et du potentiel zêta sur la filtrabilité (flux de perméat) d'une suspension colloïdale. Elzo et al. (1998) montrent que le flux de perméat à travers une membrane en alumine dépend fortement de la charge de surface de celle-ci et de celle des particules de la suspension. Ils trouvent que le flux de perméat diminue fortement à l'approche du point isoélectrique de la suspension étudiée (silice à 0,5 µm). Šmídová et al. (2004) étudient l'influence de la variation du pH et du potentiel zêta sur le flux de perméat lors de la filtration d'une suspension d'argile colloïdale. L'étude montre que le flux a tendance à augmenter au voisinage du point isoélectrique des suspensions et qu'en ce point l'augmentation de la pression n'a pas d'effet sur l'amélioration du flux. La mesure de la résistance totale lors de la filtration confirme ces tendances. En effet, une valeur minimale de la résistance a été observée au point isoélectrique : en ce point les particules s'agrègent et le dépôt formé est plus poreux. Les résultats de ces deux études semblent contradictoires, ceci pouvant être dû à l'utilisation de matériaux membranaires différents (Alumine et ZrO_2).

II.2.2 Effet des paramètres opératoires sur la transmission ou la rétention des produits d'intérêt en microfiltration

Les membranes de microfiltration agissent essentiellement comme un tamis : elles permettraient de retenir des particules dont la taille est supérieure à celle du diamètre moyen

des pores et laisseraient passer totalement ou partiellement celles dont la taille est inférieure. Lorsque la rétention est régie par un effet d'exclusion stérique il est possible d'estimer le taux de rejet d'un soluté donné (ayant un rayant r_s) par une membrane de diamètre de pore, r_p, en utilisant la loi de Ferry (équation I-20).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} = (1 - (1 - \lambda)^2)^2 \qquad \textit{Équation I-20}$$

où :

- R est le taux de rejet,
- C_p est la concentration du soluté dans le perméat,
- C_m est la concentration du soluté à la surface de la membrane,
- $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$ est le rapport de rayon du soluté et celui du pore de la membrane.

En se basant sur cette relation, il apparait que la membrane ne permet pas un passage total de tout soluté ayant une dimension inférieure à celle de la dimension du pore. Par exemple une particule ayant un rayon inférieur à la moitié de celui de la membrane ne sera transmise à travers celle-ci qu'à hauteur de 60 % (R = 40 % selon la loi de Ferry).

Néanmoins cette règle n'est pas toujours respectée et il se peut que des particules qui devraient être retenues par la membrane passent à travers celle-ci, de même que des particules devant passer au travers soient retenues (Brans et al., 2004). En effet, la distribution de taille des pores, la composition des suspensions filtrées et le colmatage sont les principaux paramètres qui affectent la sélectivité des membranes.

II.2.2.1 Effet de la pression transmembranaire et de la vitesse de circulation tangentielle

D'après ce qui a été présenté dans le paragraphe précédent, la pression transmembranaire et la vitesse de circulation tangentielle sont des paramètres clés pour la maîtrise et la réduction du colmatage des membranes de microfiltration. Le colmatage se traduit essentiellement par une perte de productivité mais peut aussi modifier la sélectivité de la membrane. G. Brans et al. (2007) ont étudié l'influence de la variation de la pression transmembranaire en mode de filtration frontale et de la vitesse de circulation du fluide en mode tangentiel sur la transmission de particules de latex (0,1µm) à travers une membrane en nitrate de cellulose (0,2 µm).

Ils en concluent qu'en filtration frontale, la transmission des particules passe par quatre régimes selon la pression appliquée :

- Une zone où la transmission est totale pour une PTM égale à 1 kPa,
- Une zone ou la transmission est élevée au début de la filtration mais diminue au cours du temps (PTM entre 2,2 et 4 kPa)
- Deux zones où la transmission est très faible (PTM entre 1,2 et 2,2 kPa ou supérieur à 4,5 kPa).

Ils expliquent ces résultats par l'équilibre s'établissant entre les forces hydrodynamiques régies par la pression et les forces d'interaction entre la membrane et les particules.

Ces mêmes forces sont à l'origine de la variation de la transmission des particules de latex en filtration tangentielle. En effet, il a été observé que la variation de la transmission au cours du temps dépendait de la variation de la vitesse de circulation du fluide dans le module. G. Brans et al. (2007) identifient deux régimes : une transmission totale et indépendante du temps pour des vitesses égales à 0,008, 0,0038, et 0,055 m s^{-1} et un deuxième régime où la transmission décroît en fonction du temps pour des vitesses égales à 0,013 et 0,026 m s^{-1}.

Dans une autre étude, Ousman et Bennasar (1995) ont montré que la rétention des grains d'amidon par une membrane asymétrique en alumine augmente quand la PTM augmente de 1 à 2 bar.

II.2.2.2 Effet de la concentration et de la composition des suspensions filtrées

La transmission de particules d'une certaine dimension à travers une membrane dépend aussi de leur concentration dans la suspension et de la présence d'autres particules ou macromolécules de tailles différentes. Les suspensions à faible concentration ont une meilleure filtrabilité (flux de perméat plus important) et une transmission plus importante. Même si la diminution de la transmission et la diminution du flux semblent être inévitables quelle que soit la concentration utilisée, la présence d'une quantité moindre de particules permet de maintenir un flux plus important plus longtemps. Pour des particules de latex à 0,5 %, la diminution de la transmission n'est observée qu'à partir de 17 min alors qu'elle est immédiate pour la même suspension à 0,9 % (Brans et al., 2007). Des résultats concordants ont été obtenus lors de la filtration de dispersion de particules de dioxyde de titane (0,17-0,24 µm) sur membrane céramique (Mikulášek et al., 2004).

Concernant l'effet de la polydispersité des suspensions, Brans et al. (2007) ont étudié la transmission de suspensions bidisperses de particules de latex (0,1µm et 1,4 µm). Ils trouvent, qu'en filtration frontale, la transmission de petites particules diminue au cours du temps avec la présence de grosses particules alors qu'elle est totale dans les mêmes conditions pour une suspension monodisperse. Un rapport de 7 est suggéré entre les particules fines et les plus grandes pour une diffusion des petites à travers le dépôt formé par les plus grandes. En filtration tangentielle, quelle que soit la différence de taille entre les particules de la suspension, la transmission des particules les plus fines diminue au cours du temps pour atteindre une transmission limite et stable. La plus grande transmission est observée lorsque les grosses particules ont une taille au moins dix fois supérieure à celle des petites. Des résultats contradictoires ont été décrits par Madaeni et Fane (1996) lors de la filtration de nanoparticules d'or (53 nm) en présence de particules de latex (1µm) sur membrane organique. En effet, la transmission des particules d'or a été améliorée en présence du latex. Ceci a été expliqué par le fait que les particules de latex se déposent préférentiellement sur la membrane empêchant ainsi la formation d'un dépôt compact de particules d'or. Cette amélioration n'est observée qu'en début de filtration. Au cours du temps et avec le passage d'un volume plus important de perméat, la transmission diminue pour atteindre un palier suite à un blocage interne des pores (Madaeni and Fane, 1996).

II.3 Nettoyage et régénération des membranes

II.3.1 Définition et paramètres d'évaluation de l'efficacité de nettoyage

Nous avons abordé dans le paragraphe précédent la problématique du colmatage des membranes qui est la cause essentielle de la diminution du flux de production ainsi que de la variation de la sélectivité des membranes. Le contrôle et la minimisation de l'effet du colmatage est possible grâce à un choix judicieux des paramètres opératoires. Néanmoins, le nettoyage chimique des membranes est parfois inévitable pour ramener la membrane à son état initial. Les fréquences de nettoyage chimique peuvent varier de quelques semaines à quelques heures. Dans l'industrie du lait, les membranes peuvent être nettoyées chimiquement jusqu'à deux fois par jour (Kazemimoghadam and Mohammadi, 2007). Le nettoyage chimique entraine des surcoûts de production qui peuvent représenter jusqu'à 80 % du coût de production total dans l'industrie agroalimentaire (Almecija et al., 2009). Il fait appel à une

consommation importante de produits chimiques, d'eau et d'énergie. La compréhension de la structure et de la nature chimique de la couche colmatante est essentielle pour l'optimisation des conditions de nettoyage (agents nettoyants, concentration, fréquence, durée, température…).

Les procédures de nettoyage emploient classiquement des agents de nettoyage de type alcalin, acide ou enzymatique selon la nature de l'agent colmatant. Le choix de la procédure de nettoyage dépend fortement du type de module, de sa configuration et de sa résistance physique et chimique. Les membranes en céramique offrent la possibilité d'appliquer des conditions de nettoyage assez drastiques. Les agents de nettoyage alcalins les plus couramment utilisés sont des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH). Les agents acides sont de type acide nitrique ou phosphorique. Pour la désinfection des membranes et la limitation de la prolifération bactériologique (surtout dans l'industrie agroalimentaire) les membranes peuvent être traitées par des agents chlorés (hypochlorite de sodium essentiellement). On peut aussi avoir recourt à des détergents formulés et des enzymes dans certains cas. Des produits de nettoyage commerciaux existent. Ils sont généralement alcalins et formulés à base de soude, de tensio-actifs et d'enzyme.

Diverses méthodes permettent de contrôler l'efficacité du nettoyage, la plus simple étant la mesure du flux à l'eau pure de la membrane avant et après le cycle de nettoyage. L'examen microscopique de la surface de la membrane par microscopie électronique à balayage ou microscopie à force atomique est aussi un moyen pour la vérification de l'efficacité du nettoyage mais c'est une méthode destructive pour la membrane.

La propreté de la membrane peut être évaluée selon trois critères :

- La propreté hydraulique : c'est la capacité à retrouver la perméabilité initiale de la membrane vierge après un cycle de nettoyage.
- La propreté chimique : c'est l'élimination totale de tous les résidus des agents colmatants de la surface de la membrane ainsi que des agents de nettoyage.
- La propreté microbiologique : elle correspond à l'absence de microorganismes vivants à la surface de la membrane.

La propreté hydraulique peut être vérifiée par la simple mesure du flux à l'eau pure avant et après l'opération de nettoyage et le calcul de deux paramètres (Blanpain-Avet et al., 2009) :

- Le pourcentage de flux récupéré (percent flux recovery, FR), représentant le rapport entre le flux à l'eau après nettoyage (J_n) et le flux à l'eau initial (J_i) de la membrane.

$$FR\ (\%) = \frac{J_n}{J_i} \times 100 = \frac{R_n}{R_m} \times 100 \qquad \textit{Équation I-21}$$

où R_n est la résistance de la membrane mesurée après le cycle de nettoyage.

- Le critère de propreté hydraulique (hydraulic cleanliness criterion, HCC) qui compare la résistance résiduelle après nettoyage (R_n) à la résistance initiale de la membrane (R_m). La procédure de nettoyage est dite satisfaisante si le HCC<0,05% (Blanpain-Avet et al., 2009).

$$HCC\ (\%) = \frac{R_n - R_m}{R_m} \times 100 \qquad \textit{Équation I-22}$$

II.3.2 Effet des conditions opératoires

Tout comme dans le cas de l'opération de filtration, les paramètres opératoires ont aussi une influence importante lors de la conduite de l'opération de nettoyage. Outre la concentration de l'agent nettoyant, son pH et la force ionique dont les choix sont directement liés à la nature de la membrane et à sa résistance chimique, la température, la durée, la pression transmembranaire et la vitesse de circulation tangentielle sont des paramètres clés qui peuvent avoir un effet considérable sur l'efficacité de l'opération de nettoyage.

II.3.2.1 La température

La température est un paramètre important de l'opération de nettoyage. L'augmentation de la température des solutions de nettoyage favorise la diffusion, augmente la solubilité des agents nettoyants et augmente la vitesse des réactions chimiques Différentes études ont montré l'existence d'une température optimale au-delà de laquelle il n'y a aucune amélioration des performances de nettoyage et une possible détérioration de flux peut être observée (D'Souza and Mawson, 2005). Cette température se trouve dans la gamme de 50 à 55°C dans le cas d'un colmatage par les protéines du lait par exemple (Almecija et al., 2009; Blanpain-Avet et al., 2009; D'Souza and Mawson, 2005; Kazemimoghadam and Mohammadi, 2007)

II.3.2.2 La pression transmembranaire

Lors de l'opération de nettoyage, il est classique de fonctionner à des PTM plus faibles qu'en production. Ceci a pour effet de favoriser l'élimination des particules faiblement attachées à la surface et d'éviter la compaction de la couche de colmatage. Plusieurs études ont démontré l'intérêt de conduire les cycles de nettoyage à faible PTM voire à PTM nulle (D'Souza and Mawson, 2005). En effet, opérer à faible pression permet de limiter la re-déposition et la précipitation des particules colmatantes à l'intérieur des pores et plus en profondeur dans la membrane (Blanpain-Avet et al., 2009). Ces derniers auteurs observent une augmentation du critère de propreté hydraulique qui passe de 0,05 à 0,3 % en augmentant la pression du lavage alcalin de 0 à 0,25 bar. Parallèlement le FR diminue de 96 % à 75 % pour une membrane en céramique colmatée par des protéines de lait. De même, Bartlett et al. (1995) rapportent une amélioration de 30 % du flux pour un nettoyage conduit avec une PTM nulle. Néanmoins, si le colmatage est plus en surface de la membrane et que la couche colmatante n'est pas compressible, l'application d'une faible pression (1 bar) peut conduire à un nettoyage efficace (Blanpain-Avet et al., 2009).

II.3.2.3 La vitesse de circulation

Nous avons vu précédemment, en mode production, l'intérêt de l'augmentation de la vitesse de circulation tangentielle dans les modules pour limiter le colmatage et maintenir un flux important à l'état stationnaire. En mode nettoyage, l'effet d'abrasion mécanique induit par une forte vitesse peut favoriser la fragilisation des couches colmatantes. Toutefois, des résultats mitigés sont rapportés dans la littérature (Blanpain-Avet et al., 2009). Pour une membrane en céramique colmatée par des protéines de lait, Blanpain-Avet et al. (2009) obtiennent une amélioration de 20 % du flux récupéré en passant d'une vitesse de 1 à 6 m s^{-1}. Bird and Bartlett (2002) obtiennent quant à eux une augmentation de 12 % du flux en passant de 0,26 à 1,6 m s^{-1} lors du nettoyage alcalin d'une membrane de microfiltration métallique. Par contre, un effet inverse peut être observé pour d'autres types de membranes (ou d'agents nettoyants). Cabero et al. (1999) trouvent que le nettoyage d'une membrane d'ultrafiltration céramique est indépendant de la vitesse de circulation entre 2 et 6 m s^{-1}. De même, Gan et al. (1999) n'observe pas d'amélioration du nettoyage d'une membrane de microfiltration céramique traitant de la bière entre 1 et 4 m s^{-1}.

L'effet de la vitesse peut différer avec la nature de l'agent nettoyant utilisé et les réactions qui surviennent lors du lavage. Par exemple, quand l'agent nettoyant a pour effet de fragiliser l'intégrité de la couche de colmatage, l'augmentation de la vitesse de circulation aura un effet notable sur l'efficacité du nettoyage.

II.3.2.4 La durée

Le nettoyage chimique des membranes est un phénomène complexe puisqu'il fait intervenir des réactions chimiques en milieu hétérogène (nettoyant en solution, colmatant solide). La durée de nettoyage est alors un paramètre essentiel pour garantir l'efficacité de la procédure. Pourtant, la durée de nettoyage n'a pas été étudiée en profondeur dans la littérature (Blanpain-Avet et al., 2009) et les pratiques industrielles dérivent généralement des recommandations des fabricants des membranes. Plusieurs auteurs soutiennent que l'action des agents nettoyants est quasiment instantanée et que l'essentiel du nettoyage est réalisé au cours des premières minutes. Bird and Bartlett (2002) observent que le pourcentage de récupération du flux passe par un maximum au bout de quelques minutes (5-10 min) de nettoyage pour diminuer ensuite. Blanpain-Avet et al. (2009) n'obtiennent aucune amélioration de l'efficacité de nettoyage en augmentant la durée du traitement alcalin d'une membrane céramique de 5 à 45 min. Ils récupèrent 76 % du flux initial dans tous les cas. Néanmoins, la durée de nettoyage reste un facteur à adapter en fonction de la sévérité du colmatage, de la nature du colmatant (protéines, matières organiques, minérales) et de la nature de l'agent nettoyant (soude, acide ou enzyme).

II.3.2.5 Effet des lavages répétés

Malgré les efforts réalisés pour la compréhension des mécanismes qui régissent les opérations de nettoyage et le choix des paramètres optimaux pour une meilleure efficacité possible, le nettoyage des membranes reste une opération mal maîtrisée. Une opération de nettoyage mal conduite peut dégrader de façon irréversible les membranes. Peu de données sont disponibles dans la littérature concernant l'effet de la répétition de cycles de production/nettoyage sur l'état et l'intégrité de la membrane. Gan et al. (1999) remarquent une adsorption irréversible de certains composants engendrant une résistance supplémentaire d'un cycle à un autre et une détérioration de l'efficacité des lavages. Blanpain-Avet et al. (2004) évaluent l'effet d'une dizaine de cycles colmatage/nettoyage sur une membrane en céramique. Le cycle de nettoyage comprenant une étape de lavage basique puis acide. Même

si le flux initial n'est jamais récupéré à 100% pour tous les cycles, les auteurs n'observent pas de détérioration progressive d'un cycle à l'autre. Parce que la procédure de nettoyage n'a pas été optimisée au préalable, son efficacité reste aléatoire d'un cycle à l'autre. Le suivi de la résistance de colmatage irréversible laissée après chaque nettoyage (rapport de la résistance mesurée après lavage à celle de la membrane vierge) montre que celle-ci augmente au cours des trois premiers cycles pour se stabiliser à une valeur moyenne égale à $0{,}8 \times R_m$ (Blanpain-Avet et al., 2004).

II.3.2.6 Conclusion

Les données bibliographiques sur le nettoyage et la régénération des membranes en céramique sont peu nombreuses. La disparité des résultats souligne la complexité de la problématique de nettoyage. Un choix judicieux des agents de nettoyage en fonction de la composition du fluide traité et des fractions colmatantes, des séquences de nettoyage (acide, base ou combinaison des deux) et des conditions de nettoyage (concentration, pH, PTM, vitesse et durée) permet d'obtenir des résultats satisfaisants assurant une régénération d'une partie importante du flux initial. Néanmoins, même si le flux peut être récupéré, la propreté chimique de la membrane n'est jamais atteinte puisqu'il restera toujours à la surface de la membrane une fraction de la pollution initiale ou des produits de nettoyage ce qui altèrera l'efficacité du nettoyage à long terme. On souligne alors que, du point de vue de l'évaluation d'une procédure de nettoyage, le but n'est pas de retrouver la perméabilité de la membrane vierge mais plutôt d'atteindre un état stationnaire où la perméabilité de la membrane ne se détériore plus après un nouveau cycle de nettoyage.

III. Contexte et challenges de l'étude

La revue de littérature sur la production et la caractérisation des nanocristaux d'amidon issus de l'hydrolyse de l'amidon en milieu acide sulfurique nous a permis de mettre l'accent sur les principaux obstacles qui entravent l'industrialisation de la production des SNC malgré des applications potentiellement intéressantes.

Pour une production à grande échelle de nanocristaux d'amidon un procédé de fractionnement efficace est nécessaire. En effet, comme les nanocristaux apparaissent progressivement au cours de l'hydrolyse, les premiers produits sont susceptibles de

s'hydrolyser complètement en unité glucose à la fin de la durée d'hydrolyse. Une manière d'augmenter le rendement de la réaction est de séparer les nanocristaux du milieu réactionnel au fur et à mesure de leur apparition. Une telle procédure peut être accomplie en faisant appel à la filtration membranaire en associant l'étape de filtration à celle de l'hydrolyse dans un procédé continu. En effet, en utilisant une membrane ayant un diamètre de pores adapté, les nanocristaux d'amidon peuvent être récupérés dans le perméat (pour être concentrés et neutralisés par la suite afin de les commercialiser) alors que les grains d'amidon partiellement hydrolysés sont recyclés dans le réacteur d'hydrolyse afin de poursuivre l'hydrolyse ainsi le temps de résidence des nanocristaux dans le réacteur d'hydrolyse se trouve écourté et celui des grains d'amidon augmenté.

Une première étude a été réalisée dans notre laboratoire pour fractionner des suspensions neutres sur des membranes en céramique et a révélé la possibilité de récupérer dans des conditions données des nanocristaux dans le perméat (LeCorre et al., 2011a). Toutefois cette étude est restée qualitative puisque la quantité de nanocristaux récupérés n'a pas été déterminée lors de ces essais. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris ce travail de thèse afin d'approfondir les connaissances concernant la filtration des suspensions d'amidon hydrolysées pour récupérer les nanocristaux d'amidon (Figure I-13).

Le premier objectif de cette étude était la caractérisation des suspensions à filtrer : dans le milieu acide, au cours de l'hydrolyse et après les différents stades de purification. La taille et la morphologie des particules d'amidon sont en effet des propriétés intéressantes à déterminer pour la conception du procédé de fractionnement. De même, la charge des nanocristaux est un paramètre intéressant qui peut expliquer le comportement des suspensions lors de la filtration.

Le deuxième objectif était de réaliser les essais de fractionnement dans des conditions reproductibles afin de valider les méthodes de caractérisation des nanocristaux avant et après filtration. Ceci a été mis en œuvre grâce à un dispositif de filtration frontale à petit volume.

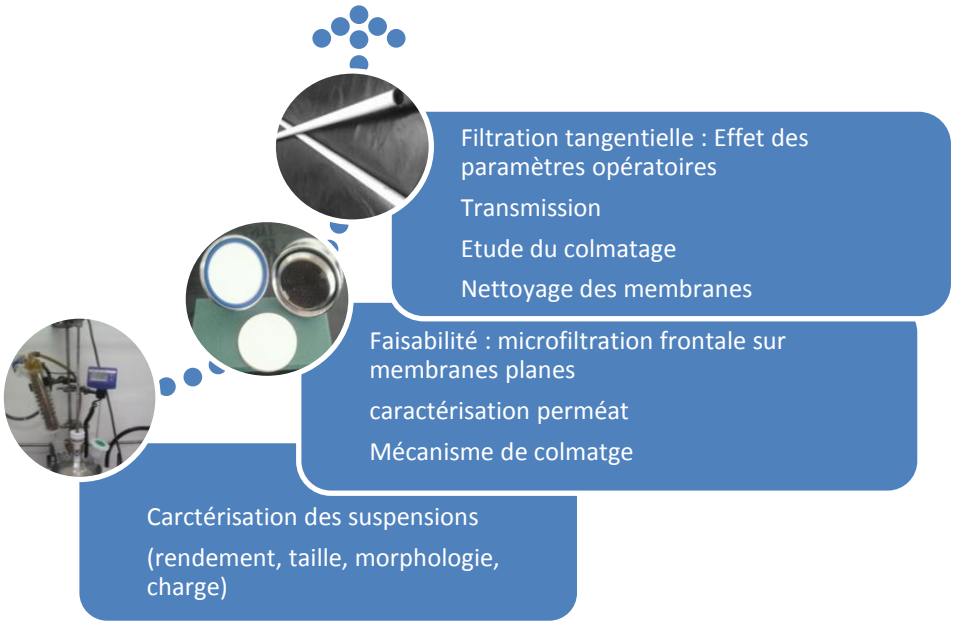


Figure I-13 : Déroulement de la thèse.

Le dernier objectif était d'étudier le comportement des suspensions de nanocristaux d'amidon lors de la filtration tangentielle. Tout d'abord en conditions neutres (sur des suspensions purifiées et neutralisées), afin d'évaluer la transmission des nanocristaux, l'effet des conditions opératoires sur le colmatage et la caractérisation des particules récupérées dans des conditions simplifiées en éliminant la fraction de sucres solubles. Ensuite en conditions acides (suspension d'amidon hydrolysé sans post traitement), proches des conditions réelles du procédé continu que nous envisageant pour la production des nanocristaux d'amidon. Des aspects concernant le nettoyage des membranes et son impact sur leur intégrité ont été aussi abordés au cours de cette étude.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Dans ce chapitre nous présenterons l'ensemble des méthodes et du matériel qui ont été utilisés dans la présente étude. La première partie sera consacrée à la production et à la caractérisation des nanocristaux d'amidon. La deuxième partie sera consacrée à la description des pilotes et des procédures de filtration.

I. Production des nanocristaux d'amidon

I.1 L'amidon

Nous avons choisi l'amidon de maïs cireux comme source pour la production des nanocristaux d'amidon dans cette étude car différentes études comparatives ont montré que c'est l'amidon qui s'hydrolyse le plus facilement (forte teneur en amylopectine). Il nous a été fourni par la société Cargill sous la référence 04201C*GEL. Sa composition est décrite dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Caractéristiques et composition du maïs cireux (Déborah LeCorre et al., 2011b).

Diamètre des grains	5-20 µm
Amylose	1%
Amylopectine	99%
Lipides	0,23%
Protéines	0,1%
Cendres	0,1%
Type cristallin	A

I.2 L'hydrolyse acide

Pour produire les nanocristaux d'amidon, la procédure optimisée décrite par Angellier et al. (2004) a été utilisée (Figure I-1). L'acide sulfurique à 96% a été fourni par Sigma-Aldrich et a été dilué à 3,16 mol L^{-1} avec de l'eau déminéralisée (conductivité inférieure à 15 µS cm^{-1}).

Les nanocristaux d'amidon ont été produits par batch de 1 L à chaque fois. Un litre d'acide sulfurique à 3,16 mol L^{-1} a été placé dans un ballon tricol de 2 L et porté à une température de 40°C par un bain d'huile externe thermostaté. 147 g d'amidon sont ensuite ajoutés progressivement sous agitation mécanique. La réaction est maintenue à reflux et agitation mécanique (100 tr min^{-1}) constante pour une durée déterminée variant entre quelques heures et 7 jours selon le niveau d'hydrolyse souhaité.

I.3 Purification

Au bout d'une certaine durée dépendant des besoins expérimentaux, la réaction d'hydrolyse est interrompue par ajout d'eau glacée et les nanocristaux sont purifiés par centrifugations successives. Une centrifugeuse Sigma 6K-15C a été utilisée.

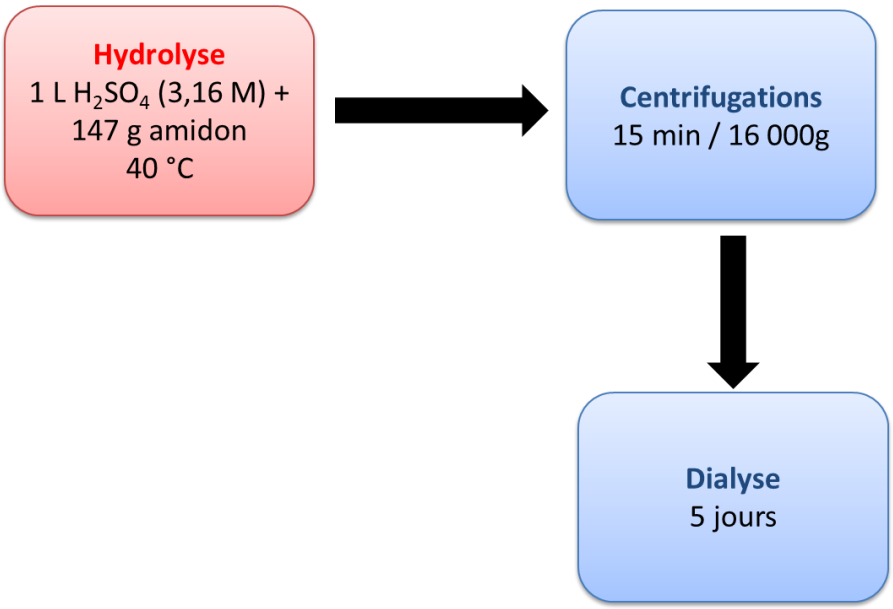


Figure II-1 : Schéma du protocole conventionnel de production des suspensions de nanocristaux d'amidon.

Les centrifugations ont été menées sur une durée de 15 min à une vitesse de 10 000 tr min^{-1} (16 200 g). À chaque centrifugation, le surnageant acide est éliminé et le culot est redispersé après ajout d'eau déminéralisée à l'aide de l'Ultra-Turrax (T 25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA®) à 13 000 tr min^{-1} pendant 2 min. La centrifugation est répétée jusqu'à ce que le pH du surnageant se stabilise, généralement à une valeur proche de 4,5. Cette suspension est ensuite placée dans une membrane de dialyse qui trempe dans un grand volume d'eau déminéralisée renouvelée tous les jours pendant 5 jours. Cette dernière étape permet d'éliminer l'acide résiduel. Vers la fin de l'étape de purification, les suspensions atteignent un pH égal à 5 et une conductivité inférieure à 20 µS cm^{-1}.

A la fin de l'étape de dialyse, la suspension est redispersée 10 min à l'aide de l'Ultra-Turrax, Afin d'éviter tout développement bactériologique, quelques gouttes de chloroforme sont ajoutées à la suspension qui est ensuite stockée à 4°C.

II. Techniques de caractérisation des suspensions de nanocristaux d'amidon

Les suspensions de nanocristaux d'amidon ont été caractérisées en termes de concentration, taille, morphologie et charge. Diverses techniques ont été employées. Ce paragraphe présente les principales méthodes utilisées.

II.1 Détermination de la concentration des nanocristaux d'amidon

La concentration des suspensions a été déterminée par deux méthodes : la mesure de l'extrait sec après séchage et la demande chimique en oxygène (DCO).

II.1.1 Extrait sec

Pour la détermination de la concentration des suspensions neutralisées par centrifugation, on opère par mesure de l'extrait sec. Une certaine quantité de suspension est séchée pendant 24 h à l'étuve à une température de 105°C. La masse du résidu sec est ensuite mesurée après retour à la température ambiante et permet de calculer la concentration massique de la suspension mère (**g de résidu sec/100g de suspension** notée **m/m %**, m étant utilisé pour masse).

Le rendement de la réaction d'hydrolyse de l'amidon a été calculé sur la base de la masse du résidu sec restant après hydrolyse par l'équation suivante :

$$Rendement(\%) = \frac{Masse\ résidu\ sec\ après\ \ hydrolyse}{Masse\ initiale\ d'amidon} \times 100 \qquad \textit{Équation II-1}$$

II.1.2 DCO

Pour la deuxième méthode, la demande chimique en oxygène (DCO) a été utilisée car elle permet d'obtenir une quantification rapide de la matière oxydable contenue dans un échantillon. La suspension ne contenant que le résidu particulaire d'amidon, cette méthode devait être adaptée. Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage permettant de relier la valeur de la DCO à celle de la concentration massique déterminée par pesée de l'extrait sec.

Partant d'une suspension mère de concentration connue, différentes suspensions ont été préparées par dilution à des concentrations variant entre 0,1 et 0,01 m/m % (mesurée à 0,002 % près). La DCO des différentes suspensions a été mesurée (en admettant une erreur relative de 5 %) en utilisant les tests en tube commercialisés par la Société WTW (gamme 0-1500 g O_2 L^{-1} commercialisée sous la référence C4/25) selon la procédure préconisée par le fournisseur. Trois (3) mL de la suspension sont introduits dans le tube test puis les tubes sont placés à 148°C pendant deux heures. La valeur de la DCO est ensuite déterminée par mesure photométrique.

La Figure II-2 représente la courbe reliant la valeur de la DCO obtenue à celle de la concentration massique des suspensions étalons de nanocristaux d'amidon. Une droite avec un très bon coefficient de régression permet de relier les deux grandeurs. Son équation est donnée par :

$$DCO\ (mg\ L^{-1}) = 12711 \times Concentration\ massique\ (en\ \%) \qquad \textit{Équation II-2}$$

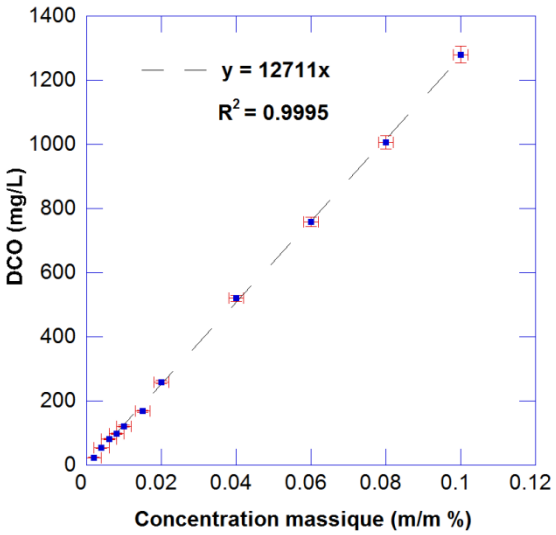


Figure II-2 : Courbe d'étalonnage reliant la valeur de la DCO à la concentration massique en SNC (les barres d'erreur correspondent à 0,002 % pour la concentration et à 5 % pour la DCO).

La validité de cette méthode pour la mesure de la concentration a été vérifiée par la mesure de la DCO d'une suspension de concentration inconnue et la comparaison à la mesure donnée par la méthode de dessiccation. Notons que la présence de sucres solubles même en faible quantité dans la suspension peut perturber la mesure et conduire à une surestimation de la quantité des nanocristaux d'amidon. Néanmoins nous avons pris soin de vérifier que suite à la procédure de purification et une durée suffisante de dialyse la quantité de sucre soluble

devient négligeable. De même, la qualité de l'eau de dilution (eau déminéralisée ou eau du robinet) peut interférer dans la mesure. Pour cela, la DCO des eaux de dilution a été mesurée et représente dans tous les cas une valeur négligeable inférieure à 10 mg L^{-1}.

Cette courbe d'étalonnage a été utilisée pour la détermination de la concentration des SNC dans le perméat afin de calculer la transmission de ces derniers à travers la membrane.

II.1.3 Analyse de la concentration en glucose par HPLC

La concentration de glucose dans les hydrolysats d'amidon a été déterminée par chromatographie haute performance d'échange d'anions à haute pression couplée à un détecteur à ampérométrie pulsée (HPAEC-PAD, pour High Performance Anion Exchange Chromatography-Pulsed Amperometric Detection). Le modèle Dionex ICS 5000 a été utilisé. Il est composé d'une colonne de garde, d'une colonne CARBOPac PA 10 et d'un détecteur à ampérométrie pulsée.

La phase éluante est composée de potasse fournie par un générateur d'éluant placé entre la pompe et la colonne. Elle est introduite à un débit de 1mL/min pendant la phase d'acquisition (concentration de potasse de 2 mmol L^{-1}, durée=30 min). Pendant la phase de nettoyage (20 min entre deux analyses), la concentration de potasse passe à 100 mmol L^{-1}. Ensuite, elle est diminuée à 2 mmol L^{-1} pendant 15 min pour stabiliser la colonne avant une nouvelle injection. Le volume de solution injecté à chaque fois est de 25 µL.

Cette méthode chromatographique permet la détermination de la concentration de sucre simple (arabinose, galactose, glucose, xylose et mannose) à des teneurs inférieures à 40 mg L^{-1}. La détermination de la concentration du sucre se fait grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage reliant l'aire du pic chromatographique et la concentration des standards injectés au début de l'analyse (la concentration du glucose dans les standards varie entre 5 et 40 mg L^{-1}).

Nous avons utilisé cette méthode pour l'analyse de la concentration de glucose dans le perméat au cours de la purification des hydrolysats d'amidon par diafiltration. Les échantillons de perméat récupérés sont tout d'abord dilués pour attendre une concentration inférieure à 40 mg L^{-1} et neutralisés par ajout de NaOH pour atteindre un pH voisin de 9. Avant injection dans l'appareil de chromatographie, les échantillons sont filtrés sur filtre à

membrane à 0,45 µm. Connaissant l'aire du pic obtenu après analyse et le facteur de dilution de l'échantillon nous pouvons remonter à la concentration en glucose de l'échantillon.

II.2 Détermination de la distribution de taille

La taille des particules composant les suspensions a été étudiée par granulométrie laser et diffusion dynamique de la lumière (DLS).

II.2.1 La granulométrie laser

La diffraction laser est une technique très courante pour la mesure de taille des particules en suspension. Son principe repose sur le fait que les particules passant à travers un faisceau lumineux (ici un faisceau laser monochromatique) diffractent la lumière avec un angle différent selon leur taille. Les petites particules diffractent aux grands angles alors que les particules de grande taille diffractent aux petits angles. Connaissant la longueur d'onde du faisceau incident et en mesurant les angles de diffraction, la taille des particules peut être déterminée en se basant soit sur la théorie de Fraunhofer, soit sur celle de Mie. L'approximation de Fraunhofer ne s'applique que pour des particules dont la taille est très supérieure à la longueur d'onde incidente. Dans le cas contraire, où la taille des particules est inférieure ou comparable à la longueur d'onde, c'est la théorie de Mie qui s'applique (Merkus, 2009). Elle se base sur la résolution des équations de Maxwell en faisant l'hypothèse d'une source de lumière monochromatique irradiant une particule sphérique, homogène et isotrope dispersée dans un milieu non absorbant à faible concentration.

Le résultat du calcul est une courbe représentant le volume cumulé des particules pour chaque classe granulométrique. C'est une représentation se basant sur une distribution en volume où l'on représente en ordonné le pourcentage en volume et en abscisse le diamètre de la particule. Ce diamètre correspond à celui d'une sphère qui diffuserait de manière équivalente à la particule.

Le granulomètre laser utilisé est un appareil Cilas 1190. Il permet de mesurer des diamètres de particules allant théoriquement de 0,04 à 2500 µm. Les suspensions à analyser sont injectées dans le réservoir alimentant la cellule de mesure sous agitation continue pour une meilleure dispersion. La quantité de particules injectées est contrôlée par la barre d'obscuration. Lors de la phase de dispersion, les particules sont soumises à un traitement aux ultra-sons pour casser les agrégats. La mesure est effectuée après dispersion et,

éventuellement, traitement aux ultra-sons. Les mesures ont été répétées trois fois pour chaque échantillon et elles conduisent à des écarts inférieurs à 5 %.

La distribution granulométrique obtenue peut être décrite à l'aide de trois valeurs numériques qui sont respectivement :

- D_{10} : 10 % de la population ont un diamètre inférieur à cette valeur,
- D_{50} : il correspond au diamètre à 50 % de la fréquence cumulée.
- D_{90} : 10 % de la population ont un diamètre supérieur à cette valeur.

Pour la comparaison des différentes suspensions, c'est la valeur du D_{50} qui a été prise en compte.

II.2.2 La diffusion dynamique de de la lumière

II.2.2.1 Principe et appareillage

La diffusion dynamique de la lumière (DLS, Dynamic Light Scattering) est une technique permettant de mesurer la taille des particules dans le domaine nanométrique (d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres). Elle se base sur l'analyse de la fluctuation de l'intensité de la lumière émise par une particule illuminée par un faisceau de lumière monochromatique. Cette fluctuation provient du fait que les particules en suspension statique vont se déplacer aléatoirement (mouvement brownien). De ce fait, cette technique exige que les particules en suspension soient suffisamment petites pour que le mouvement brownien soit prépondérant par rapport à d'autres types de mouvements comme la sédimentation par exemple. La connaissance de la viscosité du fluide dispersant ainsi que la maîtrise de la température dans la cellule de mesure sont aussi des paramètres essentiels pouvant affecter la précision de la mesure.

En pratique, l'appareil de mesure analyse l'intensité de la lumière diffusée par un ensemble de particules en suspension à un angle déterminé au cours du temps comme représenté sur la Figure II-3.

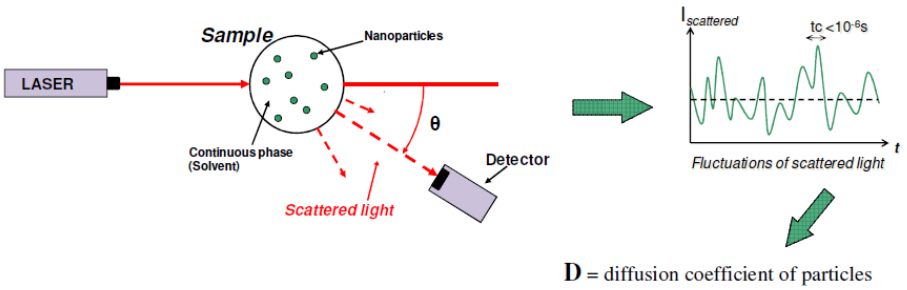


Figure II-3 : Schéma de principe de la diffusion dynamique de la lumière (Maxit, 2008).

L'intégration mathématique de la décroissance de l'intensité de la lumière permet de calculer un coefficient de diffusion. Ce coefficient de diffusion est relié au diamètre hydrodynamique de la particule par la relation de Stokes-Einstein.

$$D = \frac{k_b T}{3\pi\mu D_h} \qquad \textit{Équation II-3}$$

Avec

- k_b : la constante de Boltzmann (J K^{-1})
- T : la température (K)
- μ : la viscosité dynamique du milieu dispersant (Pa s^{-1})
- D_h : le diamètre hydrodynamique de la particule (m)

Il est à noter que cette technique donne accès à un diamètre hydrodynamique ou diamètre de Stokes. Autrement, on mesure le diamètre d'une sphère qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule mesurée (Maxit, 2008).

L'analyseur de particule Vasco[2] commercialisé par la société CORDOUAN Technologies a été utilisé pour effectuer les mesures de taille des suspensions de nanocristaux d'amidon. La Figure II-4 représente les principaux composants de la cellule de mesure. Une source laser illumine la suspension contenue dans la cellule de mesure. Les particules en suspension diffusent le faisceau laser dans tous les sens, un détecteur est placé à 135° permettant de collecter le faisceau lumineux diffusé. Le signal est transmis ensuite vers le corrélateur ; qui compare les intensités des signaux collectés à des intervalles de temps successifs afin de calculer le taux de variation de l'intensité émise. Ces données sont ensuite traitées par un logiciel pour extraire le diamètre des particules ainsi que la distribution de taille.

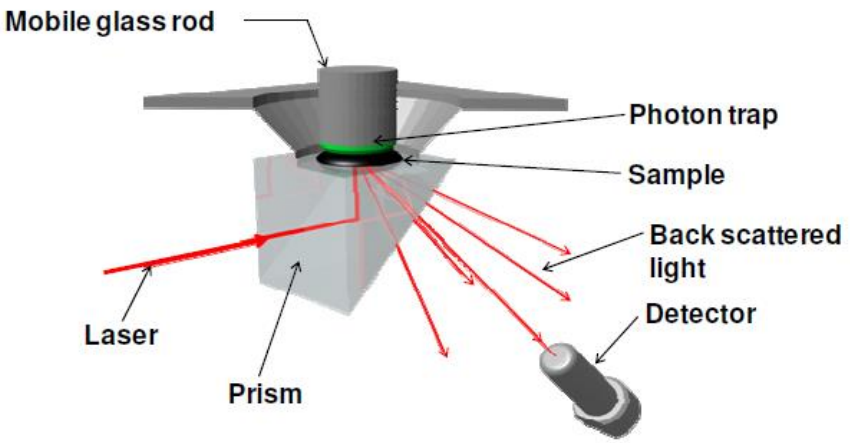


Figure II-4 : Illustration des principales composantes de la cellule de mesure du Vasco^2 (Maxit, 2008).

L'analyseur de particule Vasco^2 est associé à un logiciel d'analyse (NanoQ) permettant de régler les paramètres à la fois pour la mesure et l'analyse des résultats. L'intensité du laser, le temps d'acquisition des mesures, le nombre d'acquisitions et la fonction d'autocorrélation (en fixant les valeurs approximatives des diamètres minimum et maximum attendus) sont les paramètres à fixer pour chaque mesure.

Deux algorithmes différents permettent d'extraire la taille des particules en traitant la fonction d'autocorrélation obtenue.

L'algorithme des cumulants pour des systèmes monodisperses fournit le diamètre des particules défini comme le diamètre moyen pondéré sur la base de l'intensité du signal et nommé Z-average. Ce diamètre, associé à l'indice de polydispersité (PDI), permet de décrire la distribution de taille des particules dans la suspension. L'indice de polydispersité représente la largueur de la distribution granulométrique et est calculé comme étant le carré du rapport de l'écart des mesures par rapport au diamètre moyen (Z-average).

De plus, on peut accéder à la distribution granulométrique avec en abscisse les classes granulométriques et en ordonnée les intensités pour chaque classe. De cette représentation peuvent être dérivées des représentations en volume ou en nombre (et par conséquent des diamètres moyens en volume et en nombre).

D'autre part, l'algorithme Pade-Laplace est un algorithme d'inversion spécialement adapté aux systèmes polydisperses mais qui ne donne accès qu'à une valeur du diamètre moyen des particules dans la suspension (Maxit, 2008).

Vue la particularité de la suspension des nanocristaux d'amidon, le protocole de mesure avec le Vasco[2] a dû être optimisé. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la reproductibilité des mesures et aux résultats donnés par les différents algorithmes d'inversion. Le Tableau II-2 présente les résultats obtenus pour la mesure d'une suspension de SNC diluée à 0,05 %. La mesure a été répétée trois fois avec un temps d'acquisition de 30 s et 5 acquisitions pour chaque mesure.

Tableau II-2 : Reproductibilité des mesures de taille des particules dans une suspension de SNC par DLS.

Diamètres	*Moyenne (nm)*	*Ecart type (nm)*
Dmean-Pade-laplace	*710*	*40*
Dmean-Cumulant	*1050*	*150*
Z-average	*690*	*30*
PDI	*0,56*	*0,1*

L'appareil montre une très bonne reproductibilité, les écarts sont de l'ordre de 6% pour les valeurs du Z-average et du diamètre moyen selon l'algorithme de Pade-Laplace. Par contre, un écart plus important est observé pour le diamètre moyen obtenu par la méthode des cumulants. L'explication réside dans la polydispersité de l'échantillon. En effet, comme nous pouvons le voir dans le tableau II-2, les valeurs de l'indice de polydispersité (PDI) sont supérieures à 0,2, limite en de-çà de laquelle une suspension est considérée comme monodisperse. Dans cette configuration, il est plus judicieux de choisir le Dmean-Pade-Laplace pour la description de la taille des nanocristaux d'amidon en suspension. Cette valeur sera nommée tout simplement Dmean dans ce qui suit. Néanmoins, nous aurons recours à la distribution par la méthode des cumulants à des fins de comparaison lorsqu'on traitera de la filtration des suspensions de SNC.

II.2.2.2 Optimisation du protocole de mesure

Le temps d'acquisition de mesure et la concentration de la suspension analysée sont les paramètres que nous avons fait varier afin de déterminer les meilleures conditions pour la détermination du Dmean par la méthode Pade Laplace. A chaque fois, deux à trois millilitres

de la suspension sont injectés dans la cellule de mesure après une homogénéisation préalable (à l'aide de l'Ultra-Turrax) pour minimiser les agrégats.

- **Influence du temps d'acquisition**

Le temps d'acquisition représente la durée nécessaire pour l'acquisition d'une mesure. Idéalement, la durée de mesure doit être suffisante pour que la quantité de signal accumulé soit supérieure au bruit de la mesure. Dans notre cas, nous avons choisi de tester trois temps d'acquisition : 30, 60 et 120 s. Les mesures ont été faites avec une suspension de SNC à 0.01 %. Le Tableau II-3 regroupe les valeurs du Dmean pour les différents temps d'acquisition.

Tableau II-3 : Effet du temps d'acquisition sur les valeurs du diamètre moyen des particules mesurées par DLS.

Temps d'acquisition (s)	Dmean (nm)
30	540
60	520
120	520

Les valeurs obtenues sont assez proches. Pour des mesures de routine, un temps d'acquisition de 60 s a ainsi été choisi.

- **Influence de la concentration**

La concentration de la suspension est un paramètre essentiel pour la mesure de la taille des particules. En effet, lorsque la suspension est diluée, les interactions entre les particules sont négligeables et le diamètre hydrodynamique peut être calculé directement en appliquant la relation de Stokes-Einstein. En revanche, lorsque la suspension est concentrée, les interactions entre les particules peuvent ne plus être négligeables et le phénomène de diffusion multiple (le fait que le faisceau émis par une particule soit intercepté par une autre et diffusé une deuxième fois avant d'atteindre le détecteur) est accru. Ces deux raisons ont pour conséquence que le diamètre mesuré peut varier en fonction de la concentration. Pour la suspension de nanocristaux d'amidon, nous avons testé des concentrations massiques entre 0,5 et 0,01 %. Les résultats sont donnés dans le Tableau II-4.

Les résultats des mesures confirment l'effet important de la concentration des suspensions sur la mesure du diamètre moyen. En effet, ce dernier augmente d'un facteur 2,5 en passant d'une concentration 0,01 % à 0,5 %. Néanmoins pour les suspensions à 0,05 et 0,01 % l'écart est moins important. De ce fait, nous avons choisis de réaliser toutes nos mesures à 0,01 %.

Tableau II-4 : Effet de la concentration de la suspension sur la mesure du diamètre moyen des particules mesurée par DLS.

Concentration (m/m %)	Dmean (nm)
0,5	1640
0,1	930
0,05	770
0,01	640

II.3 Morphologie des nanocristaux d'amidon

Trois techniques microscopiques ont été utilisées pour la détermination de la morphologie de l'amidon natif et des nanocristaux d'amidon : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à balayage – canon à émission de champ (MEB-FEG) et la microscopie à force atomique (AFM). Ce paragraphe décrit succinctement le principe de chaque méthode, les caractéristiques des appareils utilisés ainsi que le protocole pour la préparation et l'observation des échantillons.

II.3.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour l'observation de la poudre d'amidon ainsi que l'observation des surfaces des membranes en céramique. Les observations ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage QUANTA 200 de la société FEI.

La poudre d'amidon a été déposée sur un plot recouvert d'un scotch double face puis une fine couche d'or-palladium a été déposée à la surface des grains avant observation. Les observations ont été réalisées sous haut vide avec des tensions d'accélération de 5 à 10 kV.

Les membranes en céramique ont été observées en l'état après fixation sur un plot sous haut vide avec une tension d'accélération de 15 kV.

II.3.2 La microscopie électronique à balayage – canon à émission de champ (FEG-SEM)

La microscopie FEG-SEM réalisée sur un appareil ZEISS ULTRA 55, a été aussi utilisée pour l'observation de la morphologie des SNC dans les suspensions mères et les échantillons de perméat. Une goutte de suspension diluée (<0,001%) est déposée sur une grille TEM en cuivre avec une surface en carbone puis séchée à l'air libre pour quelques heures. Les grilles sont ensuite métallisées par dépôt d'une couche conductrice de 1nm d'or-palladium. Les observations ont été réalisées en mode IN Lens à une tension d'accélération de 4 à 5 kV pour limiter la dégradation de l'échantillon.

II.3.3 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'imager une surface via la mesure des forces d'interaction qui s'exercent entre les atomes de cette surface et ceux d'une pointe sonde. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon.

Pour l'analyse de la morphologie et de la taille des SNC, un microscope à force atomique Multimodal, DI, Veeco, InstrumenTation Group a été utilisé. Les échantillons ont été analysés selon le mode Tapping avec une pointe en silicone (OTESPA®, Bruker, USA). Chaque échantillon a été généralement imagé à différents endroit de surfaces 10×10, 3×3 ou 1×1 μm^2. Les images ont été enregistrées en mode topographique.

Pour l'analyse AFM, les suspensions d'alimentation de SNC ont été diluées à 0,001 % au minimum après homogénéisation. Puis une goutte a été déposée sur un substrat en mica et séchée à l'air ambiant durant toute la nuit. En revanche, les échantillons de perméat ont été déposés sans aucune dilution préalable.

La taille des particules a été ensuite mesurée en utilisant le logiciel Image J. Un minimum de 50 particules mesurées a été nécessaire pour avoir une idée de la distribution de taille et la détermination du diamètre moyen.

II.4 Charge des nanocristaux d'amidon

L'hydrolyse des grains natifs d'amidon en milieu acide sulfurique est susceptible de créer à la surface des nanocristaux des groupements chargés. La quantité de ces groupements a été déterminée par dosage conductimétrique.

II.4.1 Dosage par conductimétrie

Les nanocristaux d'amidon sont susceptibles de porter des groupements chargés à leur surface. Selon la littérature, ces groupements sont de nature acide et le suivi de la conductivité de la suspension au cours d'une titration par la soude permet d'accéder à leur quantité.

Le dosage conductimétrique a été réalisé selon la procédure décrite par la norme SCAN-CM 65:02 avec des modifications mineures. Un volume de la suspension concentrée correspondant à une masse sèche de SNC de 1 g est prélevée, la suspension est ensuite diluée et additionnée de 10 mL de NaCl (0,05 M) pour atteindre un volume total de suspension de 500 mL. À cette suspension, on ajoute 1 mL d'une solution HCl à 0,05 M pour acidifier le milieu avant dosage. La suspension est maintenue sous agitation sous atmosphère inerte (par bullage d'azote dans la suspension) pendant 5 min. Une solution préalablement titrée de NaOH à 0,01 M est alors ajoutée à hauteur de 0,3 mL par ajout. La lecture de la conductivité de la suspension est relevée après stabilisation, quelques minutes étant nécessaires pour atteindre une valeur stable.

Un conductimètre Thermo Scientific Orion 4 et une cellule Orion 013005 MD ont été utilisés pour effectuer ces mesures.

II.4.2 Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta représente la charge qu'une particule acquiert quand elle est mise en suspension. Il constitue une indication de la stabilité d'une suspension donnée. Ainsi, quand une particule est dispersée dans, l'eau par exemple, une charge apparait à sa surface du fait de l'ionisation de groupements chimiques situés à sa surface. Cela a pour conséquence

l'augmentation de la concentration des contre-ions à la surface de la particule. Ces contre-ions s'organisent en deux couches (Figure II-5) :

- La couche de Stern correspond à la région la plus proche de la surface et elle est constituée des contre-ions qui y sont solidement liés (ions adsorbés),
- Plus loin de la particule se trouve la couche diffuse dans laquelle la quantité des ions dépend à la fois des forces électriques, du mouvement brownien et de la force ionique du milieu.

Dans la couche diffuse, à une certaine distance de la surface de la particule se trouve le plan de cisaillement. C'est à ce niveau que, par définition, se mesure le potentiel zêta.

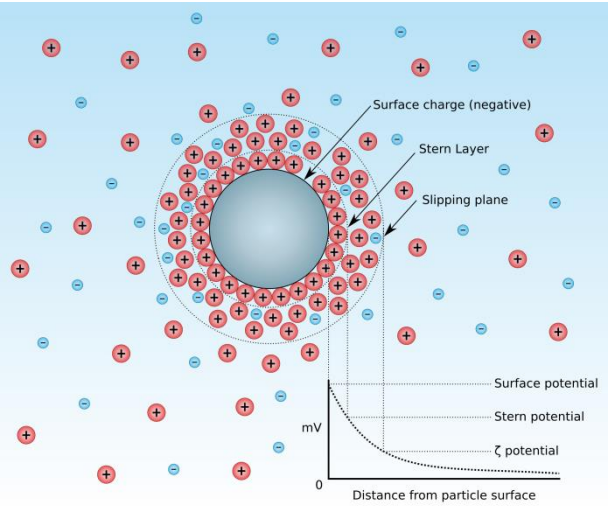


Figure II-5 : Schéma de principe du potentiel zêta ("Potentiel zêta," 2014).

La mesure de la mobilité électrophorétique est le phénomène le plus exploité pour la détermination du potentiel zêta. En effet, quand on applique un champ électrique à travers une suspension conductrice, les particules chargées sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces de frottement subies par les particules s'opposent à ce mouvement. Lorsqu'un équilibre est atteint entre les deux forces, les particules se déplacent à vitesse constante. La mobilité éléctrophorétique peut être facilement calculée connaissant la valeur de la vitesse ainsi que l'intensité du champ électrique appliquée selon l'équation suivante (Williams et al., 2007) :

$$U_E = \frac{V}{E}$$ *Équation II-4*

avec :

- U_E : mobilité électrophorétique de la particule ($m^2 V^{-1} s^{-1}$)
- V : vitesse de la particule ($m s^{-1}$)
- E : intensité du champ électrique ($V m^{-1}$)

Le potentiel zêta ζ se détermine par la loi d'Henry pour des particules non conductrices. Il est donné par l'équation suivante (Williams et al., 2007) :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(k\alpha)}{1{,}5\ \mu} \qquad \textit{Équation II-5}$$

avec

- ε : constante diélectrique du milieu (F m-1),
- kα : facteur correspondant au rapport entre l'épaisseur de la couche diffuse et le diamètre de la particule,
- μ: viscosité dynamique du milieu ($Pa s^{-1}$),
- f(kα)= 1,5 selon l'approximation de Smoluchowski.

La valeur du potentiel zêta des suspensions de nanocristaux d'amidon a été mesurée à différents pH et à force ionique constante. Les suspensions ont été d'abord diluées à 0,002 m/m %, puis le pH ajusté par l'ajout soit de HCl à 0,05 M soit de NaOH à 0,01 M. Selon le volume d'acide ou de soude introduit, un certain volume de NaCl (0,05 M) est ajouté pour atteindre une force ionique égale à 1 mM. Les suspensions sont ensuite mélangées pendant 5 minutes avant la mesure.

Les mesures ont été effectuées avec le modèle Zetasizer 2000 (Malvern). Pour chaque échantillon, trois mesures ont été réalisées. Les moyennes et les écart-types sont calculés à partir de ces trois mesures.

II.4.3 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée afin de déterminer le taux de soufre et de phosphore dans les nanocristaux d'amidon. Des échantillons de suspensions obtenues après différentes durées d'hydrolyse ont été lyophilisés avant analyse.

Le principe de la mesure repose sur le couplage d'une combustion oxydante et d'une chaîne chromatographique qui permet l'analyse du soufre. En résumé, l'échantillon solide (2 à 10 mg) est brulé dans un four porté à 1000°C sous courant d'argon. Après pyrolyse les

composés soufrés sont oxydés par un flux d'oxygène et sont transformés en oxyde de soufre (SO_x). Les oxydes sont ensuite collectés dans un liquide absorbant (5mL) puis injectés dans une chaîne de chromatographie ionique. L'élément soufre sous forme sulfate est détecté par conductimétrie. L'appareil permet de mesurer des taux de soufre allant de 10 jusqu'à 5000 ppm avec une erreur relative de 10 %.

III. Pilotes de filtration frontale et semi-tangentielle

III.1 Description du pilote

L'étude préliminaire du fractionnement des suspensions de nanocristaux d'amidon a été conduite sur le pilote de filtration frontale représenté sur la Figure II-6. Il est constitué d'une cellule de filtration, d'un réservoir de stockage et d'un agitateur magnétique. La cellule de filtration de type Sartorius (Figure II-7) est conçue pour accueillir des membranes planes de 47 mm de diamètre. Son volume utile est de 6,5 mL. Elle est pourvue d'une entrée centrale pour l'alimentation et d'une sortie au bas de la cellule pour l'évacuation du perméat. Une sortie latérale est aussi prévue pour la purge d'air côté alimentation.

Le réservoir de stockage a un volume utile de 4,7 L. Il est conçu pour supporter une pression pouvant atteindre 10 bars. La mise en pression du réservoir se fait par injection d'air à l'intérieur. La pression est régulée par une vanne installée sur l'arrivé d'air. Elle est mesurée à l'aide d'une jauge de pression (plage de mesure entre 0 et 3 bars). Le réservoir est connecté à la cellule de filtration par un tuyau en plastique et une vanne permet de couper l'arrivé du fluide et d'isoler la cellule. Un agitateur magnétique a été placé au-dessous du réservoir et permet d'agiter le contenu du réservoir à l'aide d'un barreau aimanté.

Figure II-6 : Pilote de filtration frontale (-1- réservoir d'alimentation, -2- cellule de filtration, -3- agitateur magnétique).

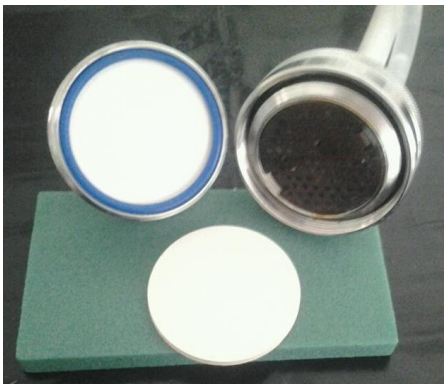


Figure II-7 : Cellule de filtration frontale et membrane céramique.

La configuration du pilote a été modifiée lors de l'acquisition d'une nouvelle cellule de filtration, la cellule SPIRLAB (Figure II-8-b-) achetée chez la société TAMI-Industries. La configuration de la cellule permet d'avoir un écoulement tangentiel à la surface d'une membrane plane : En effet, l'alimentation arrive dans la cellule par une entrée centrale et décrit une trajectoire spirale avant d'attendre une sortie latérale. Le perméat quant à lui est récupéré au niveau d'une sortie située au bas de la cellule. Pour pouvoir recycler le concentrât dans le réservoir d'alimentation, une pompe péristaltique a été ajoutée au montage précédemment décrit. Elle relie la sortie concentrât de la cellule au réservoir d'alimentation. La filtration se fait comme dans la configuration frontale sous l'effet de la pression de l'air au niveau du réservoir. La vitesse de rotation de la pompe a été réglée de façon à renvoyer

exactement la quantité de fluide circulant à la surface de la membrane et ne pas créer de limitation côté retentât.

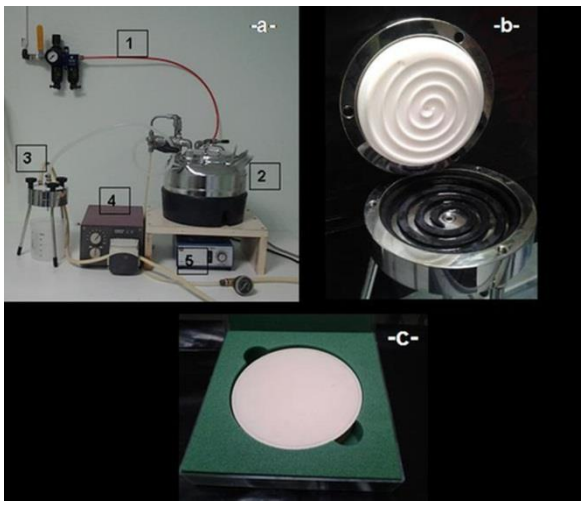


Figure II-8 : Configuration du pilote en semi-frontal (-a- pilote de filtration :- 1- arrivée d'aire, -2- réservoir d'alimentation, -3- cellule de mesure, -4- pompe de circulation, -5- agitateur magnétique, -b- Cellule spirlab, -c- membrane plane).

Le même type de membranes a été utilisé pour les deux configurations. Les membranes planes INSIDE DISRAM™ adaptables aux deux types de cellule ont été achetées chez TAMI-Industrie, France. Les diamètres des pores des membranes testées sont de 1,4 et 0,8 µm. Leurs composition et caractéristiques sont résumées dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Caractéristiques des membranes céramiques planes.

Diamètre (mm)	47 et 90
Surface (cm²)	13,1 et 56,3
Support	TiO_2
Membrane	TiO_2
Diamètre moyen des pores	0,8 et 1,4 µm

III.2 Conduite des essais

Les protocoles de filtration sur le pilote en mode frontal ou avec le SPIRLAB sont similaires. Avant tout test de filtration avec les suspensions de nanocristaux, une mesure de la perméabilité à l'eau de la membrane utilisée est réalisée.

III.2.1 Mesure de la perméabilité à l'eau pure

Pour la mesure de la perméabilité, nous avons choisi d'utiliser l'eau du réseau préalablement filtrée sur une membrane en nitrate de cellulose avec une taille de pores égale à 0,2 µm (Whatman). Ce choix a été fait suite à des essais réalisés avec de l'eau déminéralisée au cours desquels nous avons remarqué que les mesures étaient peu reproductibles et qu'une baisse de la perméabilité était observée d'un essai à l'autre. Des constatations similaires ont été rapportées par Duclert (1990) lors de l'étude du colmatage de membranes en alumine au cours de la filtration de différentes qualités d'eau. Ce dernier préconise l'utilisation d'une eau de réseau filtrée afin d'éliminer les particules. En effet, l'eau déminéralisée peut contenir une quantité non négligeable de bactéries qui peuvent proliférer dans les membranes et causer une diminution de la perméabilité.

La mesure de la perméabilité à l'eau a été réalisée en mesurant le débit du perméat pour différentes pressions appliquées. Tout d'abord, de l'eau fraîchement filtrée est placée dans le réservoir et la valeur de sa température est relevée. Ensuite, l'eau est poussée sous l'effet de la pression d'air appliquée et circule à travers la membrane. Pour chaque valeur de pression appliquée, le temps nécessaire pour collecter 100 mL d'eau est mesuré. Les valeurs des flux sont ensuite calculées en divisant le débit par la surface de la membrane et représentées en fonction de la pression transmembranaire. La pente de la droite donne la valeur de la perméabilité de la membrane à la température de l'essai. Cette valeur est ensuite ramenée à une valeur théorique à 25°C en utilisant un facteur de correction pour tenir compte de la variation de la viscosité avec la température.

Le même protocole est appliqué lors de la mesure de la perméabilité avec la cellule SPIRLAB.

III.2.2 Filtration des suspensions

Les tests menés sur les cellules de filtration frontale et SPIRLAB ont été réalisés avec des suspensions de nanocristaux d'amidon neutres et préalablement filtrées sur toile de nylon à 1 µm.

La suspension mère de concentration connue est redispersée avant chaque utilisation à l'aide de l'Ultra-Turrax pendant 5 min à 13 000 tr min^{-1} puis diluée avec de l'eau du réseau filtrée pour atteindre la concentration désirée. La suspension est ensuite mise sous agitation

constante dans le réservoir d'alimentation. La pression de travail souhaitée est fixée à l'aide de la vanne de régulation de l'air comprimé tout en maintenant la vanne entre le réservoir et la cellule de filtration fermée. La suspension est acheminée vers la cellule de filtration où une membrane propre a été placée. Le perméat est collecté au bas de la cellule dans une éprouvette graduée et le temps d'écoulement est enregistré à des intervalles de volume réguliers.

Avec la configuration SPIRLAB, la pompe est d'abord actionnée pour assurer la circulation de la suspension à la surface de la membrane puis la pression est appliquée pour la filtration. Seul le retentât est réinjecté dans la cuve d'alimentation, et la suspension initiale se concentre ainsi petit à petit sous l'effet de l'extraction de perméat. Le facteur de réduction volumique (volumetric concentration ration VCR) a été calculé comme suit :

$$FRV = \frac{Volume\ concentrat}{Volume\ initial}$$ *Équation II-6*

Tous les tests ont été conduits à température ambiante et un facteur de réduction volumique de 2,6 pour chaque condition de concentration et de pression testée. La vitesse de circulation à la surface de la membrane a été comprise entre 0,01 et 0,05 m s^{-1} (300<Re<500) ce qui nous situe dans un régime d'écoulement laminaire.

III.3 Régénération des membranes

À la fin du test de filtration, le reste de suspension est évacué du réservoir d'alimentation et de tout le circuit. Une première étape de rinçage à l'eau claire permet d'éliminer les résidus de suspension dans la tuyauterie. Ensuite, la membrane est enlevée de la cellule de filtration. La couche d'amidon est éliminée à l'aide d'une brosse puis la membrane est plongée dans une solution de soude à 15 g L^{-1} à 80°C pendant 10 min. Après une première étape de rinçage à l'eau courante, la membrane est replacée dans la cellule de filtration et on fait circuler de l'eau à 1 bar de pression transmembranaire jusqu'à ce que le pH du perméat atteigne la valeur du pH de l'eau (7,5 à 8,0). La perméabilité de la membrane est alors mesurée selon la procédure décrite plus haut.

IV. Pilote de filtration tangentielle

IV.1 Description du pilote

Le pilote de filtration tangentielle a été conçu et réalisé au LGP2 spécialement pour le sujet de thèse. La spécificité de l'application impliquant des filtrations en milieu acide sulfurique à faible pH (<3) a été la contrainte à respecter lors du choix des différentes composantes du pilote. La Figure II-9 représente le schéma du pilote. Il est constitué principalement d'un réservoir d'alimentation, d'une pompe de circulation et d'un module de filtration membranaire.

Pour **le module de filtration**, notre choix s'est porté sur le module de filtration tubulaire monocanal en céramique commercialisé par TAMI-Industries (INSIDE Céram). Les caractéristiques de la membrane sont présentées dans le Tableau II-6. Le porte-membrane associé à la membrane a été commandé chez le même fournisseur. Il est fabriqué en acier inoxydable permettant une bonne résistante chimique lors de la filtration de suspensions acides ainsi qu'aux agents de nettoyage.

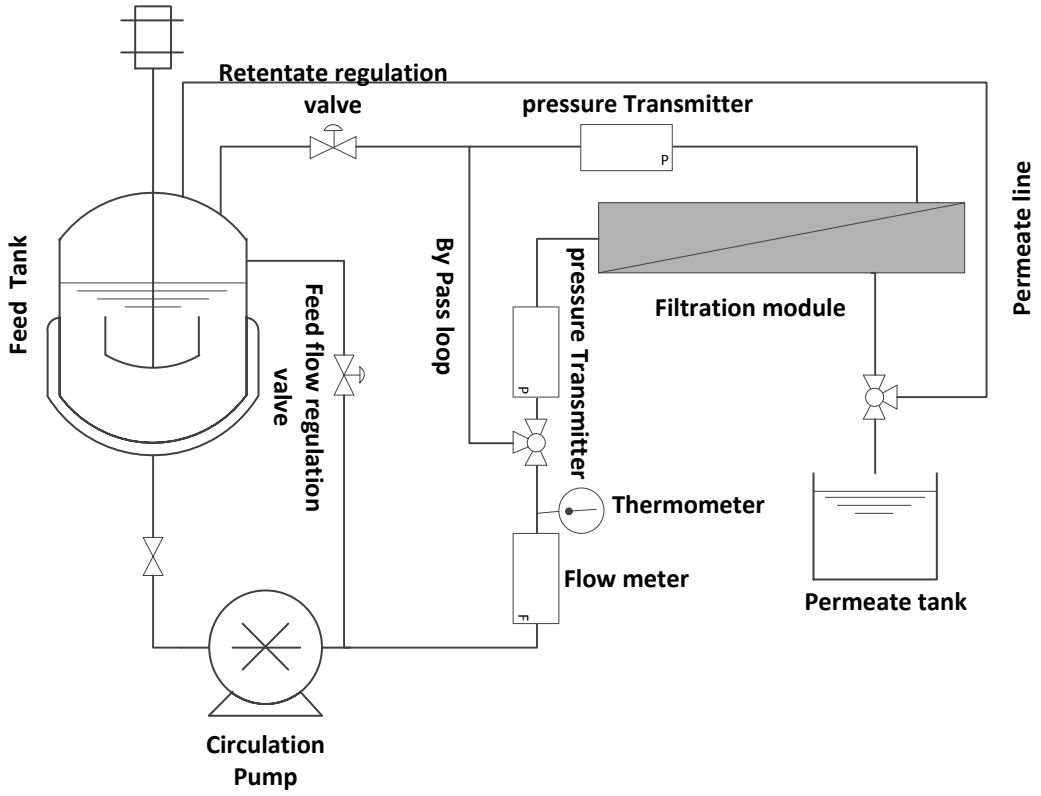


Figure II-9 : Schéma du pilote de filtration membranaire (filtration tangentielle).

Une pompe volumétrique à engrenages, AxFlow modèle C32AS80EMB, a été choisie comme pompe de circulation dans le circuit. Le choix du type de la pompe a été fait de façon à permettre d'étudier séparément l'effet de la vitesse de circulation à l'intérieur du module (et par conséquence du débit d'alimentation) et celui de la pression transmembranaire. Elle permet d'assurer des débits variant entre 2 et 10 L min^{-1} par variation de la vitesse de rotation de la pompe. Pour une régulation plus fine, un circuit by-pass muni d'une vanne de régulation a été prévu en renvoyant une partie du liquide dans le réservoir d'alimentation.

Tableau II-6 : Caractéristiques du module de filtration tubulaire (INSIDE Céram, TAMI).

Diamètre intérieur (mm)	6
Diamètre extérieur (mm)	10
Longueur (mm)	600
Surface (m^2)	0,011
Matériau	TiO_2
Diamètres de pores (µm)	0,8 et 1,4

Un débitmètre massique permet de mesurer le débit de la suspension à l'entrée du module. La vitesse de circulation à l'intérieur du module (m s^{-1}) a été calculée comme suit :

$$v = \frac{4Q_a}{\pi d^2}$$ *Équation II-7*

avec :

- Q_a est le débit d'alimentation (m^3 s^{-1})
- d est le diamètre intérieur du module (m)

Les vitesses de circulation testées ont été comprises entre 2 et 5 m s^{-1} correspondant à des Reynolds variant entre 12000 et 30000.

Le réservoir d'alimentation a été construit en verre avec un volume utile de 20 L. Il est muni d'une double enveloppe permettant la régulation de la température à l'intérieur du réservoir. La température de la double enveloppe est régulée à l'aide d'un cryothermostat (Ecoline, STAREDITION). Un agitateur à hélice permet d'agiter le contenu du réservoir. Une sonde de température placée à proximité du module permet de mesurer la température du fluide circulant dans le module membranaire.

La pression nécessaire à la filtration est imposée à travers le module à l'aide **d'une vanne de régulation** manuelle placée après le module membranaire. En réduisant la section de passage du fluide, la pression augmente à la sortie du module. **Deux capteurs de pression** placés à l'entrée et la sortie du module permettent de relever les valeurs de pression à l'amont et à l'aval. La pression transmembranaire moyenne appliquée (PTM) est alors calculée comme étant la moyenne des pressions à l'entrée et la sortie, la sortie perméat étant à pression atmosphérique.

Le débit de perméat est mesuré comme étant un débit massique en pesant une quantité de perméat pour un intervalle de temps donné. Le flux de perméat (L h^{-1} m^{-2}) est alors calculé comme étant le débit volumique par unité de surface comme suit :

$$J = \frac{Q_m}{\rho S}$$ *Équation II-8*

avec :

- Q_m : le débit massique (kg h^{-1})
- ρ : la masse volumique de l'eau (kg L^{-1})
- S : la surface de la membrane (m²)

Toute la tuyauterie du pilote a été réalisée en PVC-U, un matériau résistant aux conditions de filtration acide.

IV.2 Fractionnement des suspensions de SNC

Le pilote de filtration tangentielle a été utilisé pour l'étude de la filtration de suspensions de nanocristaux d'amidon neutres et acides afin de déterminer l'influence des paramètres de filtration (PTM, vitesse de circulation et concentration de la suspension) sur le colmatage et la transmission des nanocristaux d'amidon.

Une manipulation de filtration standard sur le pilote se déroule comme suit :

- Mise en place de la membrane préalablement humidifiée (en la plongeant dans un cylindre rempli d'eau de robinet) dans le module de filtration,
- Mesure de la perméabilité initiale à l'eau du réseau filtrée (0,2 µm) à 25°C,
- Filtration de la suspension de nanocristaux d'amidon aux conditions désirées,
- Vidange du pilote et mesure de la perméabilité à l'eau de la membrane en fin de filtration,

- Nettoyage chimique pour la régénération des membranes,
- Mesure de la perméabilité à l'eau de la membrane après nettoyage,
- Démontage de la membrane et conservation à sec à l'aire ambiante.

Les essais de filtration des suspensions de SNC ont été menés de deux façons différentes.

Des essais de filtration à pression constante ayant pour objectif l'étude de la transmission des SNC à différentes conditions opératoires. Pour ce faire, nous avons suivi le débit de perméat pendant 3 h de filtration en système fermé avec recyclage complet du retentât et du perméat dans le réservoir d'alimentation. Tout d'abord, une suspension de nanocristaux à la concentration voulue a été préparée par dilution de la suspension mère avec de l'eau du réseau filtrée : un volume de 4 L a été préparé à chaque fois. La suspension est ensuite maintenue sous agitation dans le réservoir d'alimentation à l'aide de l'agitateur mécanique. Une fois que la température de la suspension atteint 25°C, la pompe d'alimentation est actionnée et la vitesse de rotation est fixée à la valeur désirée. Ensuite, la pression transmembranaire est fixée en sectionnant progressivement la vanne sur le circuit du retentât. Une fois tous les paramètres fixés, l'évolution du débit de perméat est suivi en mesurant manuellement toute les dix minutes le volume qui s'écoule pendant un certain intervalle de temps (typiquement 60 secondes).

Pour évaluer la transmission des SNC à travers les différentes membranes, nous avons prélevé des échantillons du perméat et mesuré leur DCO. L'échantillonnage s'est fait à raison de 50 mL prélevé après une heure de filtration. La transmission est calculée ensuite en utilisant l'équation suivante :

$$T\ (\%) = \frac{DCO_{perméat}}{DCO_{alimentation}} \times 100 \qquad \textit{Équation II-9}$$

Des essais de filtration à pression échelonnée inspirés de la méthode de détermination du flux critique développé par Espinasse (2003) ont également été menés. Ils ont été réalisés dans le but de comprendre la nature du colmatage (réversible ou irréversible) lors de la filtration des suspensions de SNC. Une représentation schématique de la méthode de filtration est représentée sur la Figure II-10. Pour une suspension à une concentration donnée et à vitesse de circulation constante, la pression transmembranaire est augmentée progressivement pour des durées déterminées (paliers 1 et 3) puis relâchée (paliers 2 et 4). Durant tous les paliers les flux de perméat sont continuellement enregistrés. Nous avons choisi d'étudier des pressions variant entre 0,5 et 2 bar en augmentant d'un pas de 0,5 bar à chaque fois. La durée de

l'échelon a été fixée à 30 min : c'est une durée jugée suffisante pour atteindre un flux de perméat stationnaire au vue des résultats précédemment obtenus. La pression est ensuite relâchée à la valeur de la pression de l'échelon précédant pour une durée de 5 min avant d'être augmentée ensuite. Les essais ont été réalisés à 25°C en mode de circulation complet. Pour chaque échelon, le débit de perméat a été mesuré toutes les 5 minutes.

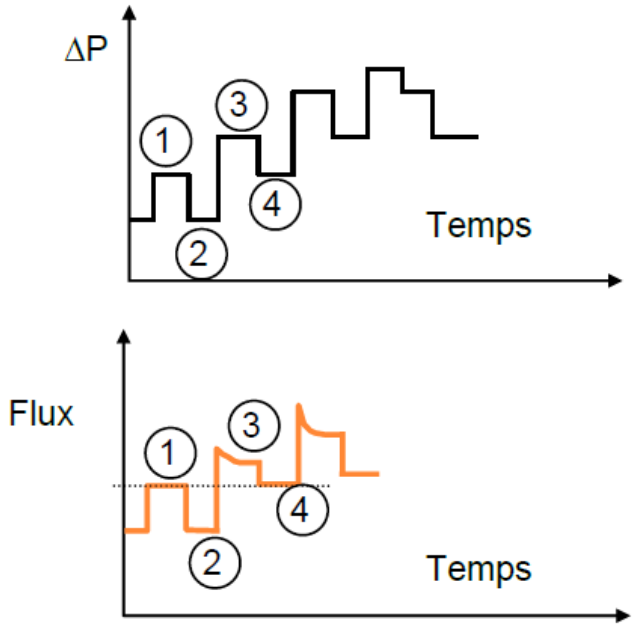


Figure II-10 : Représentation schématique de la méthode de filtration à échelon de pression (Espinasse, 2003).

IV.3 Procédure de nettoyage

À la fin de chaque étape de filtration une procédure complète de lavage chimique des membranes a été nécessaire pour récupérer la perméabilité initiale des membranes. La procédure de nettoyage standard préconisée par le fournisseur des membranes fait intervenir d'une manière consécutive des lavages basiques et acides. Nous avons opté pour des agents de lavage standard. Pour le lavage basique, nous avons utilisé une solution de soude additionnée ou non d'hypochlorite de sodium. Le lavage acide, quant à lui, a été réalisé à l'aide d'une solution d'acide nitrique. Les concentrations des agents nettoyants, la durée et la température des étapes de lavage acide et basique ont été modifiées au cours de l'avancée de l'étude pour pouvoir trouver la meilleure procédure de lavage.

Une séquence standard de nettoyage se déroule comme suit :

- Vidange du pilote à la fin de la filtration et rinçage à l'eau du réseau jusqu'à élimination totale des traces de suspension,
- Démontage de la membrane et élimination de la couche d'amidon interne par lavage mécanique à l'aide d'un goupillon,
- Mise en circulation d'une solution de soude chaude (additionnée ou non d'hypochlorite de sodium à 200 ppm) avec ou sans application de pression sur le module pendant une durée déterminée et une température constante en circuit fermé,
- Vidange de la solution de soude et rinçage du pilote à l'eau du réseau chaude jusqu'à ce que le pH du perméat atteigne la valeur du pH de l'eau,
- Circulation d'une solution d'acide nitrique avec ou sans application de pression sur le module pendant une durée déterminée et une température constante en circuit fermé,
- Vidange de la solution d'acide et rinçage du pilote à l'eau du réseau chaude jusqu'à ce que le pH du perméat atteigne la valeur du pH de l'eau,
- Mesure de la perméabilité à l'eau à 25°C.

Le Tableau II-7 résume les températures et les concentrations des agents de nettoyage. Pour pouvoir évaluer la contribution de chaque agent de nettoyage, une mesure de la perméabilité à l'eau a été réalisée à la fin de chaque étape. Les résultats de l'optimisation de la procédure de nettoyage seront présentés dans le chapitre 3 (3.2).

Tableau II-7 : Différents conditions de lavage.

Séquence	Produit	Concentration	Température (°C)	Durée (min)	PTM (bar)
Rinçage			20		0,12
Lavage basique	NaOH NaClO	5-20 g L^{-1} 200 ppm	50	30-60	0,12 ou 1
Rinçage	Eau		50		0,5 ou 1
Lavage Acide	HNO_3 (58%)	4mL/L	50	15-30	0,12 ou 1
Rinçage	Eau		50		0,5 ou 1

À la fin de la séquence de nettoyage, la membrane est généralement démontée du module et conservée soit à l'état humide en la plongeant dans une eau additionnée de quelques gouttes d'hypochlorite de sodium, soit à sec.

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre résultat est divisé en trois sous-parties. La première présente les résultats de la caractérisation des suspensions de nanocristaux en termes de taille et de charge. La deuxième partie est consacrée à l'étude de fractionnement des suspensions neutres de SNC sur membranes planes et la modélisation du colmatage grâce aux mécanismes de colmatage à pression constante. Finalement, la troisième partie est consacrée aux essais de filtration en mode tangentiel sur membranes industrielles avec des suspensions de nanocristaux d'amidon neutres et des hydrolysats acides.

I. Caractérisation des suspensions de nanocristaux d'amidon

Dans cette première partie des résultats, nous aborderons la caractérisation des suspensions obtenues après hydrolyse acide de l'amidon de maïs cireux. Deux volets principaux seront discutés : la distribution granulométrique et la charge totale des particules. La connaissance de ces deux caractéristiques est un élément important pour la mise en place du procédé de séparation membranaire et pour l'évaluation de ses performances.

I.1 Analyse morphologique et granulométrique des suspensions de SNC

L'amidon de maïs cireux ainsi que les particules composant la suspension après hydrolyse ont été analysés par diverses techniques et à différents stades d'hydrolyse et de purification. Le but de ces caractérisations était d'évaluer les changements de granulométrie qui ont lieu au cours de l'hydrolyse de l'amidon et l'effet des post-traitements classiques par centrifugations successives sur la distribution de taille.

I.1.1 L'amidon de maïs cireux

L'amidon de maïs cireux a été observé au microscope optique à balayage (MEB) pour l'identification de la taille et de la morphologie des grains. La Figure III-1 représente une image MEB des grains natifs d'amidon. Nous pouvons distinguer deux populations de grains d'amidon : des grains avec une morphologie polyédrique et d'autres plus sphériques. La surface des grains semble homogène et lisse.

Du point de vue de la taille, des grains avec des diamètres de l'ordre de 10 à 17 µm coexistent avec des grains plus petits ayant un diamètre de 4 à 5 µm. L'analyse granulométrique par diffraction laser (Figure III-2) confirme la distribution bimodale des grains d'amidon avec l'apparition de deux pics : le premier centré sur 16 µm et le deuxième sur 4 µm. En moyenne les grains d'amidon présente un diamètre de 15,5 µm.

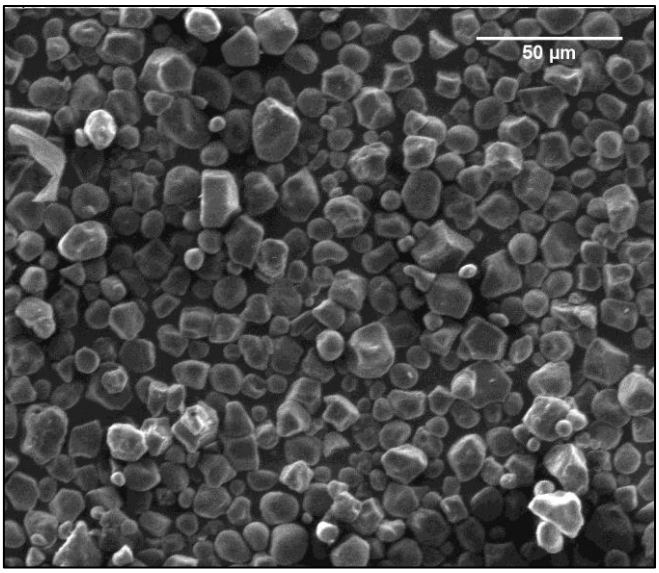


Figure III-1: Photographie MEB de grains natifs d'amidon de maïs cireux.

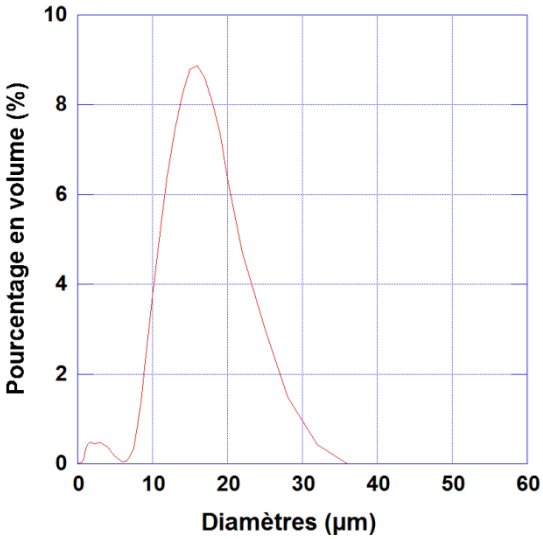


Figure III-2 : Distribution granulométrique des grains natifs d'amidon de maïs cireux analysée par diffraction laser.

I.1.2 Les nanocristaux d'amidon

I.1.2.1 Caractérisation des suspensions brutes

Les suspensions obtenues après 5 jours d'hydrolyse ont été analysées par microscopie FEG-SEM, diffraction laser et diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour la détermination de la taille et de la morphologie des particules (Figure III-3).

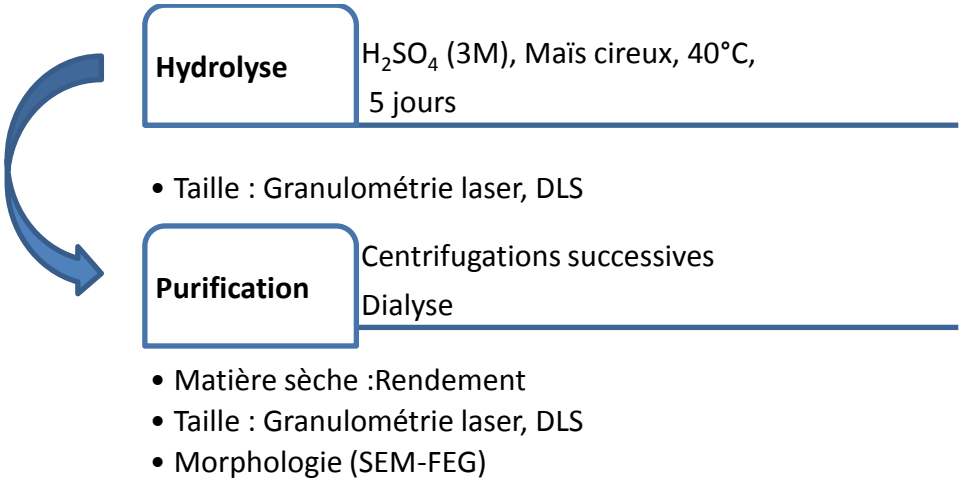


Figure III-3 : Schéma représentatif des différentes analyses réalisées pour caractériser les suspensions d'amidon au cours de l'hydrolyse acide et après purification.

L'analyse en microscopie FEG-SEM révèle des échantillons hautement hétérogènes. Des particules de différentes tailles et formes ont pu être observées. La Figure III-4 représente quelques images types obtenues par microscopie FEG-SEM. Généralement, les **nanocristaux d'amidon** sont observés dans **des structures en grappe**. On peut y distinguer de petits éléments aux bords légèrement arrondis à carrés. Ces motifs de tailles variables (entre 30 à 70 nm) se collent les uns aux autres pour former des grappes de quelques centaines de nanomètres (300 à 600 nm) qui peuvent même aller jusqu'à des tailles de 1 µm.

D'autre part, nous avons pu observer des structures micrométriques plus compactes comme celles représentées sur la Figure III-5. Elles sont généralement en forme de feuillet et présentent des porosités apparentes. Ces structures sont probablement des grains d'amidon dont l'hydrolyse n'a pas atteint un stade avancé et qui peuvent sans doute encore évoluer.

Ces observations concordent avec ce qui a été précédement décrit dans la littérature (Angellier, 2005 ; LeCorre et al., 2011) et confirment que l'hydrolyse acide des grains d'amidon ne se fait pas de la même manière pour tous les grains. Toutefois, même si nous nous sommes placés dans des conditions d'analyse où l'aggrégation des particules est minimisée (forte dilution des suspensions mères et homogénéisation à haut cisaillement) nous n'avons pas pu observer de nanocristaux d'amidon individualisés avec des tailles de 40-50 nm décrits dans la litérature.

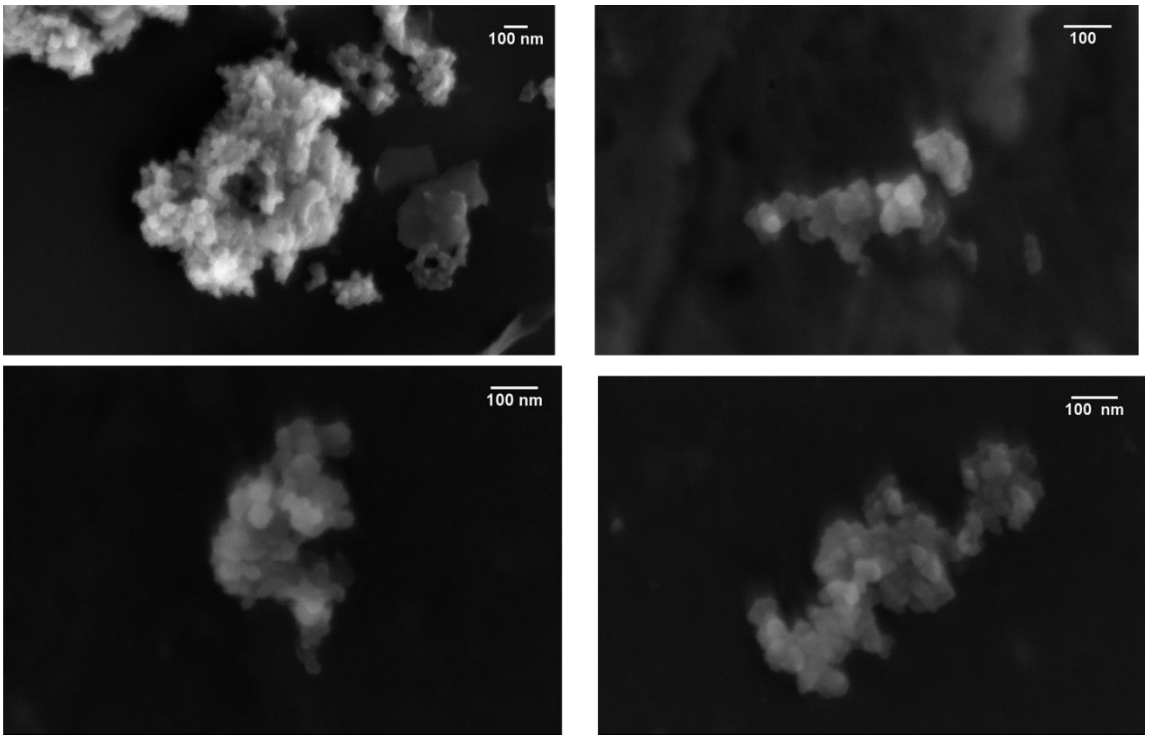


Figure III-4 : Imagerie FEG-SEM de grappes de nanocristaux d'amidon après 5 jours d'hydrolyse.

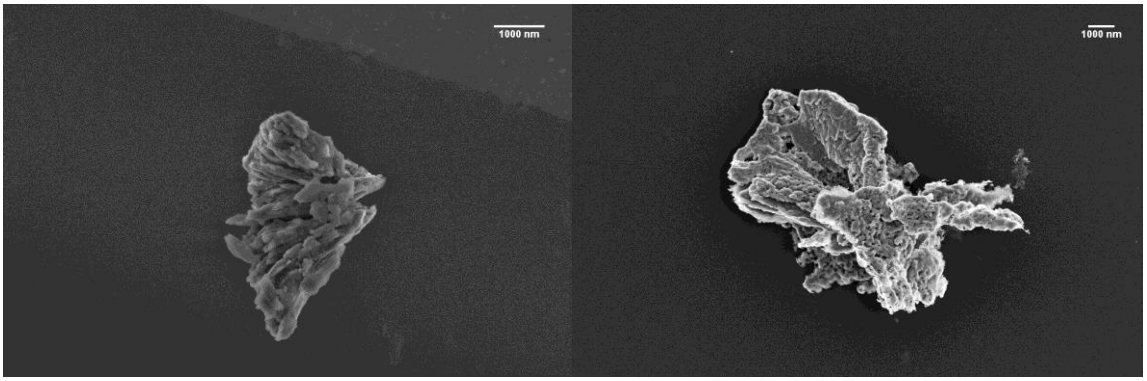


Figure III-5 : Grains d'amidon partiellement hydrolysés observés par microscopie FEG-SEM dans les suspensions purifiés après 5 jours d'hydrolyse.

L'observation microscopique se limite à quelques objets. Le développement du procédé de fractionnement par microfiltration nécessite une connaissance de la distribution granulométrique des particules dans l'ensemble de la suspension. Les techniques d'analyse granulométrique se basant sur la diffraction ou la diffusion de la lumière sont plus adaptées compte tenu du nombre d'objets plus élevé pris en compte lors de la mesure. Nous avons donc choisi d'analyser les suspensions par diffraction laser et par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Comme montré sur la Figure III-6, la suspension analysée par **diffraction laser** présente une distribution multimodale signe de la présence de plusieurs populations de

particules au sein de la suspension. Les deux pics sont centrés autour de 2 et 10 µm. Le D_{50} mesuré est de 2,63 µm. En se basant sur les observations microscopiques, nous pouvons penser que la première population correspondrait **à des grappes de nanoparticules** tandis que la deuxième population correspondrait **aux grains d'amidon partiellement hydrolysés**. Ce résultat confirme encore une fois l'hétérogénéité de la suspension.

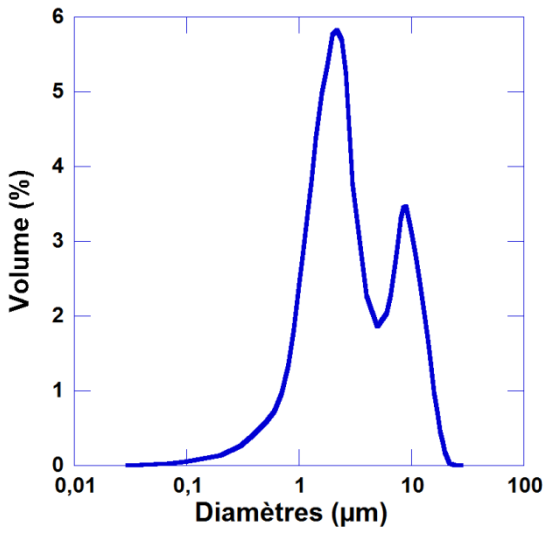


Figure III-6 : Distribution granulométrique d'une suspension neutralisée par centrifugation et déterminée par diffraction laser.

Le granulomètre laser utilisé offre la possibilité d'appliquer des ultra-sons sur la suspension au cours de la mesure. Ce traitement permet une meilleure homogénéisation des suspensions ainsi que la vérification de la présence d'agrégats. Les ultra-sons ont été appliqués en phase de dispersion avec des durées de 30, 60, 120 et 300 s. Les distributions granulométriques obtenues sont présentées sur la Figure III-7. En comparaison avec la mesure sans ultra-sons, la distribution granulométrique montre une augmentation de l'intensité du pic à 2 µm et l'apparition d'un nouveau pic de faible intensité centré sur 200 nm. En revanche, l'intensité du pic à 10 µm diminue et ce d'autant plus que la durée d'application des ultra-sons augmente jusqu'à sa disparition après 5 min de dispersion. Ceci indique qu'une fraction de la population des particules correspond en réalité à des agrégats qui sont facilement détruits par une faible dose d'ultra-sons. Les liaisons entre les particules apparaissent donc comme assez faibles.

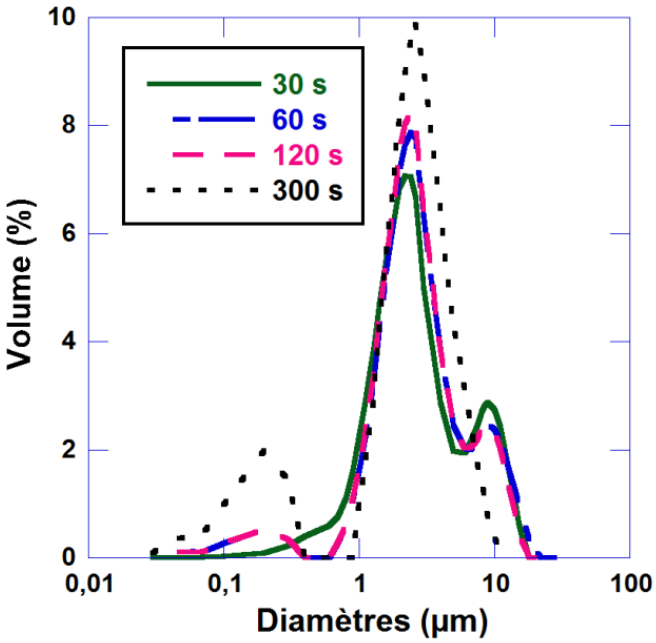


Figure III-7 : Effet de la durée des ultra-sons lors de la mesure en diffraction laser sur la distribution de taille des particules en suspension.

Toutefois, la diffraction laser est peu précise pour les faibles tailles de particules. Pour cette raison, nous avons effectué des analyses granulométriques en **diffusion dynamique de la lumière** (DLS). Une distribution granulométrique type, obtenue par DLS, est représentée sur la Figure III-8. Les suspensions présentent généralement une large distribution de taille centrée sur des valeurs proches de 1 µm. L'indice de polydispersité est généralement supérieur à 0,2 indiquant que la présence de plusieurs populations de particules dans la suspension.

Il est évident que la mesure par DLS rencontre certaines limites. En effet, cette technique est mal adaptée pour la mesure de suspensions hétérogènes et comportant des particules micrométriques, ces particules diffusant plus de lumière que les particules nanométriques. Ainsi, même si les grosses particules sont présentes en faible quantité, le signal qu'elles engendrent est plus intense que le signal des petites particules. Les distributions granulométriques se trouvent alors décalées vers des valeurs plus grandes que les diamètres réels des particules dans la suspension. Néanmoins, l'objectif de notre étude étant d'isoler les particules nanométriques à partir de suspensions hétérogènes, l'utilisation de la technique à des fins de comparaison pour l'évaluation des performances du procédé reste intéressante.

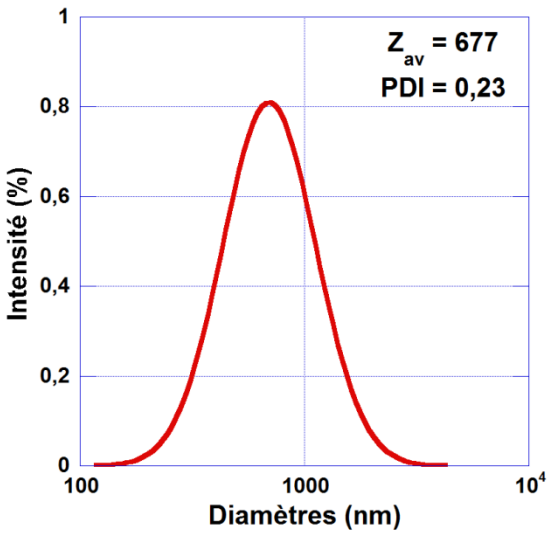


Figure III-8 : Distribution de la taille des particules en suspension déterminée par DLS.

I.1.2.2 Effet du post-traitement sur la taille des particules

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que les suspensions récupérées après la procédure de neutralisation classique par centrifugations successives présentent une large distribution granulométrique du fait de la présence de nanoparticules, d'aggrégats de nanoparticules et de grains d'amidon partiellement hydrolysés. Même si la présence de grains d'amidon partiellement hydrolysés est indéniable et constitue l'une des raisons des distributions hétérogènes observées, une question se pose par rapport aux agrégats de nanoparticules : sont-ils le résultat du post-traitement ou sont-ils présents dès le départ dans la suspension hydrolysée? Pour répondre à cette question, nous avons réalisé l'analyse granulométrique de suspensions acides diluées avant et après neutralisation par centrifugation/redispersion. Les résultats obtenus en DLS sont présentés sur la Figure III-9, ceux par diffraction laser sur la Figure III-10.

Que se soit par DLS ou diffraction laser, les analyses montrent une différence entre les distributions de tailles dans les suspensions avant (à l'état acide) et après neutralisation. Si la DLS ne permet d'observer qu'un léger déplacement du diamètre moyen vers les plus grands diamètres, signe d'une aggrégation possible des suspensions lors des phases de lavage, l'analyse par diffraction laser donne plus d'informations. En effet, nous observons que la suspension acide (avant traitement) présente principalement une population homogène centrée sur 10 µm (Figure III-10). Une faible dose d'ultra-sons au cours de la dispersion (60 s) fait apparaitre une deuxième population à 2 µm, ce qui confirme que les structures obtenues après

hydrolyse acide sont assez fragiles. Après les étapes de centrifugation/re-dispersion, la suspension présente trois populations de particules à 100, 10 et 2 µm.

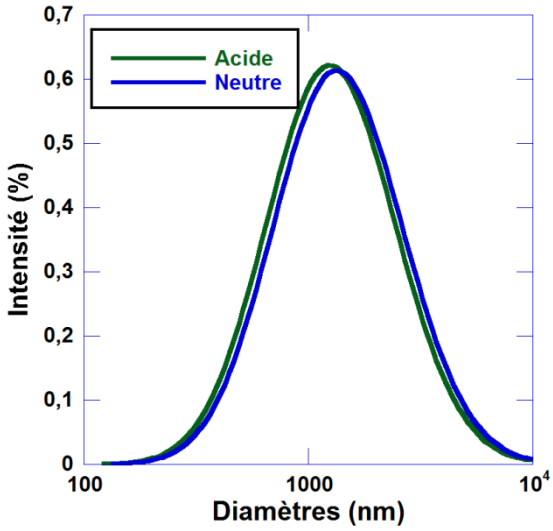


Figure III-9 : Effet du post-traitement par centrifugation sur la distribution de taille des particules déterminée par DLS.

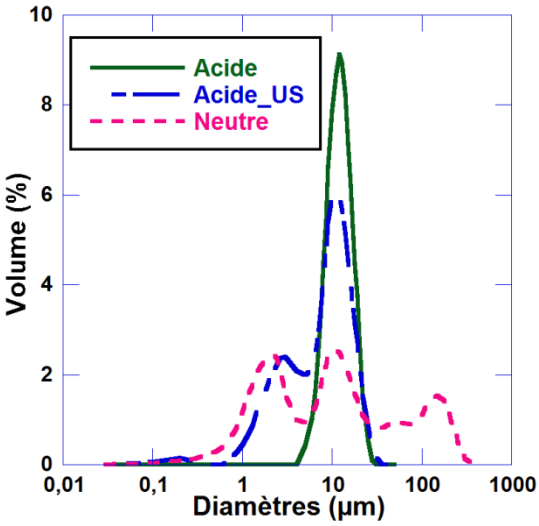


Figure III-10 : Effet du post-traitement sur la distribution granulométrique des particules mesurée par diffraction laser.

Il apparait donc que le post-traitement a deux effets différents :

- d'une part, la centrifugation favorise l'agglomération des particules (l'observation d'une population à 100 µm qui n'existait pas dans le milieu acide confirme cette hypothèse),

- D'autre part, la redispersion à haut cisaillement avec l'ultra-turrax fragmente les grains d'amidon fragilisés par l'hydrolyse et crée des particules de petites tailles (l'apparition du pic à 2 µm).

I.2 Cinétique d'hydrolyse

I.2.1 Evolution de la quantité et de la morphologie des nanocristaux au cours de l'hydrolyse

Dans les travaux antérieurs, le rendement de la réaction d'hydrolyse a été estimé sur la base de la matière totale récupérée après les cycles de centrifugation. Au regard des résultats de caractérisation des suspensions obtenues par le protocole de production classique (Figure II-1), nous pouvons dire que ces suspensions sont en fait un mélange d'agrégats de nanoparticules et d'amidon partiellement hydrolysé. De ce fait, les rendements calculés, qui sont de l'ordre de 15%, peuvent surestimer la quantité réelle de nanoparticules obtenues à la suite des 5 jours d'hydrolyse (malgré la perte de nanocristaux au début des centrifugations).

Pour avoir une meilleure idée de la quantité de nanocristaux obtenus à l'issue de l'hydrolyse (conduite dans les conditions optimale de Angellier (2005)), nous avons modifié légèrement le protocole de production en incorporant une étape de filtration sur toile de Nylon (1 µm) directement à la fin de l'hydrolyse et avant la neutralisation par centrifugation (Figure III-11). L'étape de filtration permet, en effet, de fractionner la suspension hétérogène en éliminant les grains d'amidon partiellement hydrolysés et ayant une taille supérieure à 1 µm. Elle est effectuée avant centrifugation pour éviter d'éliminer des agrégats de particules de petites dimensions qui, comme on l'a montré précédemment, peuvent se former au cours de l'étape de purification. La quantité de particules récupérées à la fin du protocole modifié a été déterminée afin de calculer un rendement de production de nanoparticule d'amidon (rapport de la masse en matière sèche récupérée après séchage de la suspension neutre par rapport à la masse initiale d'amidon).

La manipulation a été réalisée à différentes durées d'hydrolyse (6, 16, 24, 72 et 120 h) pour pouvoir suivre l'apparition des nanocristaux dans la suspension (Figure III-12). Le rendement en nanocristaux augmente progressivement au cours du temps : les valeurs varient de 0,06 % à 6 heures d'hydrolyse à 5 % au bout de 5 jours.

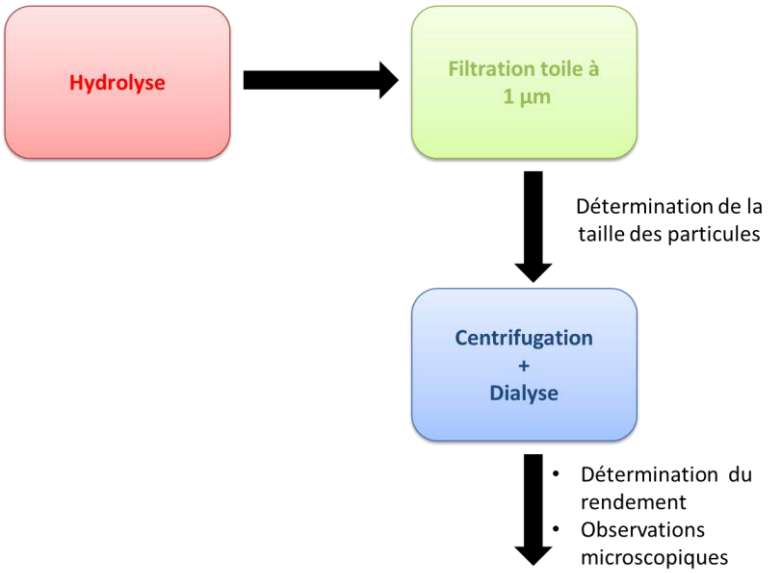


Figure III-11 : Schéma représentatif de la méthode de suivi du rendement de l'hydrolyse et de la quantification des SNC.

Les résultats antérieurs rapportent des valeurs de 15 % au bout des 5 jours avec la même source d'amidon et dans les mêmes conditions d'hydrolyse. Au vu des quantités récupérées avec le protocole modifié et la filtration à 1 µm, il apparait que la suspension brute après les 5 jours d'hydrolyse est constituée majoritairement de grains d'amidon partiellement hydrolysés. Dans leurs travaux, LeCorre et al. (2011) suggèrent que les nanocristaux qui apparaissent au cours des premières 24 h sont susceptibles de continuer à s'hydrolyser en sucres ce qui explique en partie les faibles rendements observés.

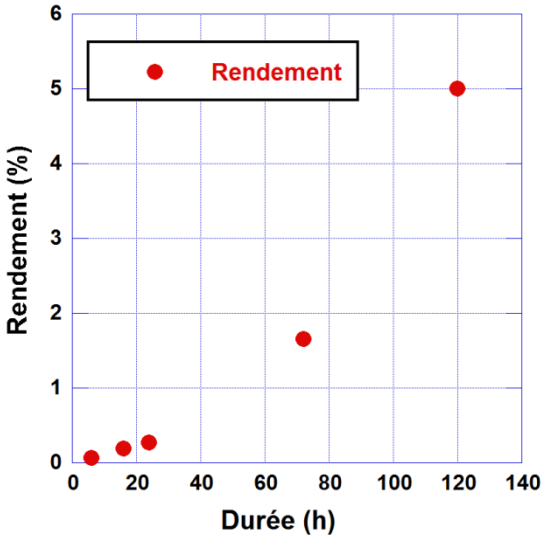


Figure III-12 : Évolution de la quantité de nanocristaux isolés après filtration à 1 µm en fonction de la durée d'hydrolyse.

Nous avons prélevé des échantillons à 6 et 16 h pour des analyses microscopiques afin de vérifier la morphologie des particules obtenues. Les images sont présentées sur les figures III-13 et III-14, respectivement et révèlent des structures similaires à celles obtenues au bout des 5 jours. Des amas de quelques centaines de nanomètres (300 à 600 nm) constitués de nanoparticules (30 à 60 nm) de morphologie plus au moins bien définie peuvent être identifiés. Cependant, dans ces échantillons, nous observons que les agrégats sont plus petits que sur la Figure III-4. Ceci peut être dû au traitement à l'Ultra-Turrax. En effet, les suspensions récupérées après 6 et 16 h sont moins concentrées (puisqu'elles ont été filtrées avant la neutralisation) et l'effet cisaillant de la dispersion peut être plus marqué et fragmenter d'autant plus les particules.

Mais si ces structures sont présentes très tôt dans la suspension, elles peuvent disparaitre si l'attaque acide se prolonge. Toutefois, si nous considérons la quantité à laquelle sont récupérés ces nanocristaux, nous pouvons conclure que les suspensions sont majoritairement composées d'entités micrométriques. Ces entités sont susceptibles de donner des nanocristaux avec une hydrolyse prolongée ou un post-traitement. Il est donc indéniable que la production en batch des nanocristaux d'amidon est loin d'être la méthode de production la plus adaptée et la plus rentable.

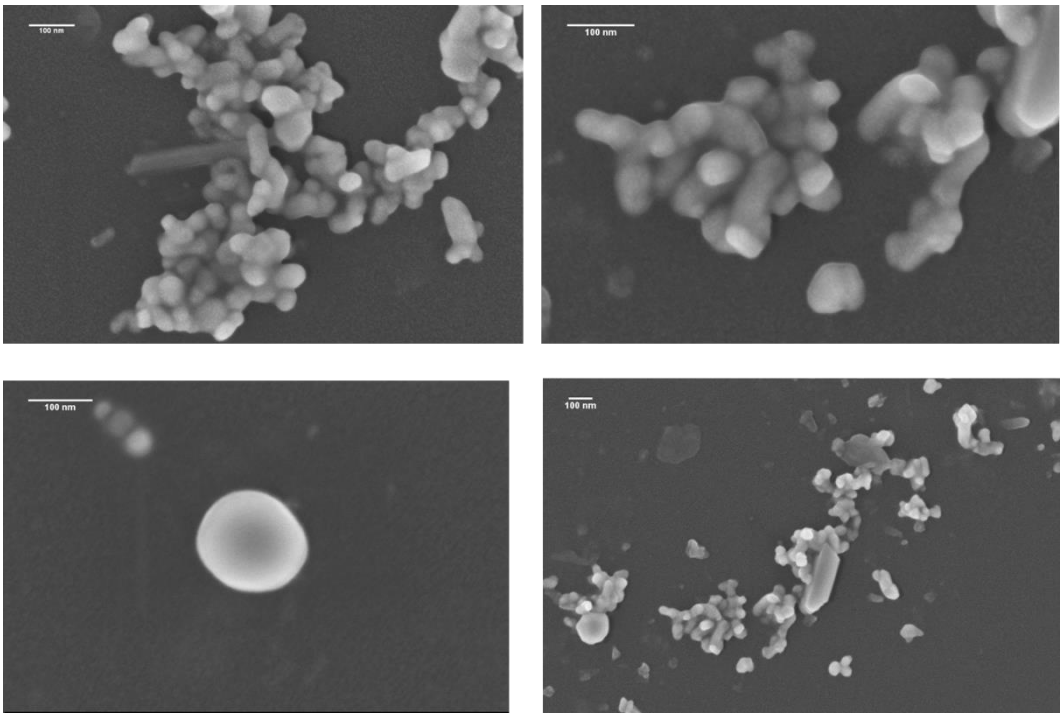


Figure III-13 : Imagerie FEG-SEM de SNC après 6 h d'hydrolyse.

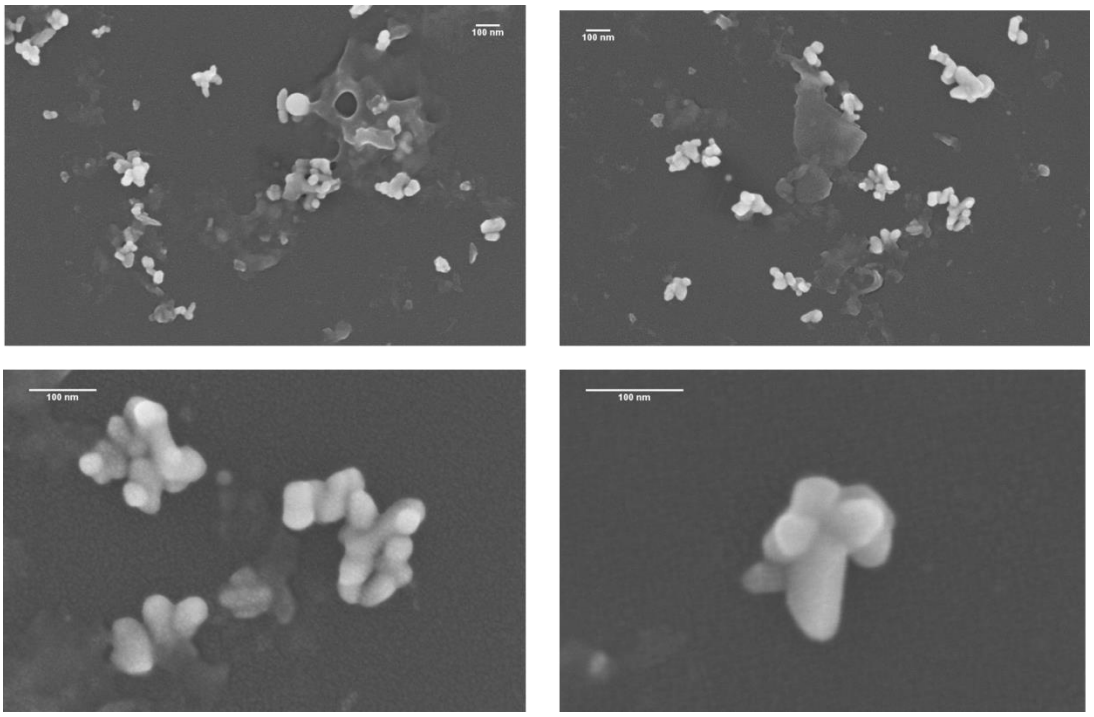


Figure III-14 : Imagerie FEG-SEM de SNC après 16 h d'hydrolyse

I.2.2 Évolution de la taille des particules au cours de l'hydrolyse

La Figure III-15 représente l'évolution de la distribution de taille des particules d'amidon au cours de l'hydrolyse. Ces analyses ont été réalisées avec les suspensions acides diluées mais sans aucun post-traitement. Les distributions granulométriques sont différentes selon la durée de l'hydrolyse. La distribution à 7 heures d'hydrolyse ne semble pas trop différente de celle de l'amidon natif avec les deux pics caractéristiques à 10 et 2 µm. Avec l'avancée de l'hydrolyse, nous remarquons la disparition du pic à 2 µm et une diminution progressive de l'intensité du pic à 10 µm après 24 h d'hydrolyse. Ceci indique que les grains de plus petite taille sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Toutefois, à ce stade, nous n'observons pas de pic au-dessous de 1 µm : comme nous l'avons montré précédemment, ceci est lié à la très faible quantité de petites particules présentes et probablement non détectées par le granulomètre.-Pour des durées supérieures à 48 h, nous observons un déplacement du pic à 10 µm vers des diamètres plus faibles et l'apparition d'un nouveau pic à 200 nm avec la libération en quantités plus importantes de nanocristaux.

D'une manière globale, le diamètre moyen observé diminue de 13,8 µm à 7 h d'hydrolyse pour atteindre 9 µm après 120 h.

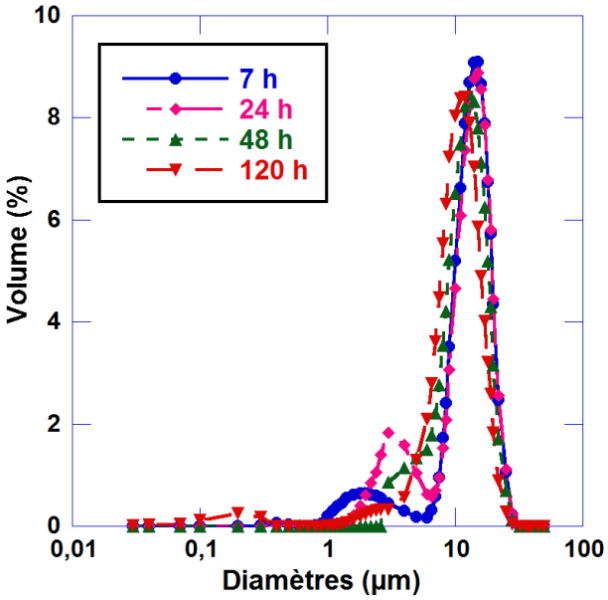


Figure III-15 : Distribution granulométrique des particules d'amidon en suspension acide à différentes durées d'hydrolyse déterminée par diffraction laser.

L'ensemble de ces résultats confirme les travaux antérieurs de (Angellier et al., 2004a; LeCorre et al., 2011) sur l'hétérogénéité des suspensions de nanocristaux d'amidon. Ils permettent également d'amener des éléments nouveaux. Il apparaît ainsi que les étapes de centrifugation contribuent à faire croître les dimensions des particules en suspension en provoquant leur agglomération. D'autre part, nous avons montré qu'une fraction importante des particules en suspension était retenue au cours d'une filtration sur toile (1µm) effectuée avant les étapes de purification (centrifugation + dialyse). Les particules submicroniques sont donc présentes en faible quantité dans les suspensions hydrolysées. Enfin, il est important de souligner que même s'il existe des nanocristaux isolés dans les suspensions étudiées, il s'avère que leur détection est difficile et que leur nombre semble très faible. Au regard de ces éléments, il apparaît que nommer ces suspensions « suspensions de nanocristaux d'amidon » constitue un abus de langage. Nous continuerons néanmoins à utiliser cette appellation dans ce travail.

Les caractérisations que nous avons réalisées ne permettent cependant pas de répondre clairement aux questions suivantes : (1) peut-on considérer que ces suspensions contiennent principalement deux grands types de structures : les nanocristaux d'amidon (isolés ou en grappe) et les grains d'amidon partiellement hydrolysés ? (2) si oui, quelles sont les fractions relatives de ces structures à un instant donné et comment évoluent-elles en fonction du temps ? (3) les grappes de nanocristaux observées résultent-elles de phénomènes

d'agglomération (notamment au cours du séchage des suspensions pour des observations en imagerie) ou constituent-elles des structures résultant de l'hydrolyse ? et si oui, quelle est la force des liaisons entre nanocristaux au sein des grappes observées ?

En conclusion, il convient de rappeler que des études antérieures ont démontré que des nanocristaux pouvaient se former au tout début de l'hydrolyse, et qu'ils continuaient à s'hydrolyser après leur formation. Dans ce contexte, les observations que nous avons faites ne correspondent donc qu'à une image instantanée résultant de ces deux mécanismes de formation et de disparition. Dans l'objectif d'améliorer à la fois la qualité des suspensions produites en termes de distribution granulométrique ainsi que le rendement de l'opération d'hydrolyse, ce travail confirme que l'étude de la filtration constitue une étape importante.

I.3 Charge

Les nanocristaux d'amidon obtenus par hydrolyse en milieu acide sulfurique peuvent porter à leur surface des groupements chargés. Dans une première partie, les résultats des dosages conductimétriques et de l'analyse élémentaire pour la détermination de la quantité de groupements chargés seront présentés. Ensuite, nous étudierons l'évolution du potentiel zêta des particules en fonction du pH de la suspension.

Il est communément admis que les nanocristaux d'amidon présentent une charge de surface négative lorsqu'ils sont en suspension dans l'eau. Par analogie avec l'hydrolyse de la cellulose pour la production de nanocristaux de cellulose, il a souvent été décrit dans la littérature (Abitbol et al., 2013 ; Araki et al., 1998 ; Bondeson et al., 2006) que l'hydrolyse en milieu acide sulfurique de l'amidon peut engendrer des groupements ester de sulfate $(-O-SO_3^-)$responsables de la stabilité des suspensions finales. Ces groupements sont des groupements acides forts et ont une constante de dissociation de l'ordre de 1. Toujours dans le cas de la cellulose, Araki et al. (1998) supposent la possibilité d'apparition de groupements acides carboxyliques ($R-COO^-$), qui sont des acides faibles, à la surface des nanocristaux de cellulose suite à l'oxydation de la cellulose par l'acide sulfurique. Dans le cas des nanocristaux d'amidon, l'existence de groupements acide carboxylique n'a pas été vraiment étudiée. Ce sujet a été a été abordé par Angellier et al. (2005). Ces auteurs l'expliquent par la possible existence d'impuretés résiduelles sur les SNC provenant de lipides présents habituellement en petites quantités dans les maïs cireux à hauteur de 0,23 % (Buléon et al., 1998).

I.3.1 Détermination de la quantité de groupements chargés par dosage conductimétrique

Le titrage conductimétrique a été réalisé pour des suspensions de nanocristaux récupérées après 3, 5 et 7 jours d'hydrolyse selon le protocole classique de production (Figure II-1) afin de déterminer la quantité des groupements chargés. La Figure III-16 représente une courbe de titrage type obtenue lors des essais pour une durée d'hydrolyse de 5 jours.

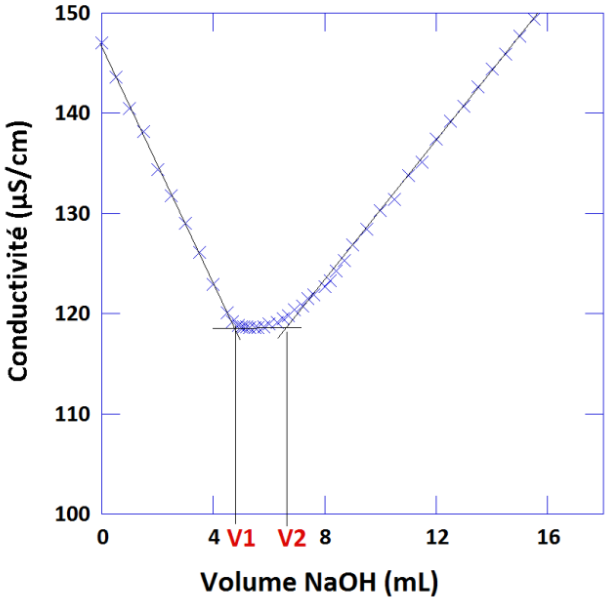


Figure III-16 : courbe de dosage conductimétrique d'une suspension de nanocristaux d'amidon par la soude à 0,01 M.

Trois segments linéaires peuvent être facilement identifiés. Pour le premier, la conductivité décroit. Pour le deuxième segment, la conductivité est sensiblement constante et pour le troisième, elle augmente. Cette courbe correspond au titrage d'un mélange de groupements acides forts et acides faibles. En effet, au début du titrage, le milieu est acide suite à l'ajout de HCl et les groupements d'acide faibles sont sous leur forme protonée. Au fur et à mesure de l'ajout de la soude, les protons libres réagissent avec les ions hydroxyle et la conductivité du milieu diminue jusqu'au dosage de tous les acides forts (acide libre et groupements acides à la surface des SNC). Les acides faibles ont ensuite dosés et la conductivité reste sensiblement constante. L'excès de soude à la fin de la neutralisation implique l'augmentation de conductivité. Selon la constante de dissociation des groupements d'acides faibles, le plateau peut être plus ou moins horizontal avec une conductivité constante

ou bien une conductivité qui croit petit à petit avant le point d'inflexion. Le volume à la première l'équivalence (V_1) représente donc la somme des volumes nécessaires à la neutralisation de la quantité d'acide chlorhydrique ajouté en début du dosage et des groupements d'acide forts associés à l'amidon après hydrolyse. La différence entre les volumes du deuxième (V_2) et du premier point d'inflexion (V_1) permet de déterminer la quantité des groupements d'acide faibles.

La détermination de la quantité d'acide fort dans les suspensions de nanocristaux d'amidon par la méthode conductimétrique n'a pas été concluante du fait de la faible quantité de groupements par rapport à la précision de la méthode. En effet, pour tous les essais réalisés la quantité de soude ajoutée au premier point d'équivalence coïncidait avec la quantité nécessaire pour la neutralisation de l'acide chlorhydrique ajoutée au début du dosage (5 mL). Pour contourner le problème, la quantité d'acide fort (ester de sulfate) a donc été déterminée par analyse élémentaire du soufre. Les teneurs en soufre ont été ensuite exprimées en une concentration en déterminant les degrés de substitution respectifs. Les résultats sont présentés dans le tableau III-1. Les valeurs varient entre 0,028 et 0,042 % (8,7 à 13,2 mmol kg^{-1}). Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par Angellier (2005). Le taux de soufre augmente avec la durée de l'hydrolyse signifiant que plus on prolonge l'hydrolyse, plus on introduit de groupements sulfate à la surface des nanocristaux. Un comportement similaire a été décrit pour le cas des nanocristaux de cellulose avec une augmentation des groupements sulfate avec la durée de l'hydrolyse (Bondeson et al., 2006).

La quantité d'acide faible varie quant à elle entre 32 à 38 mmol kg^{-1} sans effet notable de la durée de l'hydrolyse au vu de la faible différence entre les valeurs mesurées. Cette quantité apparaît donc comme largement supérieure à celle des acides forts.

Tableau III-1: Concentration des acides forts et faibles.

	Acide Fort (%)	**Acide Faible (mmol kg^{-1})**
3 jours	0,028 (8,7 mmol kg^{-1})	34
5 jours	0,034 (10,6 mmol kg^{-1})	38
7 jours	0,042 (13,2 mmol kg^{-1})	32

Ces résultats démontrent que la stabilité relative des suspensions de nanocristaux n'est pas le résultat des seuls groupements ester de sulfate mais également de groupements d'acides faibles, qui jouent de plus un rôle sans doute prépondérant du fait de leur quantité relativement élevée. **En suspension dans l'eau, à des pH supérieurs à 6, ces deux groupements seront dans leur forme dissociée et confèreront aux nanocristaux une charge négative favorisant la répulsion électrostatique entre les particules.**

Afin d'identifier la nature des groupements d'acide faible et si ils correspondent ou non à des groupements d'acide carboxylique, nous avons réalisé une analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les spectres des SNC et de l'amidon natif sont présentés sur la Figure III-17.

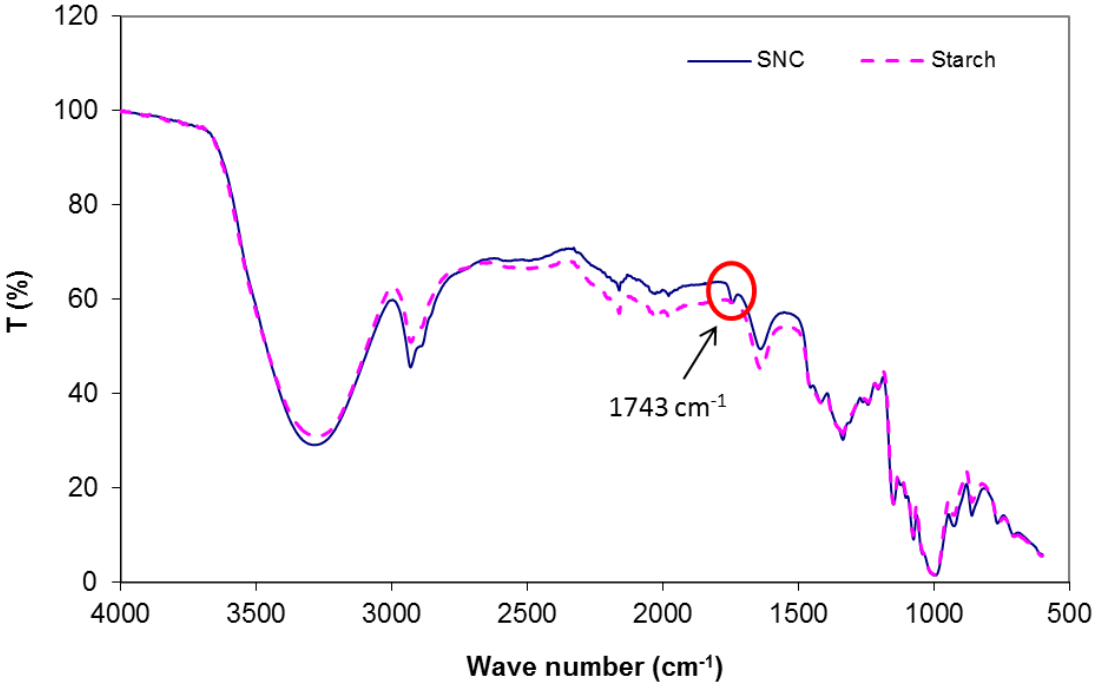


Figure III-17 : Spectre infra rouge de l'amidon natif et des nanocristaux d'amidon.

Les deux spectres présentent les bandes d'absorption caractéristiques de l'amidon : la bande d'absorption des -OH alcooliques vers 3442 cm^{-1}, la bande d'élongation des $-CH_2$ vers 2930 cm^{-1}, les bandes successives à 1159, 1020 et 1082 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux liaisons glycosidiques (-C-O-C-), aux fonctions alcooliques (-C-OH) et aux -C-O-C- de l'unité glucose. Néanmoins, sur le spectre des nanocristaux, nous observons une nouvelle bande d'absorption à une longueur d'onde de 1743 cm^{-1}. Cette bande est caractéristique du groupement carbonyle (-C=O). Nous pouvant alors conclure que les

groupements acides faibles révélés par le titrage conductimétrique sont des groupements acides carboxyliques.

Deux hypothèses peuvent justifier la présence de ces groupements à la surface des SNC : soit la présence d'impuretés comme les lipides dans l'amidon natif et qui subsistent après l'hydrolyse et les différentes étapes de purification, soit l'oxydation de certains groupements au cours de l'hydrolyse. La fraction lipidique dans l'amidon de maïs cireux est majoritairement constituée de phospholipides (Buléon et al., 1998). L'analyse élémentaire réalisée sur des SNC lyophilisés a révélé une très faible quantité de phosphore de l'ordre de 0,002 %. Par conséquent, il nous semble peu probable que les acides carboxyliques révélés par le dosage conductimétrique et la spectroscopie FTIR proviennent d'impuretés lipidiques. Il est plus probable que l'acide sulfurique à la concentration utilisée pour l'hydrolyse de l'amidon (3M) agisse comme un oxydant. Ceci est d'autant plus vrai que nous observons parfois un brunissement des suspensions au bout des 5 jours d'hydrolyse.

I.3.2 Mesure du Potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta permet d'accéder à la charge totale des particules et renseigne sur la stabilité des particules en suspension. La mesure du potentiel zêta a été réalisée pour les suspensions de nanocristaux produites selon le protocole classique après différentes durées d'hydrolyse (3, 5 et 7 jours) et pour différentes valeurs de pH à force ionique constante de 1 mM. Les résultats des différentes mesures sont représentés sur la Figure III-18.

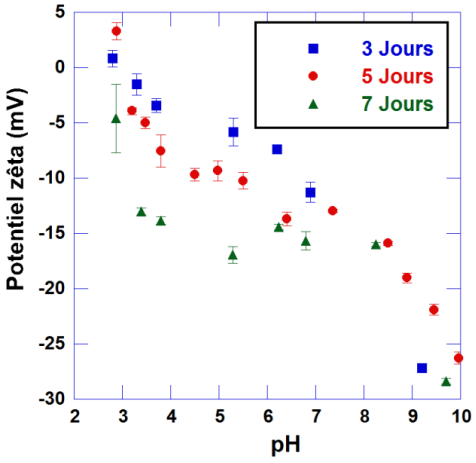


Figure III-18 : Variation du potentiel zêta des suspensions de nanocristaux d'amidon en fonction du pH à force ionique constante égale à 1 mM.

Des valeurs de potentiel zêta négatives ont été mesurées pour les différentes suspensions et ceci pratiquement pour l'ensemble du domaine du pH. À un pH donné, la valeur du potentiel est d'autant plus négative que la durée de l'hydrolyse est grande. La suspension à 7 jours d'hydrolyse présente les valeurs les plus négatives sur toute la gamme du pH étudié. Au pH de dispersion des SNC dans l'eau déminéralisée (5<pH<6), les valeurs du potentiel ne dépassent pas -17 mV. Ces valeurs indiquent que la suspension est peu stable et que les SNC auront tendance à s'agréger. Effectivement, nous observons généralement une décantation des suspensions au bout de quelques heures après leur homogénéisation.

Le pH de la dispersion a un effet important sur la variation du potentiel zêta des particules et nous pouvons distinguer trois zones de pH avec des évolutions différentes du potentiel : pour des valeurs de pH acides, nous observons une décroissance graduelle du potentiel, suivi d'une zone de pH où le potentiel est plus au moins constant jusqu'à atteindre la zone des pH basiques où le potentiel décroit rapidement à nouveau. La zone de pH où le potentiel zêta est constant diffère selon la durée d'hydrolyse : elle est comprise entre 4 et 6, 6,4 et 7,5, et enfin 3,8 et 8 respectivement pour les suspensions à 3, 5 et 7 jours d'hydrolyse.

Cette variation du potentiel zêta peut être expliquée par l'équilibre de dissociation des différents groupements chargés à la surface des SNC. En effet, pour les plus faibles pH (<2) seul les groupements sulfates sont ionisés et confèrent aux SNC une charge négative. Avec l'augmentation du pH, les groupements acides faibles (carboxyliques) s'ionisent progressivement jusqu'à un pH voisin de 4 et le nombre de groupements chargés augmente progressivement. La charge totale à la surface des SNC croît et le potentiel diminue progressivement. Le potentiel reste ensuite sensiblement constant car tous les groupements se trouvent sous leur forme ionisée. Nous observons une légère variation des limites de pH à partir desquelles la valeur du potentiel reste constante. Ceci peut être dû à des légères variations du pKa des groupements d'acide faibles. Quand on se déplace vers les pH basiques, on assiste à une dépolymérisation des nanocristaux sous l'action de la soude et le potentiel diminue progressivement. Au-delà d'un pH=10, les nanocristaux sont complètement solubilisés et la mesure ne peut être faite.

En conclusion, les valeurs relativement faibles (en valeur absolue) des potentiels zêta nous ont permis de comprendre pourquoi les suspensions de nanocristaux n'étaient pas stables et pourquoi les particules avaient tendance à s'agréger et à floculer. Certains auteurs citent la valeur limite de -30 mV pour avoir une suspension stable (Araki et al., 1998). La quantité de

groupements chargés à la surface des SNC ne permet pas d'atteindre cette valeur. Néanmoins, il est possible d'obtenir des suspensions plus stables en augmentant le pH de la dispersion. Mais il existe un pH limite à ne pas dépasser au risque de dégrader les nanocristaux d'amidon.

I.4 Effet du pH et de la force ionique sur la distribution de taille

Nous avons étudié l'effet de la variation du pH et de la force ionique sur la taille des nanocristaux d'amidon. Les figures III-19 et III-20 donnent les variations du diamètre moyen obtenu par mesure DLS en fonction de ces paramètres.

Les valeurs du diamètre moyen ont varié entre 1900 et 360 nm dans le domaine de pH étudiés. Nous pouvons distinguer deux zones de pH. Pour les pH acides à neutres (typiquement inférieur à 8), le diamètre des particules est pratiquement constant et aucun changement n'est observé. En se déplaçant vers des pH basiques, nous remarquons une diminution progressive du diamètre moyen pour atteindre 360 nm pour un pH égal à 10,75. Les mesures du potentiel zêta en fonction du pH ont montré que les valeurs du potentiel sont trop faibles pour avoir des suspensions stables quel que soit le pH. L'augmentation du pH du milieu acide à neutre, même si elle favorise la dissociation des groupements chargés à la surface des SNC, ne permet pas la désagrégation de ces derniers. Les forces d'attraction dues à la présence de liaisons hydrogènes entre les particules restent prépondérantes par rapport aux forces de répulsion électrostatiques. En milieu basique, la répulsion est plus importante ce qui permet la désagrégation des particules, même si on ne peut pas exclure une éventuelle dégradation des nanocristaux si le milieu est trop alcalin (pH>10). Dans une étude récente, Wei et al. (2014) obtiennent des résultats similaires avec l'obtention de suspensions stables à un pH proche de 8.

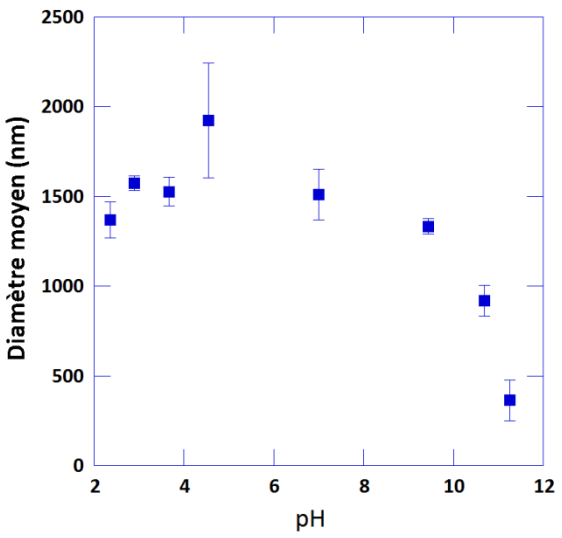


Figure III-19 : Variation du diamètre moyen des particules en fonction du pH.

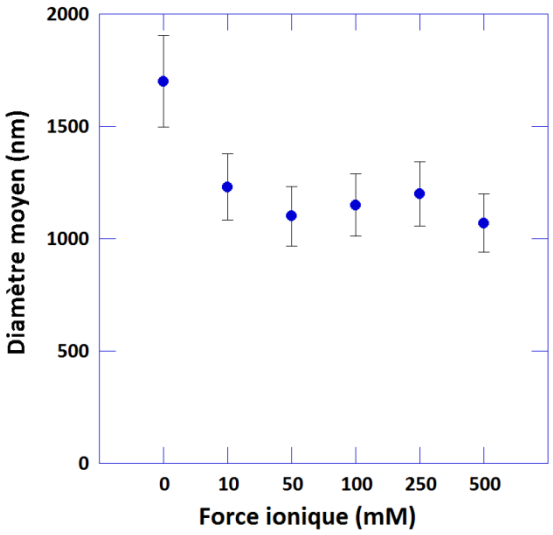


Figure III-20 : Variation du diamètre moyen des particules en fonction de la force ionique du milieu (6,5<pH<7,5).

L'effet de l'ajout de sels à la suspension neutre de SNC est moins important. En effet, nous remarquons une faible diminution du diamètre moyen en ajoutant une faible quantité de NaCl à la suspension (10 mM) par rapport à la suspension dans l'eau déionisée : on passe de 1700 à 1200 nm (Figure III-20). L'augmentation de la concentration en NaCl au-delà n'améliora pas la dispersion des SNC puisque le diamètre moyen reste sensiblement constant jusqu'à 500 mM.

Même s'il est admis que l'ajout de sels déstabilise les systèmes colloïdaux en diminuant les forces de répulsions entre les particules et en favorisant leur agrégation (Bacchin, 1994), il est évident que dans le cas des nanocristaux d'amidon l'ajout d'une faible quantité de sel permet de réduire l'agrégation des particules et permet d'obtenir des suspensions avec un diamètre moyen sensiblement plus faible. La diminution de l'hydratation des particules (dégonflement) sous l'effet de l'augmentation de la force ionique du milieu peut expliquer la diminution du diamètre moyen observé.

I.5 Conclusion

Le but des travaux décrit dans cette partie était de recueillir les données essentielles quant à la caractérisation des suspensions de nanocristaux d'amidon en vue du développement du procédé de séparation membranaire permettant de les fractionner.

L'analyse granulométrique combinant différentes techniques d'observation a permis une meilleure compréhension des suspensions de nanocristaux d'amidon à différents stades de production et la mise en avant des effets des post-traitements actuels. Les suspensions obtenues par voie acide sulfurique sont un mélange d'amidon partiellement hydrolysé, d'agrégats de nanoparticules et de nanoparticules. Le post-traitement par centrifugation/ redispersion participe à la fois à la création de nanoparticules (grâce au haut cisaillement lors de la phase de dispersion) mais aussi à la formation d'agrégats lors de la phase de la centrifugation.

Les nanoparticules d'amidon apparaissent très tôt au cours de l'hydrolyse : nous avons pu identifier des nanoparticules après seulement 6 h d'hydrolyse dans les conditions optimisées. Leur quantité croit lentement au cours des 5 jours d'hydrolyse et seulement 5 % de l'amidon initial peut être récupéré après 5 jours d'hydrolyse et une filtration à 1 µm. Ainsi la population de particules de taille inférieure à 1 µm ne représenterait que 30 % de l'ensemble des particules en suspension.

Les nanocristaux d'amidon développent une charge de surface négative au cours de leur production. Cette charge vient de groupements sulfate et acide carboxylique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon. Ces charges augmentent avec la durée d'hydrolyse. Toutefois, même s'ils favorisent la répulsion électrostatique entre les particules, les groupements chargés ne créent pas une charge suffisamment importante pour pouvoir obtenir des suspensions stables. Les nanocristaux d'amidon dispersés dans l'eau développent

un faible potentiel zêta en valeur absolue et les nanoparticules ont tendance à s'agréger et à décanter quelles que soient les conditions de pH et de force ionique du milieu dispersant.

Toutes ces constatations nous confortent dans l'idée que la méthode de production actuelle des nanocristaux d'amidon n'est pas optimale.

II. Filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon sur membranes planes

II.1 Introduction

Les suspensions obtenues après hydrolyse acide de l'amidon et purification par centrifugations successives sont des suspensions hétérogènes contenant des particules de tailles différentes. Même si nous avons montré dans la partie précédente que la quantité de nanocristaux d'amidon individualisés est faible, en comparaison au résidu d'amidon n'ayant pas totalement réagit, nous avons choisi de continuer à nommer la suspension comme étant suspension de nanocristaux d'amidon (SNC) pour plus de simplicité.

L'objectif de la première partie de ce travail de thèse était de tester la possibilité de fractionnement des suspensions de nanocristaux d'amidon afin de séparer les nanoparticules d'amidon à partir d'un mélange de nanoparticules et d'amidon partiellement hydrolysé. Nous avons mis en place, dans un premier temps, deux dispositifs de filtration à échelle laboratoire opérant avec des membranes en céramique planes et permettant la filtration de faibles volumes de suspension. Le premier dispositif a une configuration de filtration frontale classique. Le deuxième permet une configuration tangentielle tout en utilisant les mêmes membranes planes à l'aide d'un dispositif SPIRLAB (cf descriptif Chapitre 2). Cette série d'essais sur les deux dispositifs a permis de tester la validité des méthodes de quantification des SNC dans le perméat. D'autre part, les données collectées sous différentes conditions expérimentales ont été confrontées à différents modèles de filtration dans le but de comprendre le mécanisme de colmatage prépondérant ayant lieu lors de la filtration des SNC.

Les premiers essais ont été réalisés avec des suspensions de SNC obtenues après neutralisation par centrifugations successives, puis dialysées pour deux raisons essentielles : la première est purement technique car les deux pilotes à disposition ne permettaient pas de travailler dans des conditions acides ; la deuxième est une volonté de s'affranchir de la fraction sucres solubles de la suspension acide initiale (molécules de glucose et oligosaccharides) provenant de la dégradation totale des grains d'amidon, et dont la présence peut rendre plus complexe la filtration, les phénomènes de colmatage ainsi que la quantification des nanocristaux dans le perméat. Les résultats de ces essais ont permis

d'apporter plusieurs informations utiles pour la poursuite de l'étude à l'échelle pilote sur des membranes tubulaires en conditions neutre et acide.

Nous présenterons dans cette partie les principaux résultats de filtration sur les deux dispositifs à membranes planes. Après une première partie dédiée aux tests préliminaires, nous discuterons des résultats obtenus pour la transmission des nanocristaux à travers les membranes à différents tailles de pores et différentes conditions opératoires ainsi que les résultats de l'analyse granulométrique avant et après filtration. Dans la 3ème partie, les résultats de l'application des modèles de filtration à pression constante pour la détermination du mécanisme de colmatage prépondérant pour la filtration des suspensions de SNC seront présentés.

II.2 Essais préliminaires et tests de reproductibilité

II.2.1 Flux à l'eau

En premier lieu, nous nous sommes intéressés au comportement des membranes lors de la filtration de l'eau. Le Tableau III-2 rassemble les valeurs de perméabilité mesurées pour différentes membranes avec un diamètre de pores de 1,4 et 0,8 µm (respectivement nommées M-1,4 et M-0,8 dans la suite du document). Les mesures à l'eau présentent une bonne reproductibilité avec une valeur moyenne de perméabilité de l'ordre de 2500 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1} et un écart-type des mesures inférieur à 5 %. Une variation de 10 % est observée sur la perméabilité d'une membrane à une autre dans le lot de membranes ayant servi aux essais. La M- 0,8 présente une perméabilité à l'eau légèrement plus faible que celle de la M-1,4.

Tableau III-2 : Valeurs de la perméabilité à l'eau de robinet filtrée à 0,2 µm des membranes céramique 0,8 µm et 1,4 µm (exprimée en L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}).

Membranes	M-1,4	M-0,8
N°1	2640 ± 40	2520 ± 30
N°2	2770 ± 140	25550 ± 40
N°3	2190 ± 60	2550 ± 40
N°4	2620 ± 60	2690 ± 20

II.2.2 Reproductibilité de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon

La reproductibilité des essais de filtration de SNC sur les membranes planes a été vérifiée en répétant un essai de filtration dans les mêmes conditions trois fois sur la même membrane (Figure III-21). Les courbes représentant la variation du débit en fonction du volume de perméat récupéré des trois essais présentent la même allure. Une variation minime est observée globalement d'un essai l'autre. Même si certains écarts existent au début de filtration, les valeurs du flux atteints après la filtration de 250 mL de suspension ne diffèrent pas de plus de 5 %.

En ce qui concerne la transmission des SNC à travers les membranes, la dispersion des résultats a été plus importante. En effet, les transmissions moyennes à travers les membranes M-1,4 et M-0,8 ont été de 13 % et 15 % avec des écart-types de 4 % et 6 % respectivement, lors de la filtration d'une suspension à 0,01 % à 1 bar. Plusieurs raisons peuvent expliquer les variations observées. La première est liée à l'état de propreté de la membrane au début de chaque essai. En effet, même si la procédure de lavage employée permet de récupérer plus de 95 % de la perméabilité initiale de la membrane, il peut rester à la surface des membranes certains résidus qui réduisent la surface accessible à la filtration. La deuxième est liée à la suspension filtrée elle-même dont les caractéristiques peuvent évoluer au cours du temps à cause de l'agrégation des particules. Toutefois, nous avons pris soin d'homogénéiser systématiquement la suspension au début de chaque essai.

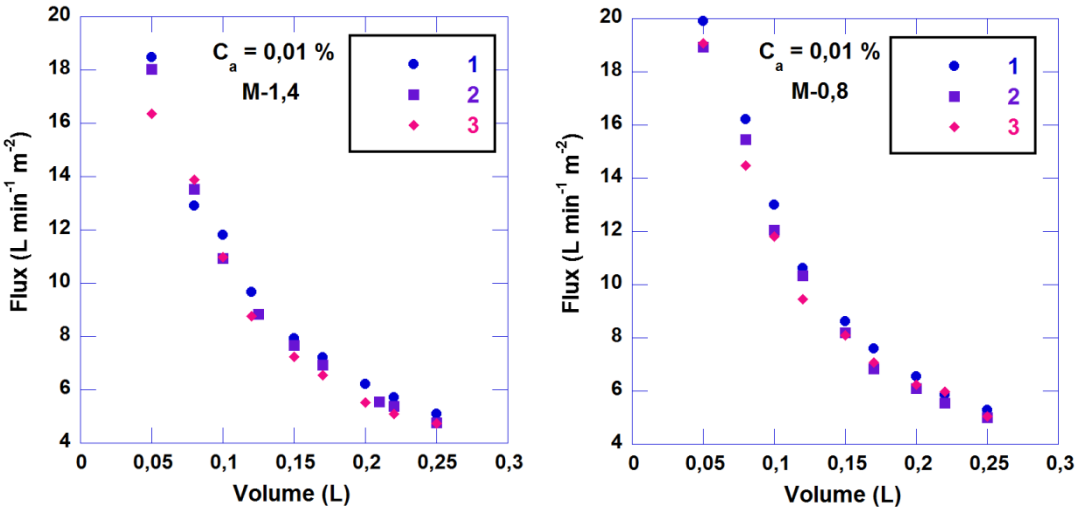


Figure III-21 : Reproductibilité des mesures de débit lors de la filtration frontale d'une suspension de SNC à 0,01 m/m % et sous une PTM de 1 bar.

Cependant, nous ne pouvons pas garantir que les différentes suspensions présentent exactement les mêmes caractéristiques en termes de taille et de répartition des particules.

De même, les tests sur le dispositif tangentiel SPIRLAB ont été répétés pour vérifier la reproductibilité (Figure III-22). Hormis un décalage au début de la filtration qui peut être expliqué par les mêmes raisons que lors de la filtration frontale, nous n'observons pas de différence majeure lors de la filtration. Les flux mesurés à la fin de l'essai (à FRV = 2, 5) présentent un écart de l'ordre de 5 %. La dispersion des transmissions pour ces essais a été moindre et nous avons calculé une transmission de 8 % et un écart-type de 1 % (pour une concentration de suspension égale à 0,02 m/m % et filtrée sous une pression de 1 bar).

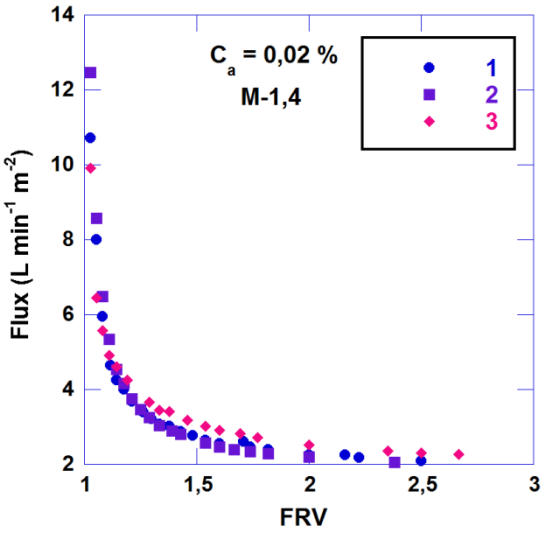


Figure III-22 : Reproductibilité des mesures de débit lors de la filtration tangentielle de suspension de SNC.

Les essais préliminaires nous ont permis de mettre en évidence certaines difficultés à prendre en considération lors de la conduite des essais sur les deux dispositifs pilotes ainsi que lors de l'analyse et de l'exploitation des données qui en découlent. Les problèmes liés à la variation de la qualité de la suspension ont été contournés en préparant au préalable un volume suffisant de suspension mère en mélangeant plusieurs lots de production. Ainsi, nous pouvons supposer que pour une série d'essais donnée, nous avons filtré la même suspension mère diluée. De plus, nous avons suivi au mieux la même procédure de nettoyage et mesuré systématiquement la perméabilité des membranes avant chaque essai afin de s'assurer de son état de propreté et de fonctionner dans des conditions équivalentes.

II.3 Fractionnement des suspensions neutres en mode frontal

Les conditions expérimentales testées en filtration frontale sont présentées sur la Figure III-23. Le but de ces essais était de tester l'influence de la pression, de la concentration des suspensions et du diamètre de pores sur le débit de filtration, la transmission et la granulométrie des SNC récupérés. Nous exploiterons ultérieurement les données collectées pour l'étude de modèles de colmatage à pression constante.

Il est à noter que les suspensions alimentant le système de filtration dans cette partie sont des suspensions qui ont été préparées selon le protocole classique (Figure II-1) et préfiltrées suite à l'étape de neutralisation sur toile de Nylon à 1 µm.

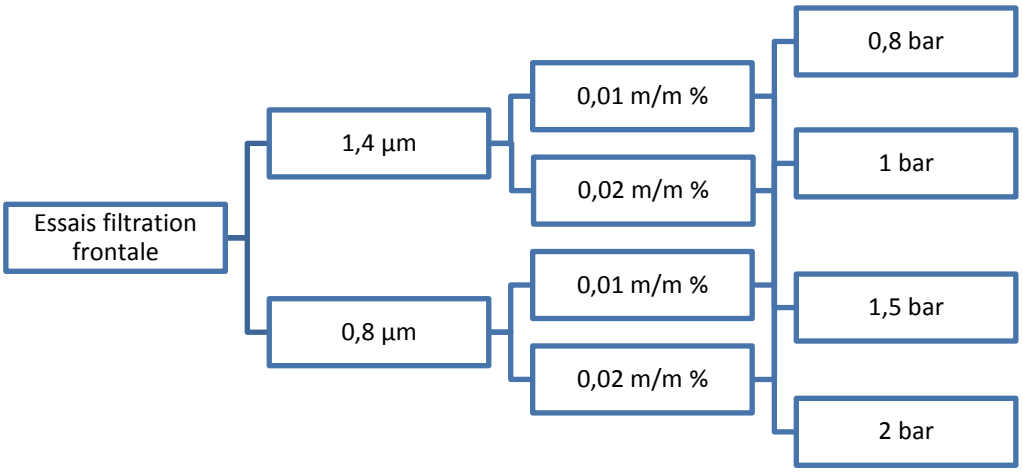


Figure III-23 : Conditions expérimentales testées en filtration frontale.

Afin d'éviter les redondances, les résultats de l'évolution du flux en fonction du volume filtré, de la transmission, de la distribution de taille et de la morphologie des nanocristaux seront d'abord décrits pour chaque membrane. Nous consacrerons ensuite un paragraphe pour l'analyse et la discussion des résultats obtenus. Ceci nous permettra de faire des comparaisons entre les différentes membranes et de conclure par rapport à l'influence des différents paramètres opératoires.

II.3.1 Fractionnement des SNC sur la membrane M-1,4

II.3.1.1 Évolution du flux de perméat

La Figure III-24 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du volume de perméat collecté à différentes pressions transmembranaires pour des suspensions de SNC à 0,01 m/m % et 0,02 m/m %, respectivement.

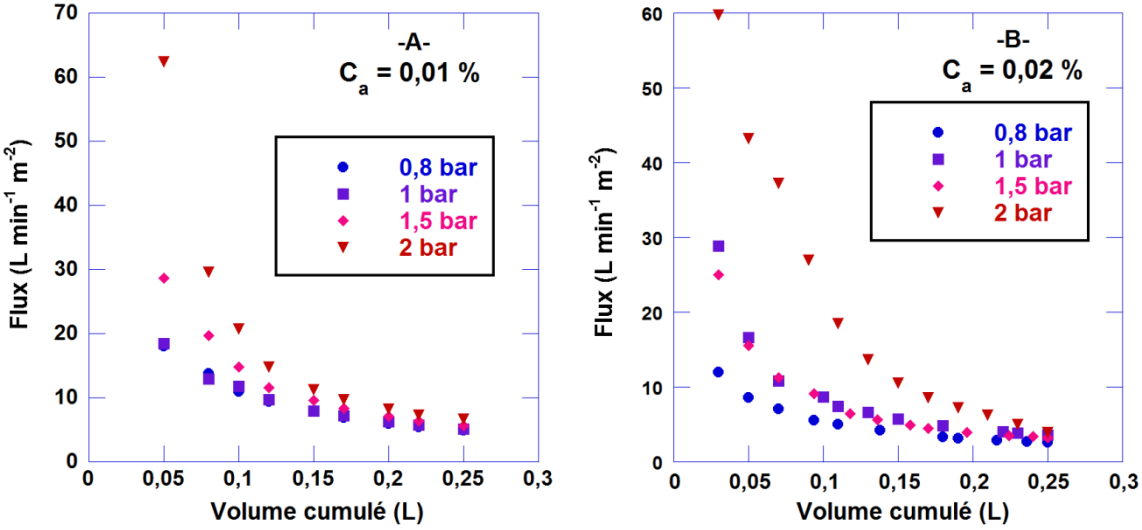


Figure III-24 : Évolution du flux de perméat en fonction du volume cumulé pour les suspensions à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %.

Quelles que soient les conditions, nous observons une décroissance rapide du flux de perméat au cours de la filtration pour atteindre un état quasi-stationnaire où la décroissance du flux de perméat devient très faible. Le taux de décroissance du flux (pourcentage de flux perdu au cours de l'essai par rapport au flux initial) varie d'une condition à l'autre. Nous calculons, par exemple, pour la suspension à 0,01 % pour des pressions croissantes (0,8 à 2 bar) des taux de décroissance de 73, 72, 80 et 89 %.

Une amélioration du flux de perméat est observée lors de l'augmentation de la pression transmembranaire au début de la filtration et ce pour les deux concentrations testées. Toutefois, les flux vers la fin de la filtration sont sensiblement équivalents. Les flux sont aussi sensiblement plus importants lors de la filtration de la suspension à 0,01 % (en comparaison avec la suspension à 0,02 %).

En se basant sur la loi de Darcy, nous avons calculé les valeurs des résistances totales à la filtration pour chaque condition expérimentale. Pour ces calculs, nous avons considéré que

la viscosité du perméat est égale à celle de l'eau compte tenu des faibles concentrations de nanocristaux mesurées dans le perméat. La Figure III-25 montre l'évolution des résistances totales au cours de la filtration aux différentes conditions expérimentales.

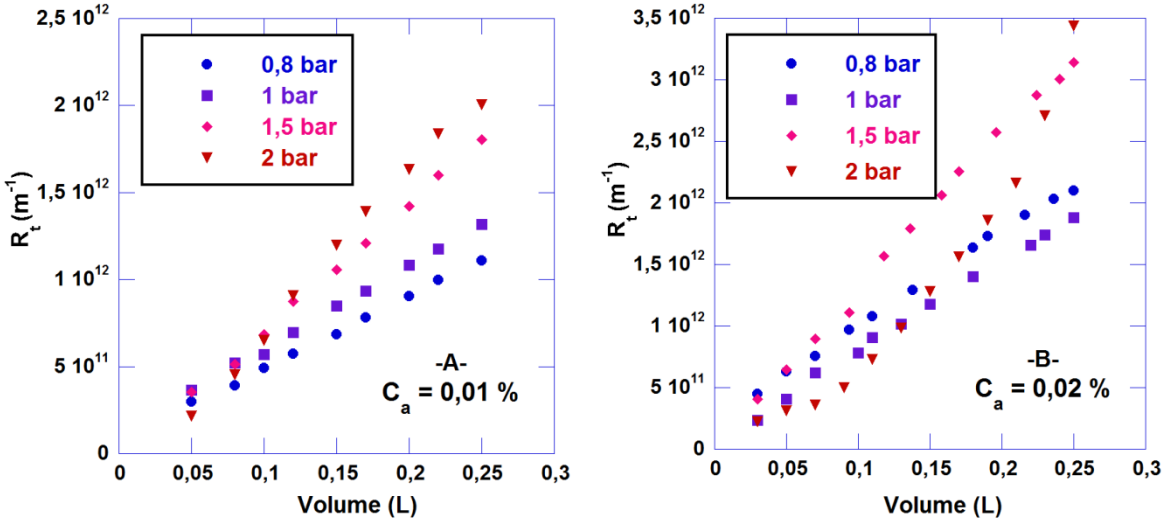


Figure III-25 : Évolution de la résistance totale à la filtration (R_t) au cours de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %.

Nous observons une croissance linéaire de la résistance totale en fonction du volume de perméat filtré. Elle passe par exemple de $2{,}1\times10^{11}$ m^{-1} (valeur obtenue lors de la filtration à l'eau) à $2{,}1\times10^{12}$ m^{-1} lors de la filtration de la suspension à 0,01 % à 2 bar. L'accumulation progressive des particules à la surface ou à l'intérieur de la membrane engendre une résistance additionnelle. En examinant les courbes de résistance, il parait clair que la résistance additionnelle augmente avec l'augmentation de la pression à une concentration de suspension donnée. Vers la fin de la filtration, la résistance double entre 0,8 et 2 bars pour la suspension à 0,01 %. Pour les essais réalisés avec la suspension à 0,02 %, les tendances sont moins claires : ceci peut provenir du fait qu'une membrane différente a été utilisée à chaque fois avec une valeur de résistance initiale différente.

II.3.1.2 Variation de la transmission des SNC avec les conditions opératoires

La quantité de SNC traversant la membrane a été estimée par des mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) du perméat. Le rapport entre la DCO du perméat et celle de l'alimentation permet de calculer la valeur de la transmission. La mesure de la DCO du perméat s'est limitée à la première fraction collectée lors de la filtration (50 mL) car

au-delà les valeurs devenaient trop faibles pour une mesure fiable. Les transmissions à travers la membrane M-1,4 sous différentes conditions opératoires sont représentées sur la Figure III-26.

Les transmissions observées ont varié entre 10 et 42 %. Plus de la moitié des SNC est retenue à la surface de la membrane. La transmission semble être influencée fortement par la concentration initiale de la suspension. En effet, entre 0,8 et 1,5 bar, les transmissions observées sont beaucoup plus importants pour la suspension la plus diluée. À 2 bars, les valeurs de la transmission sont équivalentes pour les deux concentrations de suspension d'alimentation.

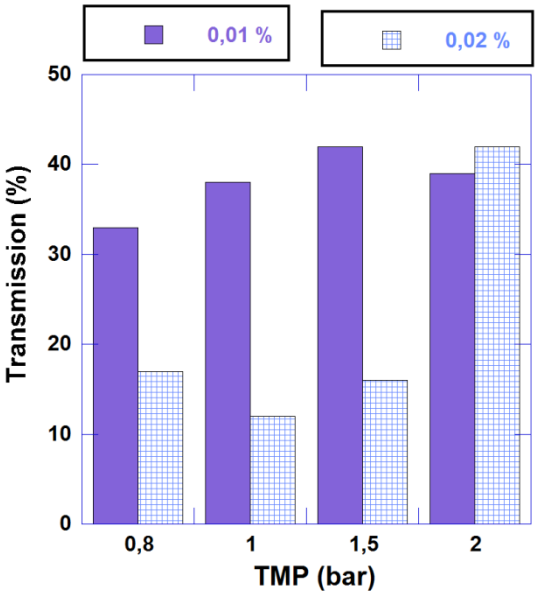


Figure III-26 : Transmission des SNC à travers la membrane 1,4 µm pour différentes conditions opératoires.

L'augmentation de la pression n'a pas eu le même effet sur la transmission selon la concentration de la suspension filtrée. Pour la suspension à 0,01 %, nous n'observons pas une différence significative entre les transmissions aux différentes pressions. Par contre, pour la suspension à 0,02 %, la transmission ne varie pas au-dessous de 1,5 bar et augmente nettement pour une pression de 2 bars.

II.3.2 Fractionnement des SNC sur la membrane 0,8 µm

II.3.2.1 Évolution du flux de perméat

Nous avons réalisé dans les mêmes conditions des essais de filtration sur des membranes avec un diamètre de pores de 0,8 µm. La Figure III-27 montre l'évolution du flux de perméat en fonction du volume filtré pour deux concentrations initiales de la suspension à filtrer, 0,01 et 0,02 % respectivement. Le même profil est observé avec une décroissance rapide du flux quelle que soit les conditions expérimentales. Néanmoins, après le même volume filtré, le flux continue à diminuer. Pour cette membrane, nous n'observons pas d'effet net de la variation des conditions de filtration sur le flux de perméat.

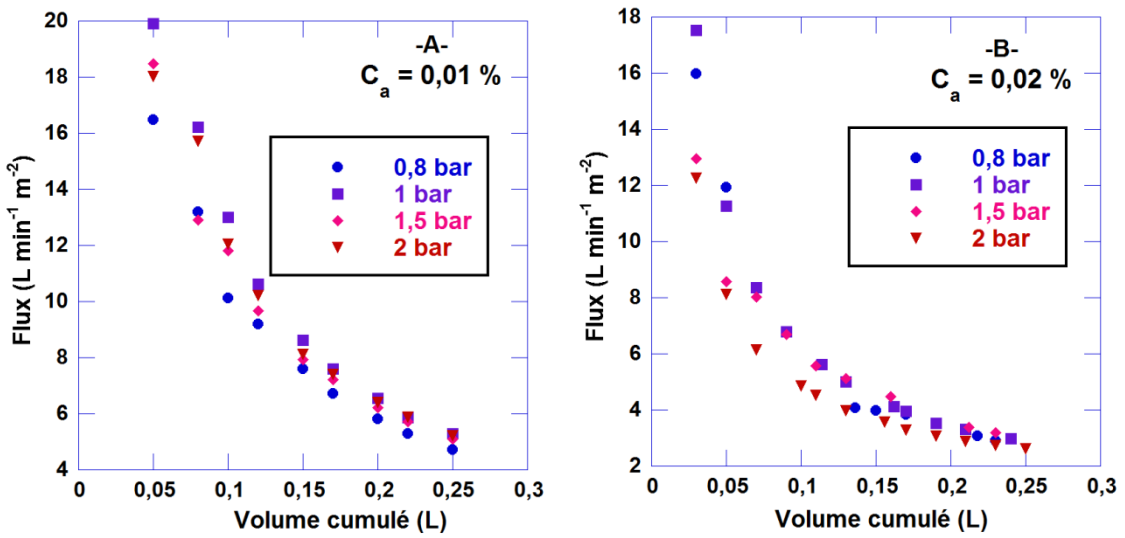


Figure III-27 : Évolution du flux de perméat en fonction du volume filtré pour les suspensions à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %.

L'analyse de l'évolution des résistances totales observées à l'issue de l'essai de filtration (Figure III-28) montre que pour les deux concentrations testées un comportement similaire est observé pour les filtrations à 0,8 et 1 bar avec des valeurs de R_t très proches.

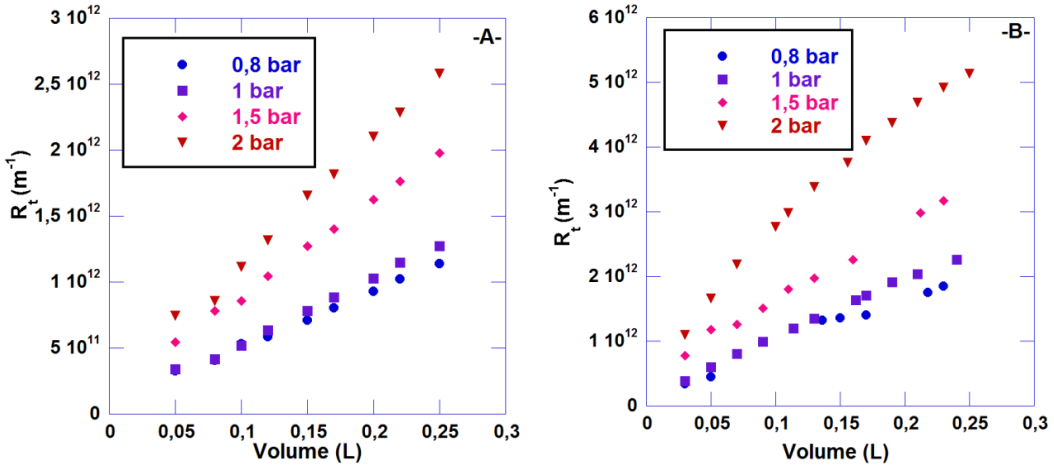


Figure III-28 : Évolution de la résistance totale à la filtration (R_t) au cours de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon à –A- 0,01 % et –B- 0,02 %.

Par contre, en augmentant la pression, nous observons une augmentation plus importante de la résistance totale, elle passe de 1×10^{12} m^{-1} pour 0,8 bar à $2,6\times10^{12}$ m^{-1} pour 2 bars pour la suspension à 0,01 % (Figure III-28-A). En augmentant la concentration de la suspension, nous observons une augmentation de la résistance à la filtration traduisant une accumulation de la matière plus importante.

II.3.2.2 Transmission

Les transmissions à travers la membrane ont varié entre 6 et 30 % (Figure III-29). Pour la plus faible concentration testée (0,01%), il apparait qu'il existe une pression optimale pour laquelle la transmission est maximale. En effet, la même transmission a été mesurée à 0,8, 1 et 2 bars tandis qu'elle atteint 30 % à 1,5 bar. L'augmentation de la concentration de la suspension d'alimentation ne semble pas améliorer globalement la transmission qui reste inférieure à 30 %. De même, il apparaît qu'une pression de 1,5 bar conduirait à une meilleure transmission même si les variations par rapport aux autres pressions ne sont pas très importantes.

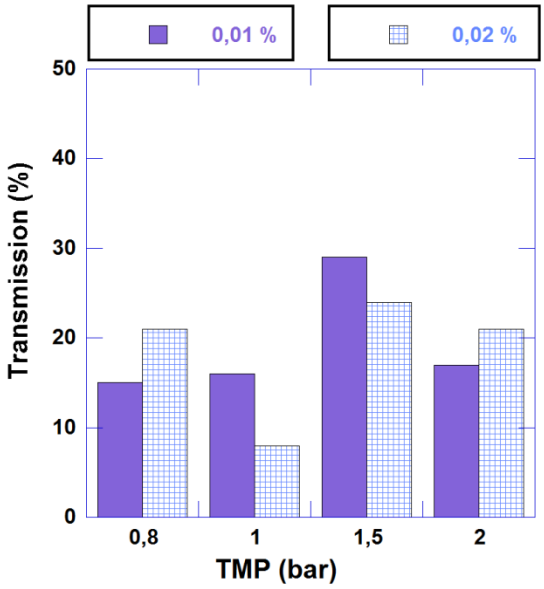


Figure III-29 : Transmission des SNC à travers la membrane 0,8 µm pour différentes conditions opératoires.

II.3.3 Caractérisation des SNC dans le perméat

II.3.3.1 Morphologie

La morphologie des nanocristaux d'amidon ayant traversé la membrane a été examinée en microscopie SEM-FEG. Les figures III-30 et III-31 montrent des spécimens de nanocristaux identifiés dans les perméats des membranes M-1,4 et M-0,8 respectivement.

Les nanocristaux récupérés sont majoritairement de morphologie arrondie. Des nanocristaux individualisés d'un diamètre inférieur à 100 nm ont été visualisés. Toutefois, nous avons pu identifier des particules de tailles plus importantes allant de 500 à 1 µm. Ces particules sont soit de petits agrégats formés de quelques nanoparticules soient de petits fragments d'amidon en cours d'hydrolyse. Encore une fois, les suspensions obtenues ne sont pas homogènes. Les membranes utilisées peuvent présenter quelques défauts à la surface qui laissent passer des particules avec une taille proche ou supérieure à la taille moyenne des pores. Les deux membranes ont été capables d'arrêter la fraction de la suspension présentant des tailles supérieures à leurs diamètres de pores.

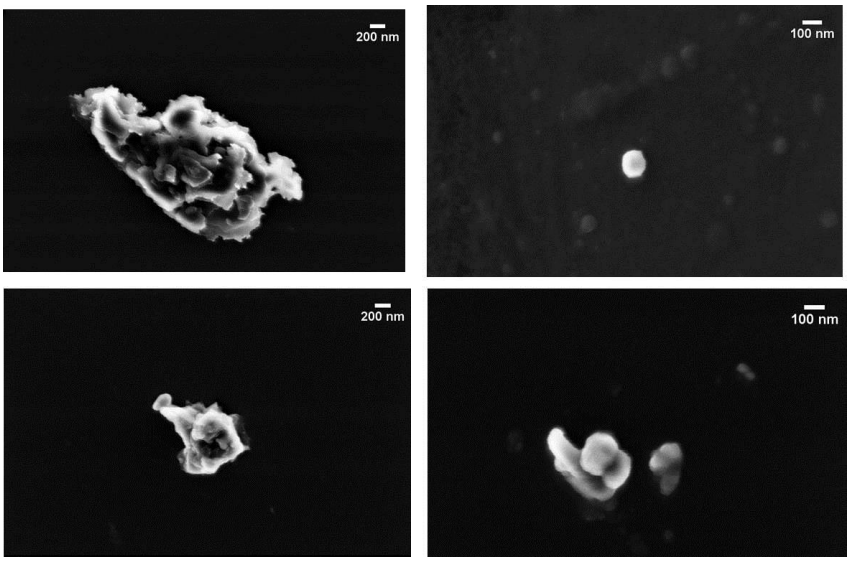


Figure III-30 : Spécimens de nanocristaux d'amidon isolé dans le perméat de la membrane à 1,4 µm révélés pas microscopie FEG-SEM.

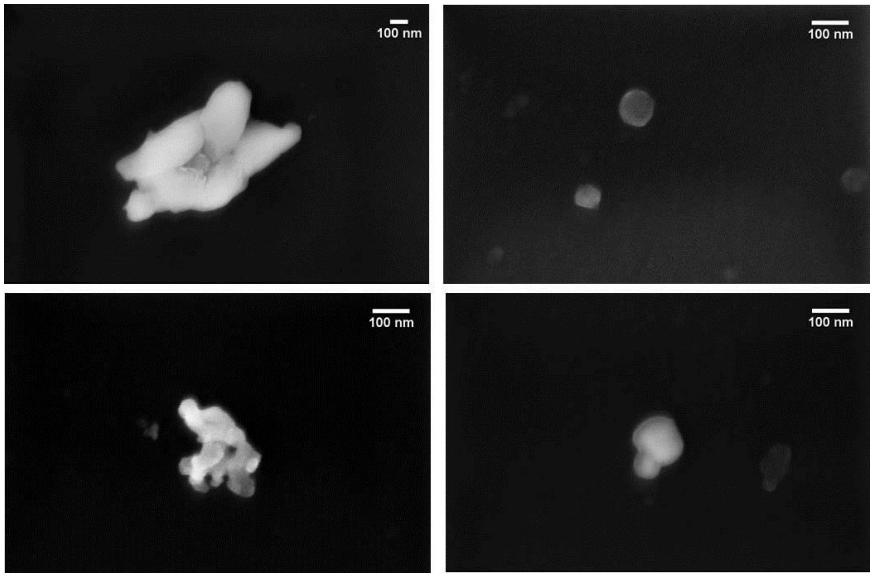


Figure III-31 : Spécimens de nanocristaux d'amidon isolé dans le perméat de la membrane à 0,8 µm révélés pas microscopie FEG-SEM.

II.3.3.2 Distribution de taille

La distribution de taille des particules dans le perméat ainsi que dans les suspensions d'alimentation initiales a été étudiée par diffusion dynamique de la lumière pour les deux types de membranes utilisées et aux différentes conditions expérimentales (Figure III-32 et Figure III-33). Les mesures ont été réalisées sans dilution des échantillons ni dispersion aux ultra-sons.

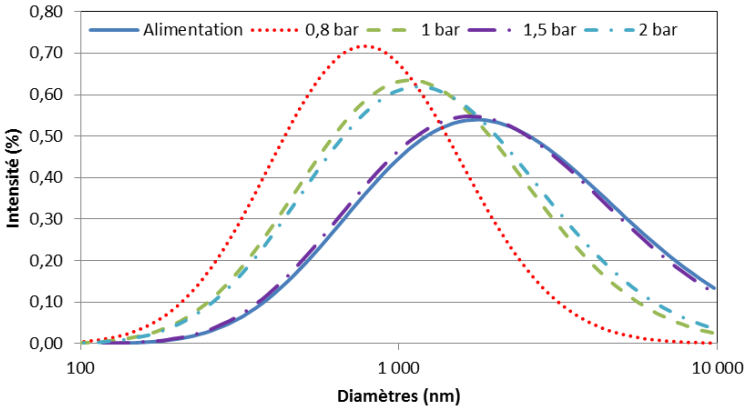


Figure III-32 : Distribution granulométrique des SNC dans la suspension d'alimentation à 0,01 % et le perméat à différentes pressions transmembranaires pour la membrane 1,4 µm.

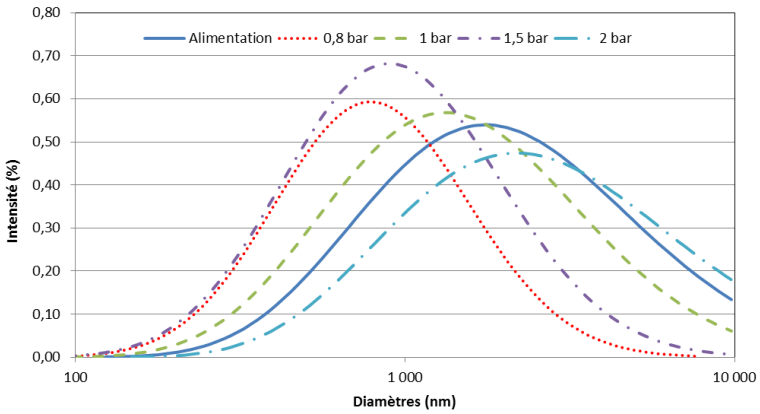


Figure III-33 : Distribution granulométrique des SNC dans la suspension d'alimentation à 0,01 % et le perméat à différentes pressions transmembranaires pour la membrane 0,8 µm.

Par rapport à la suspension d'alimentation, les nanoparticules dans le perméat présentent des distributions plus étroites. Les courbes de distribution se décalent généralement vers des diamètres plus petits. Néanmoins, les distributions restent assez larges caractérisant des suspensions polydisperses. En tant que barrière physique, la membrane est supposée retenir les particules ayant une dimension supérieure au diamètre de pores de la membrane. La non uniformité des surfaces des membranes utilisées et la possibilité d'existence de certains défauts à la surface peut expliquer le fait que des particules plus larges que les pores peuvent se retrouver dans le perméat. D'autre part, à cause de la faible concentration à laquelle sont récupérés les SNC dans le perméat, l'analyse granulométrique s'est faite à la limite de détection de l'appareil de mesure induisant parfois des mesures peu reproductibles et peu fiables. Les conclusions qu'on peut tirer de ces analyses granulométriques sur l'effet des

conditions opératoires sur les diamètres moyens des SNC dans le perméat sont alors à prendre avec précautions au vu de la marge d'erreur observée.

Il apparait que la pression transmembranaire influence la distribution de taille des particules traversant la membrane. En effet, les distributions obtenues sont plus étroites à 0,8 bar que pour les autres pressions et les diamètres moyens plus petits pour les deux membranes testées (M-1,4 et M-0,8). Pour les pressions plus importantes (entre 1 et 2 bar), les distributions granulométriques sont plus larges et décalées vers des diamètres plus élevés ce qui traduit l'existence d'une plus grande proportion de particules de tailles élevés dans le perméat. Les analyses granulométriques ont été réalisées sur les échantillons au début de la filtration où le débit et la concentration des SNC sont maximaux. Pour la plus faible pression (0,8 bar), le faible débit de filtration (en comparaison aux autres pressions) ne semble permettre que l'entraînement à travers l'épaisseur de la membrane des particules de petites tailles. Pour une plus forte pression, le débit plus important engendre une accumulation plus importante de nanoparticules. Sous l'effet de la pression appliquée et des débits d'écoulement à travers la membrane dans ces conditions, des particules plus grosses peuvent être ainsi entraînées.

La présence des particules micrométriques a été déjà identifiée dans le perméat grâce à l'imagerie FEG-SEM, mais comme cette technique d'observation à fort grossissement se limite à quelques objets isolés, nous l'avons conforté par des observations en microscopie à force atomique (AFM). La Figure III-34 représente un exemple d'images AFM obtenues pour une suspension d'alimentation (a et b) et un échantillon de perméat (c et d). Il est à noter que l'échantillon du perméat a été observé en l'état, sans dilution préalable, d'où le très grand nombre d'objets observés par rapport à la suspension d'alimentation. Ces images confirment l'hétérogénéité des suspensions d'alimentation discutée dans le chapitre précédent. En effet, nous observons clairement des amas formés de plusieurs nanoparticules ainsi que des nanoparticules de morphologie plutôt sphériques avec un diamètre variant de 50 à 120 nm. Le perméat, par contre, semble plus homogène avec des particules plus uniformes en taille et de morphologie arrondie. Le diamètre des particules observées varie entre 30 et 110 nm.

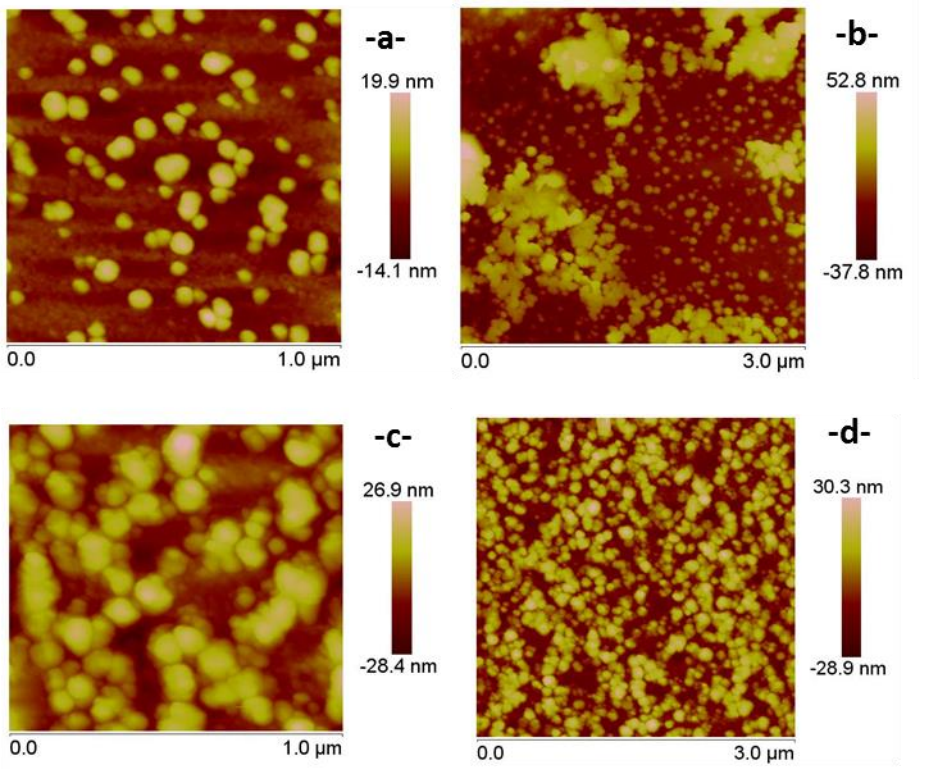


Figure III-34 : Microscopie AFM d'échantillons de suspension brute de nanocristaux d'amidon (-a- at –b-) et d'échantillon de perméat (-c- et –d-) récupéré après filtration sur une membrane à 1,4 µm de taille de pores.

Comme dans le cas de l'analyse des suspensions de nanocristaux brutes (avant la filtration), la microscopie permet de compléter les informations obtenues par l'analyse granulométrique qui s'est avéré peu précise lors des essais en raison des concentrations trop faibles des échantillons. Les images AFM ont confirmé le fait que le procédé de filtration permet de fractionner efficacement les suspensions de SNC : nous avons récupéré une fraction homogène de nanoparticules avec des diamètres proche de 100 nm et éliminé les agrégats et les particules de plus grande taille.

II.3.4 Analyse et discussion des résultats

Comme décrit dans les paragraphes précédents concernant les essais de filtration en mode frontal, nous avons observé une décroissance progressive du débit de perméat et une augmentation progressive de la résistance à la filtration résultant d'une accumulation des particules retenues à la surface ou à l'intérieur de la membrane. Les conditions expérimentales de la filtration ont eu un effet différent sur l'accumulation de la matière et la décroissance du débit selon le diamètre moyen des pores de la membrane employée.

Pour la membrane M-1,4, nous avons observé en début de la filtration une augmentation du débit de filtration avec l'augmentation de la pression transmembranaire qui évolue vers un débit équivalent vers la fin de la filtration. Par ailleurs, nous observons une augmentation linéaire de la résistance totale à la filtration en passant de 0,8 à 2 bars. Ces observations concordent avec les prédictions théoriques et des observations pratiques décrites par plusieurs auteurs lors de la filtration de suspensions sur des membranes minérales ou polymères. Ousman et Bennasar (1995) ont observé une augmentation de la résistance totale à la filtration lors de la filtration de suspension de particules d'amidon à travers des membranes en céramique avec différents diamètres de pores, lorsque la PTM augmente de 1 à 3 bars. La pression étant la force motrice du transfert, l'augmentation de celle-ci engendre une augmentation de la quantité de matière pouvant se déposer à la surface de la membrane ou pénétrer à l'intérieur et ainsi augmenter la résistance au transfert.

L'augmentation de la pression n'a eu aucun effet sur le flux de la membrane de plus petit diamètre de pores (0,8 µm). Ceci laisse suggérer que les phénomènes de colmatage sont différents selon le diamètre des pores de la membrane. En effet, comme discuté précédemment, les suspensions de nanocristaux d'amidon se composent de particules ayant des tailles différentes qui, une fois à la surface de la membrane peuvent, passer ou se déposer sur ou dans les pores en fonction des diamètres de ceux-ci. De plus, à proximité de la surface de la membrane, l'augmentation de la concentration des particules peut favoriser l'apparition d'agrégats, compte tenu de la faible charge de surface des nanocristaux d'amidon, ce qui modifiera en plus la distribution de taille des suspensions à proximité de la membrane. Avec la différence du diamètre des pores des deux membranes, nous pouvons nous attendre à ce que les particules pénètrent plus les pores de la membrane M-1,4 tandis que pour la membrane M-0,8 l'accumulation se fait plus en surface.

L'augmentation de la concentration de la suspension d'alimentation a engendré une diminution globale du débit de perméat et une augmentation de la résistance totale pour les deux types de membranes et ce, quelle que soit la pression transmembranaire appliquée. Ceci peut s'expliquer d'une part par l'augmentation de la viscosité de la suspension avec l'augmentation de sa concentration ce qui influence les phénomènes de transfert à travers la membrane et, d'autre part, par l'augmentation de la quantité de matière susceptible de se déposer à la surface de la membrane.

Dans les mêmes conditions de pression et de concentration, la membrane avec le plus faible diamètre de pores (0,8 µm) présente des débits de perméat plus faibles au début de la filtration même si les perméabilités initiales à l'eau des deux membranes sont du même ordre de grandeur. À la fin de la filtration, la M-0,8 présente un débit légèrement plus faible que la M-1,4. Les pertes de débit au cours des essais de filtration sont légèrement plus importantes pour la membrane avec le plus grand diamètre de pores (supérieure à 75 % de perte selon la condition de pression et de concentration) alors qu'ils ne dépassent pas les 70 % pour la M-0,8. Il apparait donc que la membrane avec un plus faible diamètre de pores est moins susceptible de se colmater.

En ce qui concerne la transmission des SNC, nous observons qu'ils n'ont pas excédé 40 %, quelles que soient les conditions expérimentales et la membrane employée. Cette faible transmission des SNC peut être expliquée par diverses raisons :

- les suspensions initiales, même préfiltrées à 1µm, peuvent évoluer au cours du temps et se ré-agréger et ainsi augmenter la taille des particules à l'approche de la surface de la membrane
- l'agrégation peut également se produire à la surface de la membrane empêchant ainsi les petites particules de traverser,
- du fait de l'épaisseur et la tortuosité des membranes utilisées, il n'est pas improbable que certaines particules restent piégées dans la profondeur des membranes.

Il semble aussi que la transmission peut être améliorée en faisant varier les conditions opératoires. En effet nous avons observé que l'augmentation de la concentration a induit une meilleure transmission pour la membrane M-1,4, tandis que la pression présente un effet limité pour les deux concentrations. Il reste évident qu'en mode de filtration frontal, le dépôt des particules rejetées à la surface de la membrane et la structuration du dépôt constitue une limitation importante au procédé de fractionnement.

Concernant les caractéristiques des particules transmises (taille et morphologie), les deux membranes utilisées donnent des résultats équivalents. Les distributions de taille sont plus étroites et les images AFM montrent des particules plus homogènes dans le perméat que dans l'alimentation. À ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas tirer de conclusions quant à l'effet des conditions opératoires sur les distributions de taille des particules dans le perméat au regard des faibles concentrations obtenues.

Pour tester la filtration de suspensions plus concentrées sans être limité par un colmatage trop rapide des membranes, comme c'est le cas lors de la filtration frontale, nous avons mis au point un dispositif de filtration tangentielle utilisant le même type de membranes planes. Dans le paragraphe suivant nous allons discuter des résultats obtenus lors des essais de filtration tangentielle sur le SPIRLAB.

II.4 Fractionnement des suspensions neutres en mode concentration

Les essais de filtration sur la cellule de laboratoire fonctionnant en écoulement tangentiel ont été conduits en mode « concentration », c'est-à-dire avec recyclage du concentrât dans le réservoir d'alimentation et extraction continue du perméat. Nous rappelons ici que les conditions de l'écoulement à la surface de la membrane s'apparentent à une filtration pseudo frontale avec de très faibles vitesses d'écoulement (de l'ordre de 0,05 m s^{-1}). Les conditions opératoires des essais sont présentées sur la Figure III-35. Nous discutons dans ce qui suit l'évolution du flux de perméat ainsi que de la transmission des nanocristaux pour ces différentes conditions.

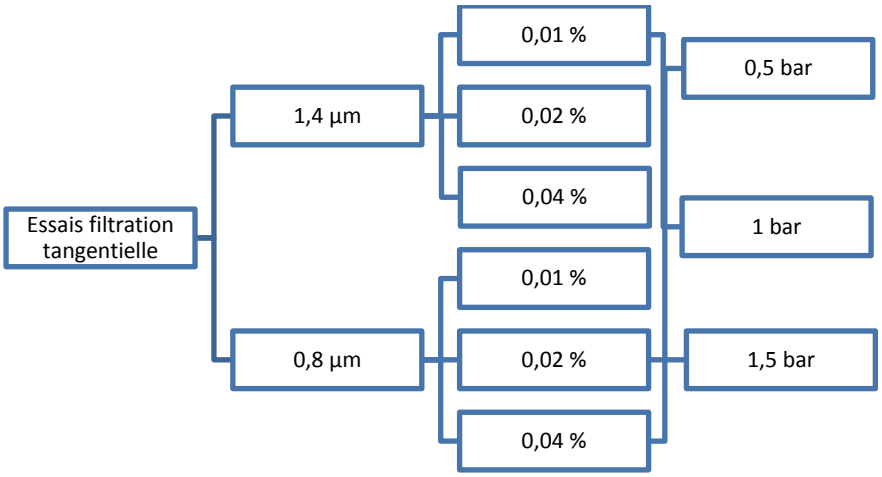


Figure III-35 : Conditions opératoires des essais de filtration sur le pilote SPIRLAB.

II.4.1 Effet des paramètres opératoires sur la transmission

Nous avons mesuré la transmission des SNC à travers les deux membranes (0,8 et 1,4 µm) pour les différentes conditions expérimentales. Les échantillons de perméat ont été prélevés, comme dans le cas frontal, au début de la filtration (sur 50 mL). Les résultats

obtenus sont rassemblés dans la Figure III-36 pour la membrane M-0,8 et la Figure III-37 pour la membrane M-1,4.

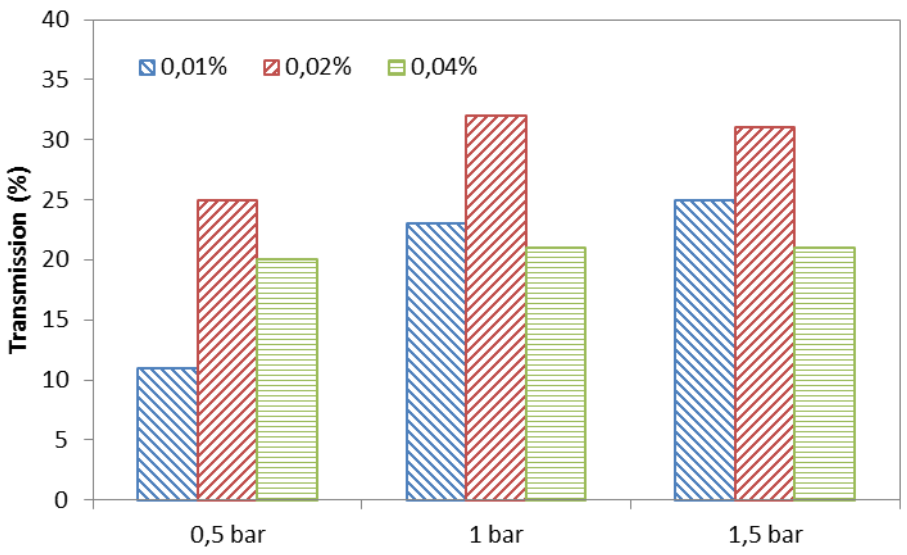


Figure III-36 : Variation de la transmission des nanocristaux d'amidon à travers la membrane M-0,8 pour différentes concentrations et pressions transmembranaires.

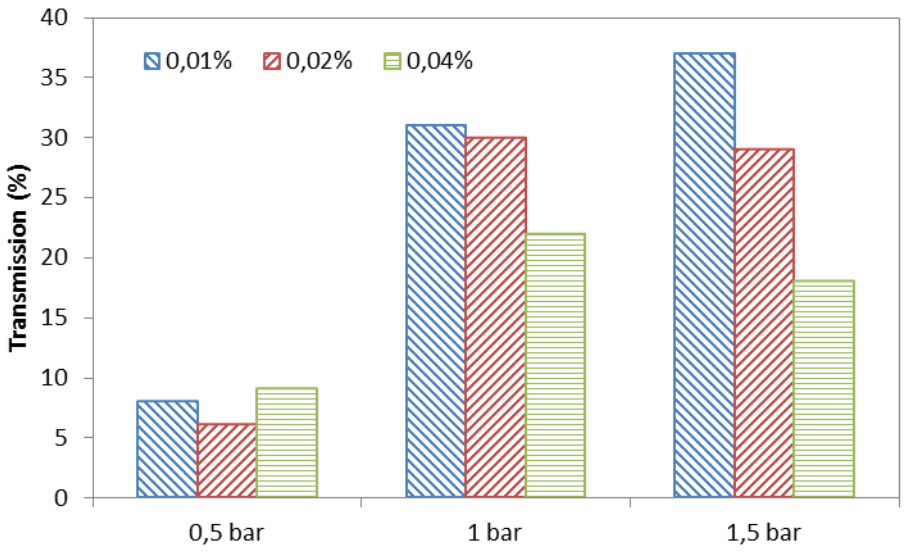


Figure III-37 : Variation de la transmission des nanocristaux d'amidon à travers la membrane M-1,4 pour différentes concentrations et pressions transmembranaires.

Les transmissions obtenues sont assez faibles. Elles ont varié entre 10 et 32 % pour M-0,8 et entre 6 et 35 % pour M-1,4 ce qui est globalement du même ordre de grandeur que les transmissions obtenues lors de la filtration frontale.

La variation de la concentration initiale de la suspension et de la pression transmembranaire ont une influence sur la transmission.

Dans le premier cas (M-0,8), les résultats montrent que la transmission augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire et que cette augmentation est d'autant plus faible que la concentration augmente. La meilleure transmission est obtenue à la pression intermédiaire et à la concentration moyenne.

Dans le deuxième cas (M-1,4), à concentration initiale constante, l'augmentation de la pression a pour effet d'améliorer la transmission. À une concentration initiale de 0,01%, la transmission passe de 7 à 37 % en augmentant la pression de 0,5 à 1,5 bar. Par contre, l'augmentation de la concentration n'a pas eu un effet positif sur la transmission. En effet, lorsque la filtration est menée à faible pression, la transmission reste sensiblement constante en augmentant la concentration de 0,01 à 0,04 %. Par contre, à 1,5 bar, l'augmentation de la concentration a induit une diminution de 50 % de la transmission.

Brans et al. (2007) ont discuté de l'effet de la pression transmembranaire sur la transmission des particules. Ils ont observé que la transmission varie sensiblement avec la pression transmembranaire appliquée. Dans leur étude, ces auteurs observent une transmission totale des particules avec la plus faible pression transmembranaire appliquée et expliquent cette tendance par la faible probabilité que les particules s'adsorbent aux parois des pores et qu'elles aient le temps de traverser tout le trajet à travers la membrane. Ils ont observé aussi que, pour des pressions intermédiaires, il est possible d'avoir des transmissions importantes à condition que les forces hydrodynamiques qui entraînent les particules soient supérieures aux forces d'adsorption. Nos résultats diffèrent de ces observations car dans notre cas la transmission croit généralement avec l'augmentation de la pression. La différence de comportement peut être due au fait que dans leur étude Brans et al. (2007) travaillent avec des suspensions modèles et monodisperses ce qui n'est pas notre cas. De plus, nous ne pouvons pas négliger les phénomènes d'agrégation des nanoparticules qui peuvent compliquer d'autant plus le procédé de fractionnement.

II.4.2 Effet des paramètres opératoires sur le colmatage des membranes

La Figure III-38 montre l'évolution du flux de perméat en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) lors de la filtration d'une suspension de SNC à 0,01 %, à différentes pressions transmembranaires. Le même comportement est observé pour les deux membranes : une décroissance rapide du flux de perméat au fur et à mesure que ce dernier est

extrait, puis une stabilisation du flux autour d'une valeur qui dépend de la concentration initiale de la suspension et de la pression transmembranaire appliquée. Le taux de décroissance de flux semble aussi varier en fonction des conditions opératoires. Pour la membrane avec le plus petit diamètre de pores, les taux de décroissance du flux ont été de 75, 78 et 91 % à 0,5, 1 et 1,5 bar, respectivement. Dans les mêmes conditions de filtration et pour la deuxième membrane, nous avons observé des taux de décroissance de 71, 84 et 86 %. Pour les deux membranes, le taux de décroissance augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire.

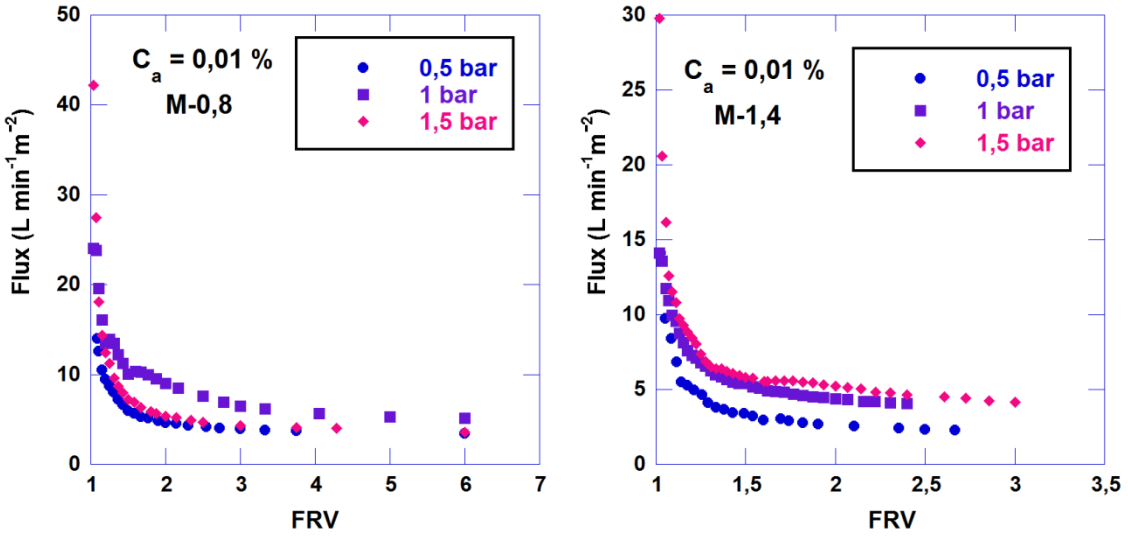


Figure III-38 : Évolution du flux de perméat en fonction du ratio de concentration volumique avec des membranes avec différents diamètres de pores (0,8 et 1,4 µm).

Le flux atteint à l'état stationnaire varie également en fonction des conditions opératoires et de la taille des pores des membranes. Lors des essais de filtration sur la membrane M-0,8 (Figure III-39), nous avons observé que la valeur du flux à l'état stationnaire est d'autant plus faible que la concentration de la suspension est élevée, et ce quelle que soit la pression appliquée. Ce résultat est aussi vrai pour la membrane M-1,4 (Figure III-40). En parallèle, la variation de la pression transmembranaire a eu des effets différents selon le diamètre de pores de la membrane et de la concentration de la suspension filtrée. En effet, pour M-0,8 et à faible concentration, nous avons observé l'existence d'une pression transmembranaire optimale (1 bar) pour laquelle le flux à l'état stationnaire est maximal, alors que le flux diminue graduellement pour des concentrations plus importantes. Kazemi et al. (2013) décrivent des résultats similaires lors de la purification d'un extrait de malt avec une membrane de microfiltration ayant un diamètre de pores égal à 0,45 µm. Avec la deuxième membrane testée

(M-1,4), le flux stationnaire a tendance à augmenter entre 0,5 et 1 bar puis varie très faiblement à 1,5 bar.

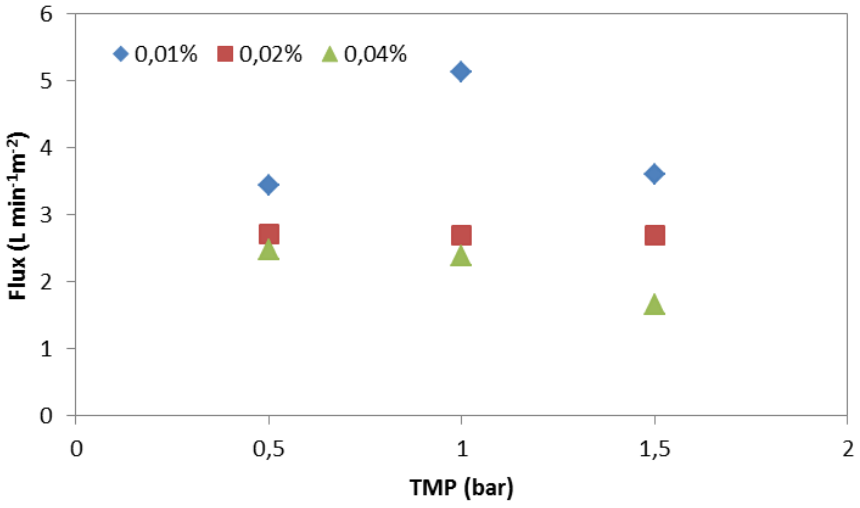


Figure III-39 : Variation du flux à l'état stationnaire avec la pression transmembranaire pour différentes concentrations de SNC lors de la filtration avec la membrane M-0,8.

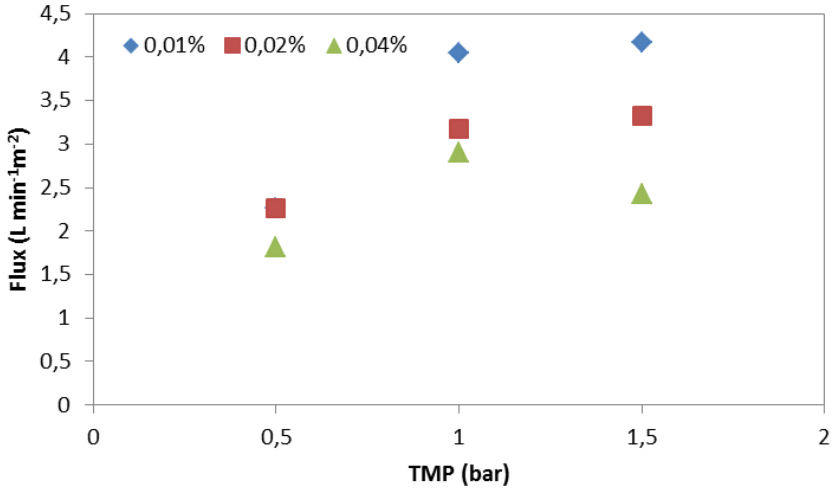


Figure III-40 : Variation du flux à l'état stationnaire avec la pression transmembranaire pour différentes concentrations de SNC lors de la filtration avec la membrane M-1,4.

Les tendances observées concordent avec celles décrites par plusieurs auteurs lors de la filtration de suspension d'amidon ou de suspensions colloïdales sur des membranes de microfiltration. Xu et al. (2002), ont étudié l'effet de la concentration de suspensions minérales et de la pression transmembranaire sur le flux à l'état stationnaire pour différentes tailles de particule et de diamètres de pores. Ils ont observé que selon la valeur du rapport

entre le diamètre des particules et le diamètre des pores, le comportement lors de la filtration pouvait être différent :

- Lorsque les particules sont plus petites que le diamètre des pores (ou de même taille) l'augmentation de la pression n'entraîne pas forcément une augmentation du flux à l'état stationnaire,
- Dans le cas contraire, si l'on filtre des grosses particules, l'augmentation de la pression entraine forcément une amélioration nette du flux.

Les auteurs expliquent ces comportements différents par la manière dont les particules se structurent à la proximité de la membrane et par la distribution de taille de ces particules dans le gâteau. Dans notre cas, nous observons une augmentation du flux puis une stabilisation pour des valeurs de pression plus importantes. Les suspensions filtrées présente des populations hétérogènes de particules (grosses et petites particules), selon les observations, il semble que le comportement lors de la filtration est plus gouverné par la présence des petites particules.

Afin de mieux estimer l'effet des conditions opératoires sur le colmatage des membranes et de choisir celles qui sont les plus appropriés à la filtration des nanocristaux d'amidon, nous avons calculé les valeurs de résistance totale à la filtration à l'état stationnaire. Les figures III-41 et III-42 montrent les valeurs des résistances totales à différentes conditions de pression et de concentration initiale, respectivement pour M-0,8 et M-1,4.

L'effet de la concentration et de la pression sur le colmatage semble indépendant du diamètre de pores de la membrane.

A concentrations initiales égales, nous observons une augmentation progressive de la résistance totale en passant de 0,5 à 1,5 bar. L'augmentation de la résistance est d'autant plus marquée que la concentration initiale est plus importante. En effet, à la plus faible concentration testée, la valeur de R_t triple en passant de 0,5 à 1,5 bar alors qu'elle est multipliée par un facteur 6 lorsque la concentration est augmentée à 0,04 % pour la filtration sur la membrane M-0,8. Avec des diamètres de pores plus larges, la valeur de la résistance double pour les trois concentrations testées dans la même plage de pression transmembranaire.

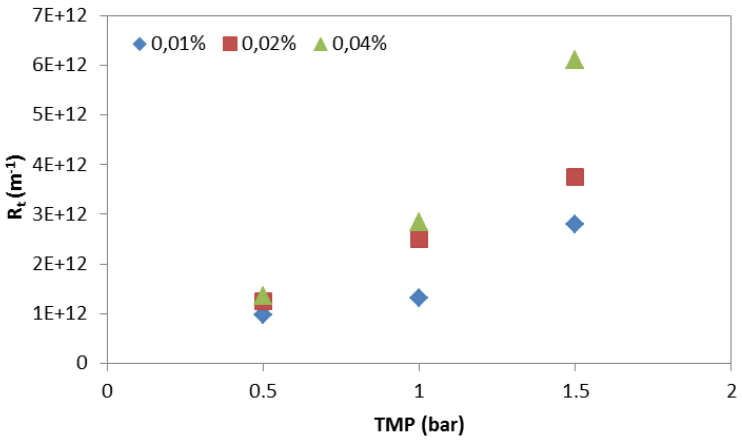


Figure III-41 : Variation de la résistance totale lors de la filtration d'une suspension de nanocristaux d'amidon à travers une membrane à 0,8 µm sous différentes conditions de concentrations et de pressions.

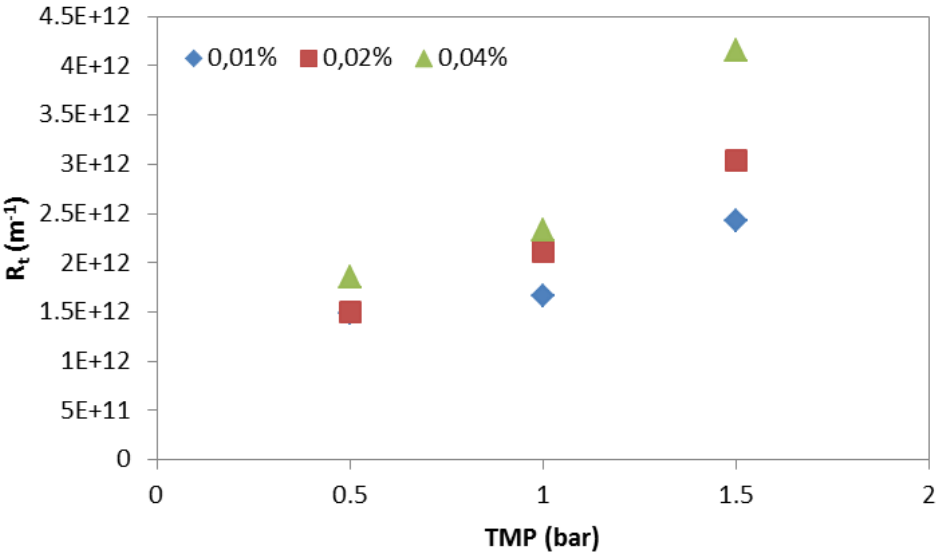


Figure III-42 : Variation de la résistance totale lors de la filtration d'une suspension de nanocristaux d'amidon à travers une membrane à 1,4 µm sous différentes conditions de concentrations et de pressions.

La concentration initiale de la suspension présente un effet différent sur la résistance totale selon la pression appliquée. En effet, nous observons pour les deux membranes que l'augmentation de la concentration initiale de 0,01 à 0,04 % n'entraine qu'une légère augmentation de la résistance totale pour une faible pression (0,5 bar). À pression intermédiaire, nous observons une augmentation de la résistance totale entre 0,01 et 0,02 % puis une stabilisation pour la concentration supérieure. À la pression la plus élevée, l'augmentation de la concentration engendre une augmentation importante de la résistance

totale. Ces observations suggèrent qu'il existe des mécanismes de colmatage différents selon la membrane et les conditions opératoires de la filtration. Nous essayerons par la suite d'identifier les mécanismes de colmatage prépondérants en se basant sur les modèles de filtration à pression constantes.

II.5 Modèles de filtration à pression constante

La diminution du flux de perméat au cours de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon a été analysée en exploitant les modèles de filtration à pression constante. Cette démarche a été employée dans le but d'identifier le mécanisme de colmatage prépondérant qui gouverne la filtration des nanocristaux d'amidon.

II.5.1 Détermination des constantes des modèles

Pour identifier le mécanisme de colmatage prépondérant (blocage intermédiaire, blocage standard, blocage complet ou filtration sur gâteau) nous avons utilisé les équations reliant le volume du perméat au temps de filtration et dérivant de l'équation unifiée du modèle (Tableau I-4). Pour chaque condition expérimentale testée, nous avons utilisé la méthode des moindres carrées afin de calculer les paramètres du modèle. Les équations correspondant à chaque mécanisme de colmatage relient le volume de perméat obtenu au temps de filtration et font intervenir deux constantes : le flux initial (J_0) et une constante relative à chaque type de colmatage (k_c, k_i, k_b et k_s). Lors de la procédure d'identification entre les valeurs données par le modèle et les valeurs théoriques, seules les valeurs de la constante de colmatage ont été optimisées. En effet, une procédure se basant sur les deux constantes n'était pas possible car elle renvoyait une nouvelle valeur de J_0 à chaque condition expérimentale ce qui est physiquement incohérent car cette valeur est une caractéristique intrinsèque de la membrane et ne dépend pas des conditions expérimentales (Bolton et al., 2006). Nous avons donc fixé la valeur J_0 à celle du flux à l'eau pure mesuré aux mêmes conditions expérimentales.

La détermination de la valeur de la constante de colmatage de chaque modèle a été réalisée en minimisant une fonction d'écart entre les valeurs de volume de perméat calculées avec le modèle considéré et celles expérimentales. Les volumes expérimentaux sont ensuite comparés à ceux obtenus avec les différentes expressions théoriques. Le mécanisme de colmatage prépondérant est celui qui permet de décrire au mieux les résultats expérimentaux, donc avec le plus faible écart.

II.5.2 Identification du mécanisme de colmatage prépondérant

II.5.2.1 Essais de filtration frontale

Sur la Figure III-43, nous représentons les résultats de l'application des modèles de filtration à pression constante de 1 bar, respectivement avec la membrane M-0,8 et M-1,4. Les volumes de perméat théoriques calculés par les équations relatives à chaque mécanisme sont représentés en fonction du temps de filtration.

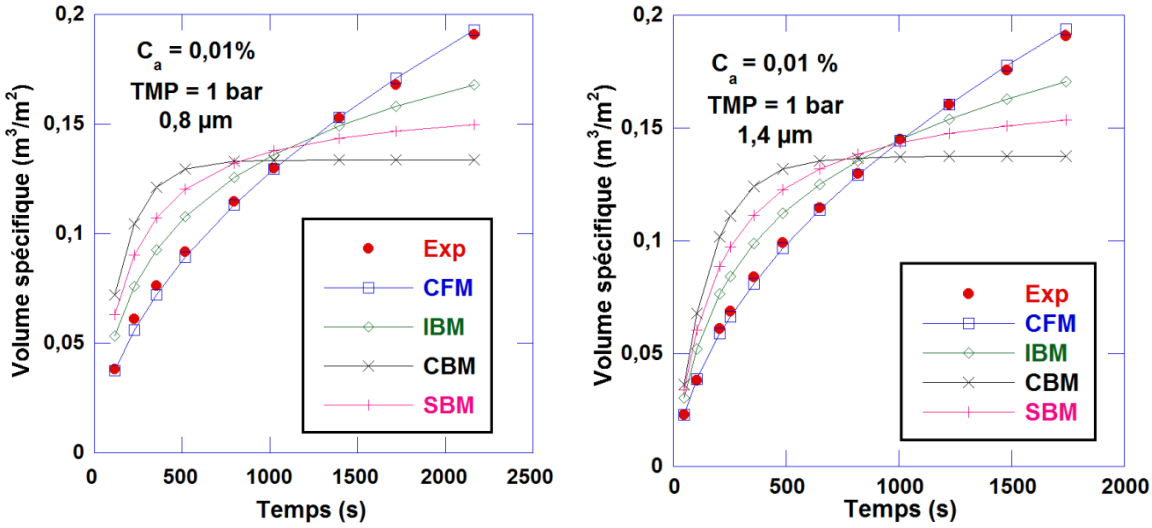


Figure III-43 : Comparaison des volumes de perméat expérimentaux et ceux calculer à partir des modèles de filtration à pression constante pour les deux membranes.

Des résultats similaires sont obtenus pour les deux membranes. En effet, dans les deux cas nous observons que les volumes théoriques calculés avec le modèle de colmatage par gâteau à la surface de la membrane (CFM) sont ceux qui s'approchent le plus des volumes obtenus expérimentalement. Les écarts entre les valeurs données par les autres expressions (blocage complet (CBM), intermédiaire (IBM) et standard (SBM)) sont plus importants. Pour la membrane avec le plus faible diamètre de pores (0,8 µm), ce résultat est observé dans toutes les conditions de pression et pour les deux concentrations de suspensions filtrées. Par contre, pour la membrane M-1,4, lorsque la pression augmente (en l'occurrence lors des essais de filtration à 2 bars), le modèle de filtration sur gâteau s'écarte des données expérimentales alors que le modèle de blocage intermédiaire (IBM) s'en approche et décrit mieux l'évolution du volume de perméat en fonction du temps de filtration (Figure III-45). Ainsi, dans ce cas, nous calculons une erreur relative moyenne de 13 % pour le modèle de filtration sur gâteau

contre 3 % pour le modèle de blocage intermédiaire lors de la filtration de la suspension à 0,01 % (18 et 6 % respectivement pour la deuxième concentration testée).

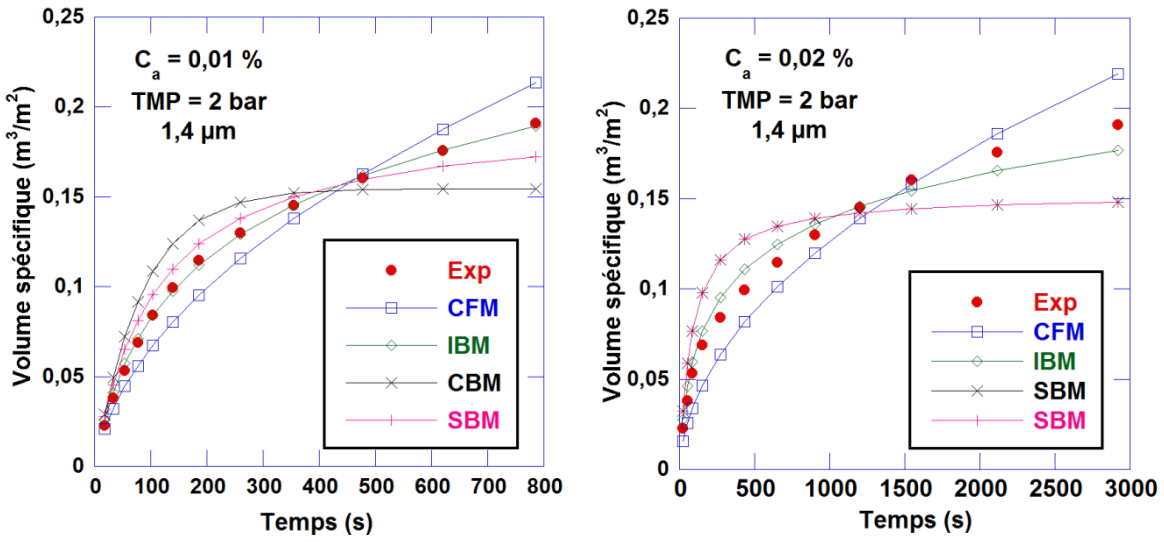


Figure III-44 : Comparaison des volumes de perméat expérimentaux et ceux calculer à partir des modèles de filtration à pression constante lors de la filtration des nanocristaux d'amidon à 2 bar avec la membrane M-1,4 µm.

Le modèle de filtration par gâteau (CFM) décrit la formation d'un dépôt perméable à la surface de la membrane, constitué par des particules dont les dimensions sont largement supérieures à la taille des pores (El Rayess et al., 2012). L'épaisseur du dépôt croît au fur et à mesure que le volume de perméat augmente. Considérant les caractéristiques de la suspension de nanocristaux d'amidon, le colmatage par dépôt à la surface est physiquement justifiable. En effet, les suspensions de nanocristaux sont constituées des particules de différentes tailles pouvant aller de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. De plus, les nanocristaux d'amidon faiblement chargés à leur surface peuvent s'agréger facilement pour former des agrégats de particules de dimension micrométrique. Compte tenu des transmissions calculées précédemment, toutes les nanoparticules ne traversent pas la membrane et la majorité est retenue à sa surface.

Le modèle de colmatage par blocage intermédiaire (IBM) des pores suppose que les particules arrivant à la surface de la membrane bloquent complètement certains pores alors que d'autres particules se déposent sur celles déjà attachées à la surface. La mise en place de façon préférentielle de ce mécanisme peut s'expliquer pour la membrane M-1,4 µm. Lors du développement de ces modèles, l'une des hypothèses était que les pores de la membrane sont de dimension uniforme. Dans le cas des membranes céramiques utilisées dans ces essais, les

diamètres des pores ne sont pas uniformes et présentent une distribution de taille. De ce fait, lors de la filtration à haute pression pour la membrane 1,4 µm, certaines particules ayant des tailles identiques à celle des pores peuvent venir s'y déposer et les bloquer complètement. Ceci n'exclut pas que localement, sur la surface de la membrane, d'autres phénomènes prennent place.

Le Tableau III-3 regroupe les valeurs de la constante pour le modèle de colmatage par formation d'un dépôt à la surface (CFM) pour les deux membranes utilisées sous les différentes conditions opératoires.

Tableau III-3 : Valeurs de la constante du modèle et des erreurs moyennes sous différentes conditions expérimentales.

	0,8 µm				1,4 µm			
	0,01 %		0,02 %		0,01 %		0,02 %	
	K_c 10^4 s m^{-2}	Erreur moyenne (%)	K_c 10^4 s m^{-2}	Erreur moyenne (%)	K_c 10^3 s m^{-2}	Erreur moyenne (%)	K_c 10^4 s m^{-2}	Erreur moyenne (%)
1 bar	10,48	2,5	21,68	1,3	81,22	1,7	16,43	4
1,5 bar	11,69	1,5	21,64	7,5	29,28	5	18,90	3
2 bar	11,56	1,9	26,11	6	*49,11*[4]	*13*	*11,65*[5]	*18*

La constante K_c est fonction de la surface du dépôt par unité de volume de perméat filtré, de la résistance du dépôt, de la résistance de la membrane ainsi que du flux initial (El Rayess et al., 2012). De ce fait, la variation des paramètres opératoires (taille des pores de la membrane, concentration et pression transmembranaire) peut avoir un effet sur les valeurs de la constante. Dans le cas présent, nous observons que la constante K_c :

- augmente lorsque la concentration de la suspension filtrée augmente pour une membrane donnée,
- a une valeur plus élevée pour la membrane avec le diamètre de pores le plus petit à conditions opératoires identiques.

Ces tendances sont en accord avec les attentes théoriques car la membrane ayant un plus petit diamètre de pores présente une transmission plus faible. La quantité de matière déposée à la surface de la membrane est donc supérieure à celle obtenue avec la membrane de porosité

[4] Ces valeurs sont données à titre indicatif car le modèle de colmatage par gâteau n'est pas le mécanisme prépondérant dans ces cas.

plus élevé et engendre une résistance plus importante. De même quand la concentration de la suspension filtrée est augmentée.

L'effet de l'augmentation de la pression sur la constante du modèle est quant à elle plus ambigüe et des conclusions claires ne peuvent pas être tirées à partir des résultats obtenus.

Même si nous avons déjà observé que la résistance totale au colmatage augmente lorsque la pression augmente, nous n'avons pas observé la même tendance pour la valeur de la constante du modèle qui peut même diminuer lorsque la pression transmembranaire augmente. Les caractéristiques intrinsèques du dépôt (compressibilité, composition, distribution de taille des particules) peuvent être influencées de manière différente lors de l'augmentation de la pression et avoir un impact différent sur les valeurs de la constante du modèle. Par exemple, lors de la filtration de suspensions de bentonite, Jiraratananon et al. (1998) observent une diminution de K_c avec l'augmentation de la pression et expliquent cette tendance par la nature non compressible du dépôt formé. Les mêmes explications ont été fournies par El Rayess et al. (2012) pour la filtration du vin additionné de tannins sur une membrane en céramique.

II.5.2.2 Essais de filtration tangentielle

Nous avons utilisé la même procédure décrite précédemment pour l'analyse de la décroissance du flux de perméat lors de la filtration des suspensions de SNC en mode concentration sur la cellule de filtration tangentielle, même si les modèles de filtration présentés ici ont été à la base développés pour une filtration en mode frontal. En fait, la période initiale de la filtration tangentielle peut être assimilée à un processus de filtration frontale (Jiraratananon et al., 1998).

La Figure III-45 représente un exemple de résultats obtenus pour les deux membranes testées avec une concentration initiale de la suspension de 0,01 % et à une pression transmembranaire de 0,5 bar. Les résultats montrent que, dans les deux cas, le modèle de filtration sur gâteau est le modèle qui s'approche le plus des données expérimentales. Ceci est en concordance avec les essais de filtration en mode frontal. Cependant, l'application de ces modèles dans ce cas s'est avéré un peu limitée. En effet, l'adéquation entre le modèle de filtration sur gâteau et les données expérimentales n'était pas satisfaisante pour toutes les conditions expérimentales et des écarts importants ont été relevés dans certains cas.

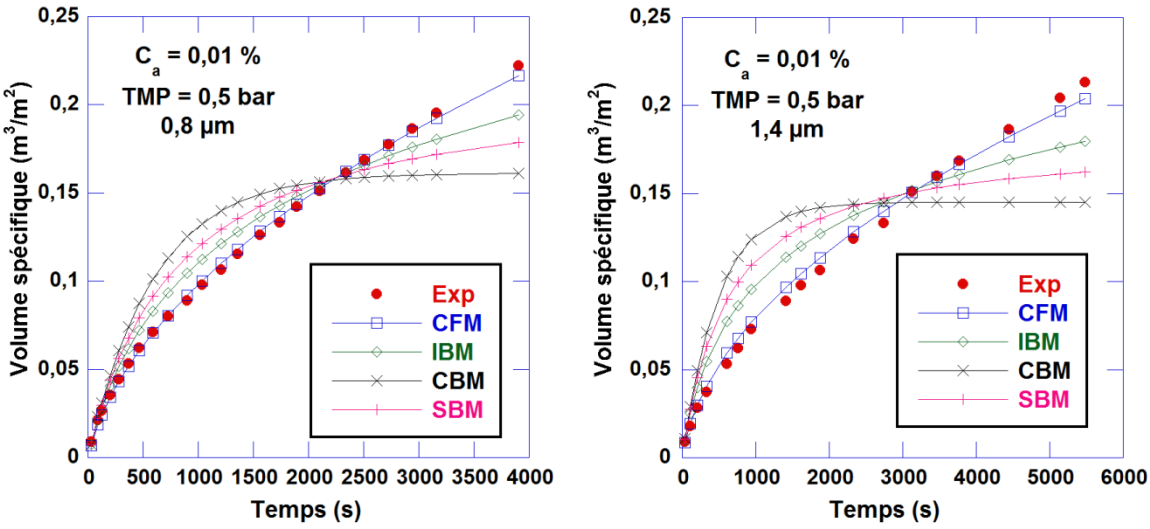


Figure III-45 : Comparaison des volumes de perméat expérimentaux et ceux calculés à partir des modèles de filtration à pression constante lors de la filtration des nanocristaux d'amidon sur la cellule tangentielle.

Pour les essais de filtration avec la membrane M-0,8, le modèle de filtration sur gâteau permet de bien décrire les résultats expérimentaux des essais à 0,01 et 0,02 % et ce pour les trois pressions testées avec une erreur moyenne inférieure à 5 % dans tous les cas. Pour l'essai réalisé à une concentration égale à 0,04 %, une dérive importante est observée entre le modèle de filtration sur gâteau et les données expérimentales et ce pour toute les pressions. Nous mesurons dans ce cas une erreur moyenne de 25 % à 0,5 bar par exemple (Figure III-46).

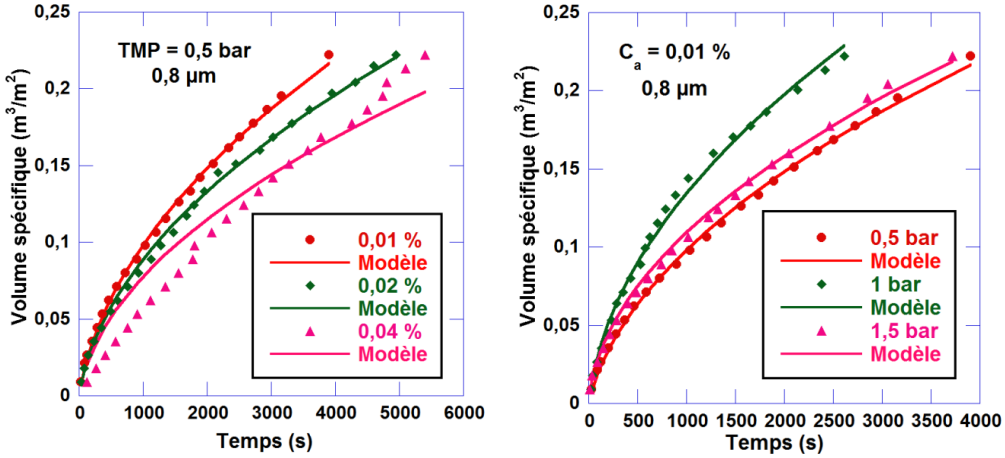


Figure III-46 : Comparaison des volumes de perméat prédits par le modèle de filtration sur gâteau et les volumes obtenus expérimentalement avec la membrane 0,8 µm sous différentes conditions de pressions et de concentrations.

Pour les essais avec la membrane M-1,4, le modèle de filtration sur gâteau n'est en adéquation avec les données expérimentales que pour la plus faible concentration et pression.

Lorsque ces deux paramètres augmentent, les écarts entre les prédictions du modèle et les données expérimentales deviennent plus importants (Figure III-47). Toutefois, pour les deux membranes, aucun des autres modèles testés ne permet de décrire mieux les courbes de débit obtenus ce qui diffère des résultats des essais de la filtration frontale.

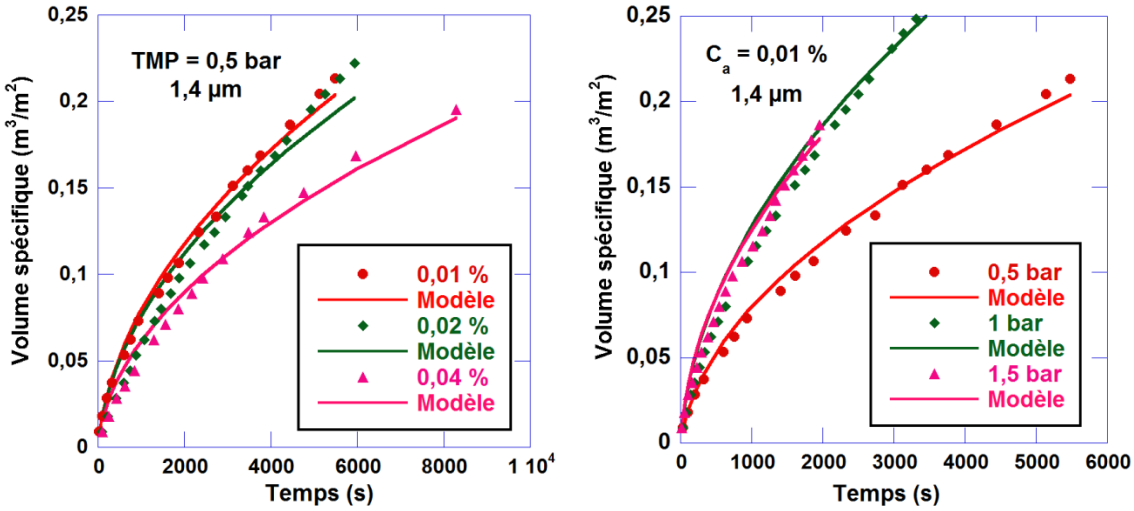


Figure III-47 : Comparaison des volumes de perméat prédits par le modèle de filtration sur gâteau et les volumes obtenus expérimentalement avec la membrane 1,4 µm sous différentes conditions de pression et de concentration.

En résumé, il apparait que la considération des modèles de filtration à pression constante dans ce cas de figure ne permet pas d'identifier avec assez de certitude le mécanisme de colmatage prépondérant. En effet, même si dans certains cas le mécanisme de colmatage par gâteau semble prépondérant, ceci ne peut pas être généralisé à toutes les conditions testées.

II.6 Conclusion

Dans cette partie traitant de la filtration sur membranes planes, nous avons étudié le fractionnement de suspensions neutres de nanocristaux d'amidon sur deux dispositifs de filtration à échelle laboratoire fonctionnant en mode frontal et en mode tangentiel. Nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres expérimentaux sur la transmission et le colmatage des membranes.

Nous avons montré que le fractionnement de suspensions de nanocristaux d'amidon était possible. En effet, que ce soit en utilisant une membrane avec un diamètre de pores de 0,8 ou 1,4 µm, le perméat récupéré contient des particules de taille homogène de diamètre moyen plus faible que celui des suspensions initiales. L'analyse des perméats récupérés par microscopie FEG-SEM et AFM montre majoritairement des particules de taille variant entre

50 et 150 nm ayant une morphologie arrondie. L'étude de l'effet du changement des paramètres opératoires de la filtration sur la distribution de taille de particules n'a pas été concluante car l'analyse granulométrique des perméats par DLS présentait une trop grande dispersion des résultats. La cause principale était la faible concentration des particules dans les perméats récupérés ce qui ne permettait pas une analyse reproductible.

Nous avons aussi mesuré la quantité de nanocristaux d'amidon traversant la membrane sous différentes conditions opératoires. Nous avons montré que, dans tous les cas (filtration frontale et tangentielle), les transmissions ne dépassaient pas 40 %. Les transmissions semblent assez faibles compte tenu de la composition des suspensions filtrées et de la taille des pores des membranes employées. Le colmatage rapide des membranes ainsi que l'agrégation des particules à la surface de la membrane expliquent les faibles transmissions mesurées.

La transmission des nanocristaux peut être améliorée en faisant varier les conditions opératoires de la filtration. Nous avons observé que la transmission augmente généralement quand la pression transmembranaire augmente pour une membrane ayant un diamètre de pores de 1,4 µm. Pour un diamètre inférieur, la meilleure transmission a été obtenue avec une pression intermédiaire. L'effet de la concentration sur la transmission était dépendant du mode de filtration. En effet, lors des essais en filtration frontale, la transmission était systématiquement plus faible quand la concentration de la suspension filtrée était doublée. Par contre les essais en mode tangentiel ont révélé qu'il existe une concentration optimale pour laquelle la transmission est maximale.

Les essais sur les deux dispositifs ont révélé que les flux du perméat décroissent rapidement de par l'accumulation progressive, à la surface de la membrane, des particules retenues. L'analyse de la résistance totale à la fin de la filtration a montré que celle-ci s'accroit avec l'augmentation de la pression et de la concentration de la suspension filtrée.

Les modèles de filtration à pression constante ont été utilisés pour analyser les courbes de débit et déterminer le mécanisme de colmatage prépondérant. L'analyse a montré que le modèle de colmatage par formation d'un dépôt à la surface est le modèle qui s'approche le plus des données expérimentales dans la majorité des conditions testées. Toutefois, ceci n'exclut pas l'existence d'autres phénomènes comme le blocage partiel des pores par dépôt des particules directement à l'entrée des pores dans certaines conditions de pression et de concentrations. En effet, pour une filtration conduite à 0,01 % et 2 bar sur la membrane 1,4

µm, le colmatage par blocage intermédiaire s'est révélé être le mécanisme de colmatage prépondérant, d'après les résultats de la modélisation.

Cette première étape de l'étude menée sur les dispositifs à l'échelle laboratoire, dans des conditions reproductibles et sur des petits volumes, nous a permis de conclure quant à la faisabilité du fractionnement des suspensions de nanocristaux d'amidon pour obtenir des suspensions plus homogènes en taille. Dans cette phase de l'étude, nous avons été limités par les faibles concentrations des suspensions filtrées. Ceci a eu pour conséquence une difficulté pour la caractérisation des perméats. En effet, compte tenu des faibles transmissions mesurées, la concentration des perméats obtenus était trop faible pour pouvoir effectuer certaines caractérisations.

III. Filtration tangentielle des suspensions de nanocristaux d'amidon

III.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons essayé de simplifier la problématique de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon en l'abordant de manière semi qualitative. Nous avons considéré des configurations frontales, des volumes et des concentrations de suspension relativement faibles. Nous avons étudié des suspensions neutres préalablement purifiées et exemptes de molécules (ou macromolécule) solubles. Dans ces conditions simples, nous avons pu fractionner la suspension de SNC et récupérer une suspension contenant des particules de tailles plus homogènes.

L'objectif ultime de ce travail de thèse était de proposer un procédé permettant la production continue des nanocristaux d'amidon grâce à la combinaison d'étapes d'hydrolyse acide et de filtration membranaire. Dans ce but nous avons conçu et réalisé un pilote de filtration permettant de fonctionner dans des conditions proches de celles pratiquées industriellement. Nous avons opté pour un module de filtration tubulaire monocanal de type industriel pour un meilleur contrôle des conditions hydrodynamiques de l'écoulement.

Nous avons, dans un premier temps, étudié la filtration de suspensions purifiées de SNC afin, d'une part, de confirmer les résultats obtenus avec les membranes planes et, d'autre part d'évaluer l'apport de la configuration tangentielle sur la transmission et le colmatage des membranes (Figure III-48). Pour cette étude, nous n'avons pas préalablement filtré les suspensions mères obtenues et ceci dans le but d'évaluer le taux de transmission dans les conditions réelles de production (sans modifier la distribution de tailles des particules en suspension). Grâce à la réalisation d'un plan d'expériences, l'effet de la concentration, de la vitesse de circulation tangentielle ainsi que de la pression transmembranaire sur le colmatage des membranes et la transmission des SNC ont été étudié simultanément.

Dans un second temps, et en se basant sur les résultats du plan d'expériences et des modèles fournis, nous avons testé la filtration d'hydrolysats d'amidon obtenus directement après une hydrolyse de 5 jours (Figure III-48). L'objectif était d'étudier la possibilité de séparer les SNC

directement après l'hydrolyse et d'évaluer l'effet de la présence des molécules solubles sur le colmatage des membranes.

Dans un troisième temps, nous avons testé la diafiltration sur membrane d'ultrafiltration comme solution alternative à la centrifugation permettant la purification des hydrolysats en éliminant l'acide sulfurique et les molécules de sucres solubles, et l'obtention de suspensions de SNC neutres (Figure III-48).

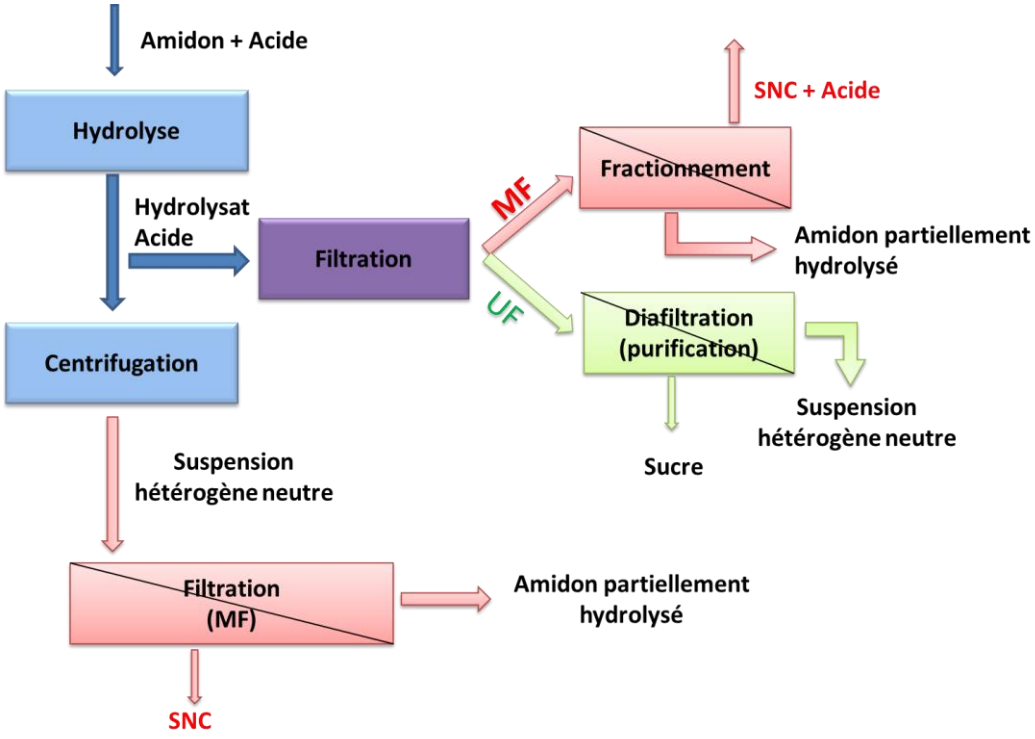


Figure III-48 : Représentation schématique des différents essais de filtration tangentielle réalisés et leurs objectifs.

Cette troisième partie du chapitre résultat, présente donc l'ensemble des résultats obtenus lors de l'optimisation du fractionnement des suspensions de SNC neutres et des hydrolysats acides. Nous essayerons aussi d'analyser le colmatage des membranes en se basant sur la notion du flux critique. Finalement, une partie de ce chapitre est consacré à une discussion sur l'efficacité des nettoyages chimiques des membranes et sur l'effet de la répétition des cycles de nettoyage sur les performances de la membrane et sur son intégrité.

III.2 Filtration des suspensions de SNC neutres

Les résultats des essais préliminaires réalisés en mode frontal ou semi-tangentiel n'ont pas permis de déceler des tendances quant à l'effet des paramètres opératoires (PTM, concentration des suspensions) sur la transmission des nanoparticules et le colmatage des membranes. Le gâteau qui se forme sur la membrane devient rapidement un facteur limitant la réalisation des essais et l'exploitation qui peut en être faite. Lors de la filtration en mode tangentiel un nouveau paramètre vient s'ajouter : la vitesse de circulation tangentielle. L'effet de ce paramètre sur le colmatage des membranes et la transmission des particules dépend de la nature des suspensions traitées et il est fortement corrélé aux autres paramètres de la filtration (PTM, concentration). Les données bibliographiques présentent des tendances contradictoires et les résultats restent propres aux systèmes étudiés (Brans et al., 2007 ; Ikonić et al., 2012 ; Kazemi et al., 2013 ; Ousman and Bennasar, 1995) comme déjà présenté dans la revue bibliographique (chapitre I).

La méthodologie des plans d'expériences offre la possibilité d'étudier simultanément l'effet de plusieurs paramètres sur un phénomène donné en réalisant un nombre minimum d'expériences et avec le maximum de précision. Nous avons opté pour la réalisation d'un plan d'expériences permettant d'étudier, dans le cas de la filtration des suspensions de nanocristaux d'amidon, l'effet des paramètres opératoires sur le colmatage des membranes et de déterminer les conditions opératoires pour l'obtention d'une transmission maximale.

Nous avons réalisé cette étude sur une membrane céramique tubulaire ayant un diamètre de pores de 1,4 µm puisque la transmission la plus importante était obtenue avec cette membrane lors de l'étude préliminaire. Au cours des essais, nous avons utilisé une suspension de SNC purifiée par centrifugations successives puis filtrée sur toiles de 40 µm pour éliminer les plus gros agrégats.

III.2.1 Optimisation des conditions de filtration par plan d'expériences

III.2.1.1 Domaine expérimental et plan d'expériences

Trois paramètres ont été considérés pour la construction du plan d'expériences : la pression transmembranaire appliquée (PTM), le débit d'alimentation (et par conséquent la

vitesse de circulation tangentielle à l'intérieur du module) et la concentration de la suspension filtrée.

La conception du pilote permet de contrôler de façon indépendante la pression et la vitesse de circulation. Les plages de variation de ces deux paramètres ont été fixées en considérant les valeurs pratiquées industriellement et les limites de fonctionnement du pilote (et du module). Ainsi, nous avons fait varier la pression transmembranaire (PTM) entre 1 et 3 bar et la vitesse de circulation (V) entre 2 et 5 m s^{-1}. Pour des considérations essentiellement pratiques (temps nécessaire pour la préparation et la purification d'une quantité suffisante de nanocristaux d'amidon permettant de réaliser toutes les expériences avec le même stock de suspension) nous avons fait varier la concentration de la suspension filtrée (C_m) entre 0,05 et 0,15 m/m %. Pour tous les essais, la température de la suspension a été maintenue à 25°C.

Nous avons appliqué l'approche séquentielle qui nous a conduite à réaliser un plan fractionnaire complet (2^3). Ce plan se base sur un modèle linéaire de premier ordre (équation III-1) reliant la réponse à étudier aux différents paramètres et permet d'étudier les éventuelles interactions entre les facteurs étudiés :

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1\,x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$ *Équation III-1*

avec :

- Y, la réponse étudiée,
- b_0, b_1, b_2, b_3…b_{123}, les coefficients du modèle,
- x_1, x_2 et x_3, les paramètres étudiés.

Dans le cas où ce modèle n'est pas validé, ce type de plan donne aussi la possibilité d'une étude séquentielle : le passage vers un modèle de second ordre (équation III-2) peut être réalisé en ajoutant un certain nombre d'expériences à celles déjà réalisées pour déterminer les effets quadratiques.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{3} b_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{3} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{3} b_{ii} x_i^2$$ *Équation III-2*

Nous avons dû faire cette extension dans notre cas : ainsi pour l'étude de l'influence de la PTM, de la vitesse de circulation tangentielle et de la concentration de la suspension sur le colmatage de la membrane et la transmission des nanocristaux, nous avons complété le plan initial par des points axiaux. Nous avons réalisé un plan composite à faces centrées dans

lequel les facteurs étudiés prennent trois niveaux et porté le nombre d'expériences à 18 en réalisant à quatre reprises l'expérience au centre du domaine (expériences n° 9 à 12) afin de quantifier la reproductibilité des expériences. Le tableau III-4 présente le plan réalisé.

Tableau III-4: Plan d'expérience composite centré dans un cube et résultats expérimentaux pour l'optimisation des conditions de la filtration des suspensions neutres de SNC : essais réalisés sur membrane tubulaire à 1,4 µm.

Numéro	PTM (bar)	Vitesse ($m\ s^{-1}$)	Concentration (m/m %)	Jss ($Lh^{-1}m^{-2}$)	T (%)	Cp (10^{-3} m/m %)
1	1	2	0,05	175,3	9,0	4,80
2	3	2	0,05	113,6	14,0	6,92
3	1	5	0,05	201,6	24,3	14,00
4	3	5	0,05	158,3	15,4	8,02
5	1	2	0,15	131,6	5,0	7,55
6	3	2	0,15	105,4	13,6	20,22
7	1	5	0,15	154,9	9,5	14,40
8	3	5	0,15	126,2	15,6	23,44
9	2	3,5	0,1	158,0	8,5	5,43
10	2	3,5	0,1	151,6	7,1	8,02
11	2	3,5	0,1	138,4	8,8	7,79
12	2	3,5	0,1	143,7	8,2	8,50
13	1	3,5	0,1	162,2	10,2	9,83
14	3	3,5	0,1	160,0	11,6	11,33
15	2	2	0,1	145,8	9,5	9,20
16	2	5	0,1	178,6	11,0	10,54
17	2	3,5	0,05	150,0	13,6	6,77
18	2	3,5	0,15	165,2	9,1	13,61

III.2.1.2 Réponses considérées

Une expérience consiste en un suivi pendant trois heures de filtration de la transmission des nanocristaux et du flux de perméat (Figure III-49). Durant toutes les expériences, nous avons observé le même profil de flux avec une décroissance plus ou moins rapide au cours des 15 premières minutes de filtration suivie d'une stabilisation progressive

jusqu'à la fin de la durée de filtration. La valeur du flux à l'état stationnaire (Jss) a été considérée comme la première réponse à optimiser pour le plan d'expériences. Cette valeur est indicative de l'état de colmatage de la membrane.

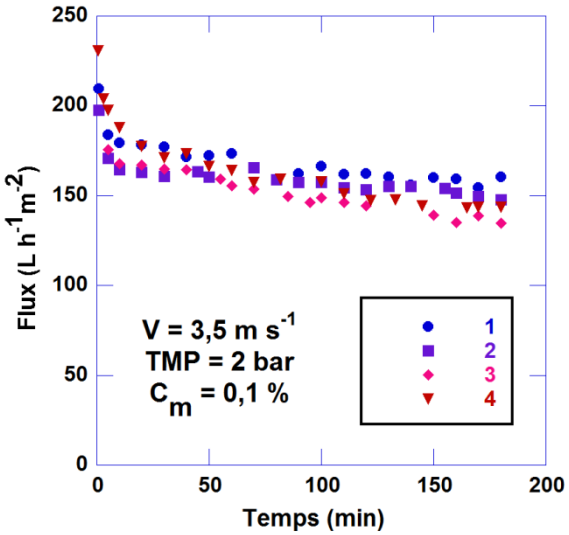


Figure III-49: Variation du flux de perméat au cours du temps pour les essais de reproductibilité du plan d'expérience avec une membrane à 1,4 µm de diamètre de pores (expériences 9,10, 11 et 12 du plan).

La transmission (T) des SNC a été calculée à partir des prélèvements instantanés à 60 min de filtration lorsque le flux peut être considéré à l'état stationnaire et que la transmission des particules ne varie plus (comme nous l'avons vérifié sur certaines expériences du plan). La transmission (T) est la deuxième réponse modélisée par le plan d'expériences. L'ensemble des valeurs obtenues pour ces deux réponses est visible sur le Tableau III-4.

La reproductibilité des mesures expérimentales a été étudiée grâce aux expériences réalisées au centre du domaine expérimental (expériences 9 à 12 du Tableau II-4). Pour le flux à l'état stationnaire (Jss), nous avons mesuré une valeur moyenne de 148 L $h^{-1}m^{-2}$ et un écart-type de 9 L $h^{-1}m^{-2}$. En ce qui concerne la transmission la valeur moyenne était de 8 % avec un écart-type de 0,7 %. Pour les deux réponses considérées, la valeur des écarts est très inférieure à la valeur moyenne ce qui indique une bonne reproductibilité pour la réalisation du plan d'expériences.

Il est à noter que lors des essais, nous avons utilisé la même membrane qui a été nettoyée chimiquement après chaque utilisation. La procédure de nettoyage que nous avons adoptée, même si elle permettait de récupérer un pourcentage important du flux à l'eau initial,

ne garantissait pas de retrouver l'état de la membrane neuve (la problématique du nettoyage des membranes céramiques sera discutée ultérieurement). De ce fait, certaines variabilités peuvent être remarquées sur les résultats.

III.2.1.3 Analyse du plan

III.2.1.3.1 Calcul des coefficients et évaluation des modèles

Notre but était d'étudier la variation du flux stationnaire et de la transmission en fonction de la pression transmembranaire, de la vitesse de circulation et de la concentration de la suspension. Le modèle postulé est un modèle du second ordre qui relie les facteurs étudiés aux réponses. Les résultats obtenus pour les différentes combinaisons de facteurs proposées par le plan composite nous ont permis de calculer les coefficients du modèle en utilisant la régression linéaire multiple disponible dans le logiciel Minitab. Le modèle complet initial a été ensuite raffiné pour ne tenir compte que des coefficients significatifs.

Pour le flux à l'état stationnaire, le modèle raffiné (exprimé ici en fonction des valeurs non codées des facteurs) est un modèle linéaire du premier ordre dont l'équation est la suivante :

$$J_{ss} = 1{,}72.10^2 - 0{,}162.10^2\ PTM + 0{,}986.10^2\ V - 2{,}31.10^2\ C_m \qquad \textit{Équation III-3}$$

où

- Jss est en L h^{-1} m^{-2}
- PTM est en bar
- V est en m s^{-1}
- C_m est en %

L'analyse de la variance (Tableau III-5) permet de comparer la variance expliquée par le modèle à celle due aux valeurs résiduelles (*Cf* Annexe 1 pour plus de détails). Dans ce cas nous obtenons une probabilité *p* égale à 0,001 ce qui inférieur au seuil de significativité qui est de 0,05. Ceci indique qu'il y a une bonne adéquation entre le modèle et les valeurs expérimentales. D'autre part, la probabilité liée au manque d'ajustement du modèle est de 0,171. Ceci dénote que l'écart dû au manque d'ajustement du modèle est inférieur à l'écart dû à l'erreur expérimentale car p>0,05. Aussi, le modèle choisi est adéquat pour la description de la variation du flux à l'état stationnaire dans le domaine expérimental considéré. Dans le modèle choisi et ainsi validé, les trois facteurs étudiés ont un effet significatif car ils présentent une probabilité de non significativité inférieure à 0,05.

Tableau III-5 : Tableau d'analyse de la variance pour tester la validité du modèle linéaire postulé pour le flux stationnaire (Jss).

Source	Somme des carrés	*p*
Modèle	6149,40	0,001
PTM	2627,63	0,004
V	2187,85	0,007
C_m	1333,92	0,003
Manque d'ajustement	2779,53	0,171
Erreur pure	222,60	

Néanmoins, l'analyse de la qualité du modèle basée sur les coefficients de régression montre que le modèle établi présente un pouvoir de prédiction limité. En effet, le coefficient de régression du modèle (R^2) et le coefficient de régression ajusté (R^2_aj) sont respectivement 0,672 et 0,602. Ces valeurs, inférieures à 0,8, indiquent que le modèle choisi présente une adéquation moyenne avec les résultats expérimentaux. D'autre part, nous avons calculé un coefficient de régression prévisionnel (R^2_prév) égal à 0,437. Même si ce coefficient est en bonne adéquation avec le R^2_aj puisque la différence entre les deux est inférieure à 0,2, le pouvoir de prévision du modèle reste assez faible. Ceci est d'autant plus visible si l'on trace le graphe des réponses prédites en fonctions des réponses expérimentales (Figure III-50). La dispersion autour de la droite médiane semble correcte même si nous observons que les points réalisés au centre du domaine (représenté par un carré sur la Figure III-50) sont plus dispersés.

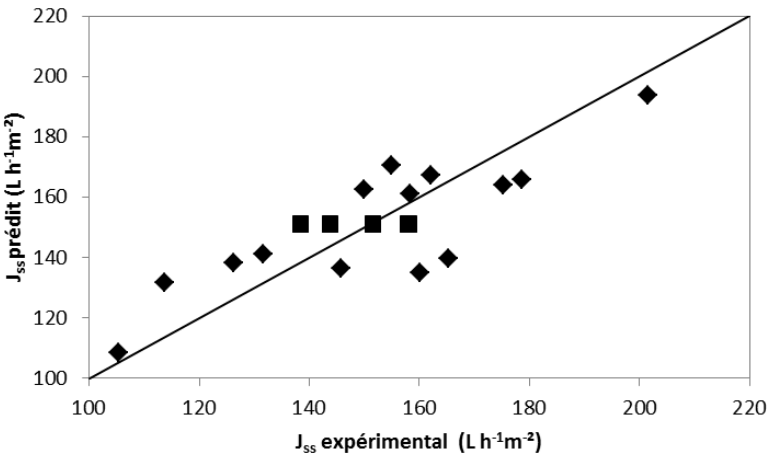


Figure III-50: Représentation des valeurs de J_{ss} mesurées expérimentalement et celle du J_{ss} prédites par le modèle (les points représentés par un carré sont les expériences réalisées au centre du domaine).

La deuxième réponse étudiée était la transmission des nanocristaux à travers la membrane. Pour cette réponse nous avons dû faire appel à une transformation de la réponse pour obtenir un modèle en bonne adéquation. En effet, un rapport de la valeur maximale à la valeur minimale des réponses supérieur à 3 (dans notre cas 4,86) suggère qu'une transformation de la réponse améliore la qualité des tests statistiques. Dans le cas de la transmission, une transformation en logarithme népérien « Ln » semble appropriée. En appliquant cette transformation et en éliminant les effets non significatifs, le modèle raffiné liant le ln(T) aux différents facteurs étudiés est le suivant :

$$Ln\,(T) = 3{,}01 - 0{,}41\,TMP + 0{,}37\,V - 25{,}22\,C_m - 0{,}12\,TMP \times V + 3{,}78\,TMP \times C_m + 0{,}15\,TMP^2 + 68{,}89\,C_m^2$$

Équation III-4

Les résultats de l'analyse de la variance du modèle et de ses coefficients sont regroupés dans le tableau III-6. Nous observons que le modèle raffiné est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux avec une valeur *p* très faible. Le manque d'ajustement est statistiquement non significatif avec une valeur *p* égale à 0,208 indiquant que l'écart dû au manque d'ajustement du modèle est négligeable devant l'erreur expérimentale.

Dans le modèle raffiné, les trois facteurs étudiés ont une influence significative sur la réponse (p<0,05). Les interactions entre la pression transmembranaire et la vitesse ainsi que la pression et la concentration d'alimentation ont aussi un effet significatif sur la variation de la transmission. Deux termes quadratiques (la pression et la concentration) ont été gardés dans le modèle même s'ils affichaient une valeur de p>0,05. L'élimination de ces termes détériorait les résultats de l'analyse de la variance du modèle. Les valeurs de leurs probabilités étant inférieures à 0,1 leur intégration dans le modèle reste justifiable.

Les coefficients R^2 et R^2_aj calculés pour le modèle raffiné sont respectivement de 0,90 et 0,83. Le R^2_prév est de 0,68. Les valeurs des coefficients de régression montrent que le modèle présente un bon pouvoir descriptif pour les données expérimentales ainsi qu'un bon pouvoir prédictif dans l'ensemble du domaine. Le graphe représentant les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales pour la transmission montre une bonne dispersion de celles-ci autour de la droite médiane (Figure III-51). Ainsi le modèle peut être utilisé pour prédire les valeurs de la transmission pour une combinaison quelconque des facteurs étudiés.

Tableau III-6: Analyse de la variance pour la validation du modèle postulé reliant Ln(T) aux facteurs étudiés.

Source	Somme des carrés	p
Modèle	1.93	0.0002
PTM	0.26	0.0052
V	0.41	0.0012
C_m	0.38	0.0016
PTM×V	0.25	0.0061
PTM×C_m	0.29	0.0039
PTM^2	0.069	0.0957
C_m^2	0.092	0.0605
Manque d'ajustement	0.18	0.2080
Erreur pure	0.027	

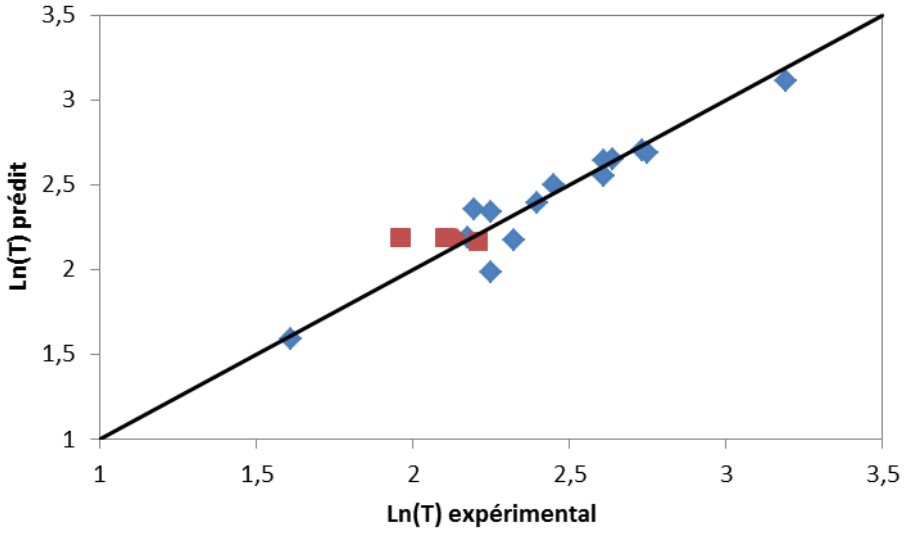


Figure III-51: Représentation des valeurs de Ln(T) mesurées expérimentalement et celle du Ln(T) prédites par le modèle (les points représentés par des carrés sont les expériences réalisées au centre du domaine).

La validité des deux modèles proposés a été testée en réalisant une expérience avec une nouvelle combinaison de niveaux pour la pression, la vitesse et la concentration d'alimentation. Les conditions opératoires de l'essai, les résultats expérimentaux pour le flux et la transmission ainsi que ceux prédits par les deux modèles sont regroupés dans le

Tableau III-7. La valeur expérimentale du flux à l'état stationnaire se trouve à la limite haute de l'intervalle de prédiction. Ce résultat n'est pas étonnant si on considère la qualité du modèle établi pour le flux et son pouvoir de prédiction qui restent moyens. Le modèle établi pour la transmission donne une bonne prédiction de celle-ci, l'écart entre la valeur prédite et la valeur expérimentale est faible. Ainsi, nous pouvons conclure que le modèle est fiable pour la prédiction de la transmission des SNC dans le domaine expérimental considéré.

Tableau III-7: Validation des modèles postulés pour la prévision de la transmission et du flux à l'état stationnaire lors de la filtration tangentielle de suspensions de SNC neutres (M-1,4).

Conditions	J_{ss} (L $h^{-1}m^{-2}$) expérimental	J_{ss} (L $h^{-1}m^{-2}$) prédit	T (%) expérimental	T (%) prédit
PTM = 2,46 bar V = 4 m s^{-1} Cm = 0,05 %	174,8	160.15 ± 14,64	15,1	13,79 ± 1,97

A partir de ces modèles nous avons pu tracer les courbes d'iso-réponses sur tout le domaine expérimental afin d'identifier l'existence de conditions optimales.

III.2.1.3.2 Effet de la pression, la vitesse et la concentration sur le flux stationnaire

Les diagrammes de contour représentant les valeurs prédites du flux stationnaire (J_{ss}) sur tout le domaine expérimental sont représentés sur la Figure III-52. Les courbes d'iso-réponse sont linéaires car le modèle établi l'est également. La pression transmembranaire est le facteur qui influence le plus la valeur du flux à l'état stationnaire, suivi de la vitesse et de la concentration en SNC. La pression et la concentration ont des coefficients négatifs dans le modèle. Ceci indique que l'augmentation des niveaux de ces facteurs implique une diminution du flux à l'état stationnaire. La vitesse, par contre, affiche un coefficient positif indiquant que l'augmentation de la vitesse dans notre cas engendre une augmentation du flux. L'effet de la vitesse semble être limité par la concentration et la pression : les valeurs du flux croissent plus rapidement à faible concentration qu'à forte concentration. Des résultats similaires ont été décrit par Wojciech et al. (2013) lors de la filtration d'amidon fermenté. En revanche ces auteurs proposent un modèle où la vitesse et la pression interviennent par des termes quadratiques.

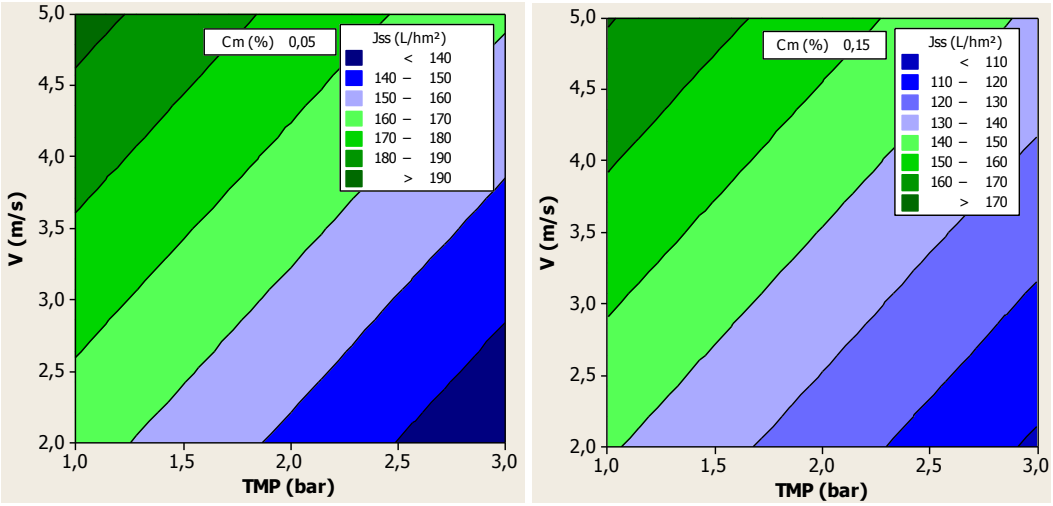


Figure III-52: Digramme de contour représentant la variation du flux stationnaire (Jss) en fonction de la pression et de la vitesse aux concentrations minimale (à gauche) et maximale (à droite).

Ainsi, il apparait que la vitesse de circulation à l'intérieur du module améliore le flux de perméation en réduisant probablement l'accumulation des particules près de la membrane. En effet, le gradient de vitesse à la surface de la membrane induit un transport des particules de la surface de la membrane vers le volume de la suspension. Selon la taille des particules, le mécanisme de transport est différent (migration latérale ou diffusion induite par le cisaillement) (Bowen and Jenner, 1995). Les suspensions filtrées présentent des particules dont les diamètres varient entre une dizaine de nanomètres et quelques micromètres (<10 µm) majoritairement ce qui nous positionne dans la zone où le transport est régi par la diffusion induite par le cisaillement. Le modèle établi pour ce mode de transport montre une variation linéaire du flux stationnaire avec le taux de cisaillement (équation I-15). La même dépendance linéaire est révélée par le modèle empirique découlant du plan d'expériences.

Notre but étant de maintenir tout au long de l'opération de fractionnement un haut débit de production, les conditions de filtration optimales sont dans notre cas de fixer la pression à sa valeur minimale (1 bar), la vitesse à sa valeur maximale (5 m s^{-1}) et de garder une concentration d'alimentation assez faible (0,05 m/m %). Néanmoins, le modèle qui régit la transmission des SNC n'est pas le même et il faut vérifier si ces conditions garantissent une bonne transmission.

III.2.1.3.3 Effet de la pression, la vitesse et la concentration sur la transmission

La pression, la vitesse et la concentration interviennent dans un modèle quadratique pour décrire la variation logarithmique de la transmission. Ainsi, les surfaces de réponse

obtenues (Figure III-53) ne sont pas planes et présentent des maxima et des minima par endroit. Nous avons aussi mis en évidence l'existence de deux interactions : entre la pression et la vitesse d'une part, et la vitesse et la concentration de l'autre. Nous ne pouvons donc pas considérer l'effet de ces facteurs indépendamment l'un de l'autre. Néanmoins, nous pouvons conclure que l'augmentation simultanée de la pression et de la vitesse de circulation engendrera une diminution de la transmission des particules, tandis que l'augmentation de la pression et de la concentration aura l'effet contraire.

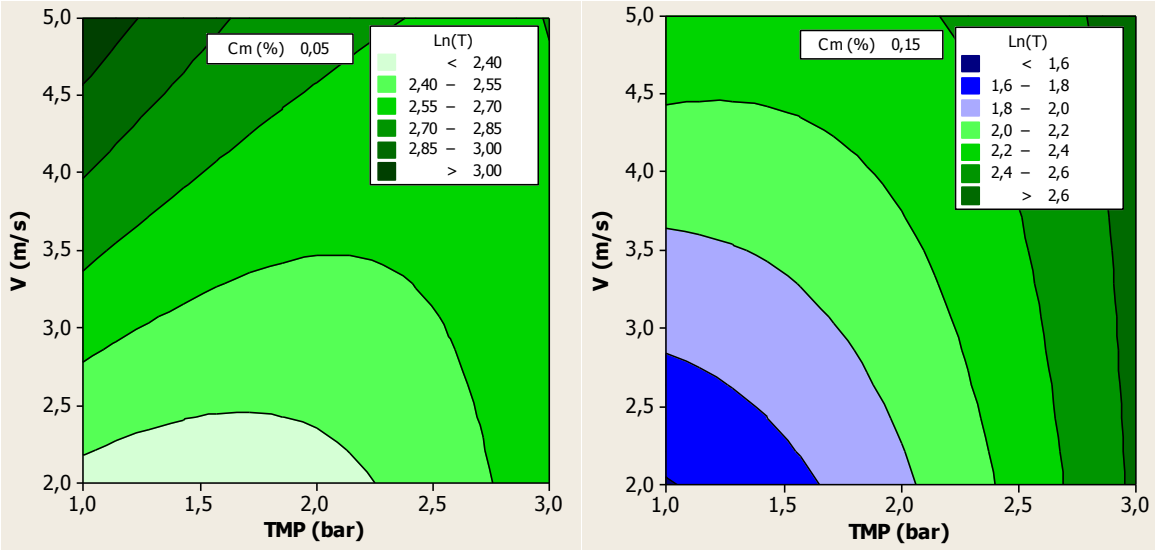


Figure III-53 : Digrammes de contour représentant la variation de Ln(T) en fonction de la pression et de la vitesse aux concentrations minimale (à gauche) et maximale (à droite).

Pour les suspensions de nanocristaux d'amidon, une transmission supérieure à 15 % peut être obtenue dans différentes régions du domaine expérimental :

- à la plus faible concentration testée (0,05 %), pour des valeurs de pression inférieures à 2 bars et des vitesses supérieures à 2,5 m s^{-1},
- à la plus haute concentration testée (0,15 %), pour des valeurs de pression proches de 3 bar et ce quelle que soit la valeur de la vitesse.

Néanmoins, la valeur maximale observée (24 %) a été mesurée pour une concentration de 0,05 %, une pression de 1 bar et une vitesse de 5 m s^{-1} ce qui correspond aux conditions pour lesquelles nous avons obtenu le flux volumique de perméat à l'état stationnaire le plus important.

Le but du procédé de fractionnement est de pouvoir valoriser les nanocristaux d'amidon récupérés dans le perméat en impliquant le moins d'opérations unitaires (concentration des

perméats par exemple). Ainsi, il semble important que le perméat soit le plus concentré possible ce qui se traduit par une transmission (rapport concentration perméat sur concentration alimentation) la plus élevée possible. Cependant, pour avoir une idée plus précise d'un point de vue économique pour un procédé fonctionnant en continu, la notion de flux massique de nanocristaux (produit du flux de perméat à l'état stationnaire et de la concentration des nanocristaux dans celui-ci, colonne Cp dans Tableau III-4) est peut-être plus pertinente car descriptive de la production des nanocristaux. Sur l'ensemble des expériences, les flux massiques les plus importants, 28,2 g h^{-1} m^{-2} et 29,6 g h^{-1} m^{-2}, sont obtenus pour les conditions (1 bar, 5 m s^{-1} et 0,05 %) et (3 bar, 5 m s^{-1} et 0,15 %) respectivement. Les deux valeurs ne diffèrent pas énormément, les deux conditions peuvent donc présenter un intérêt économique.

Dans la suite, pour la comparaison des performances de fractionnement pour des membranes de plus faible diamètre de pores ainsi que pour l'étude de la filtration des hydrolysats acides, nous avons choisi de travailler à faible concentration d'alimentation en SNC (0,05 %) pour des contraintes liées à la durée de production des SNC. Toutefois, nous avons pris en considération le cas de filtration de suspensions plus concentrées pour l'étude du colmatage dans des conditions plus proche du procédé réel.

III.2.1.4 Conclusion

La réalisation du plan d'expériences a été très utile pour comprendre l'effet de la pression transmembranaire, la vitesse (flux d'alimentation) et la concentration de la suspension filtrée sur le flux de perméat à l'état stationnaire et la transmission des SNC à travers une membrane à 1,4 µm.

Le flux stationnaire, critère de productivité de la membrane, évolue de façon linéaire avec la pression, la vitesse et la concentration. Le modèle établi n'a pas mis en évidence l'existence de possibles interactions entre les différents facteurs, et même s'il ne présente pas un bon pouvoir prédictif, il nous a permis d'identifier la direction optimale pour la maximisation du flux à l'état stationnaire. Certes, le modèle établi peut être considéré comme très simpliste par rapport à la réalité de la filtration mais, d'un point de vue pratique, il nous a permis de choisir des conditions opératoires qui permettent de réduire le colmatage en filtrant une suspension de faible concentration (0,05 %), à faible PTM (1 bar) et haute vitesse de circulation (5 m s^{-1}).

Dans ces mêmes conditions, la transmission maximale a été obtenue même si le modèle reliant la transmission des nanoparticules aux conditions opératoires est différent. D'ailleurs, le modèle nous a permis de mettre en évidence l'existence de différentes interactions entre la pression, la vitesse de circulation et la concentration des suspensions à prendre en considération lors du choix des conditions de fonctionnement.

III.2.2 Caractérisation du perméat

Les nanocristaux récupérés après la filtration tangentielle ont été caractérisés en termes de taille et de morphologie.

La taille moyenne des nanoparticules après filtration n'a pas été prise en compte pour l'analyse du plan d'expériences car les concentrations en nanocristaux dans les perméats de certaines expériences étaient trop faibles pour pouvoir effectuer une mesure fiable et reproductible par DLS. Sur l'ensemble des échantillons où la mesure a été possible (Tableau III-8), le diamètre moyen observé dans le perméat a été considérablement réduit. Les valeurs mesurées sont comprises entre 810 et 350 nm. Même si le diamètre moyen des particules dans la suspension initiale est équivalent, celui des SNC collectés dans le perméat semble varier d'une condition à l'autre. En conclusion, il est difficile de dégager des tendances claires quant à l'effet de la variation de la pression transmembranaire, de la vitesse de circulation et de la concentration sur la taille des SNC dans le perméat du fait du nombre limité de mesures exploitables.

Tableau III-8: Diamètres moyens (mesurée par DLS) des nanocristaux dans l'alimentation et le perméat pour différentes conditions de filtration sur membrane tubulaire céramique.

Expérience N°	Diamètre moyen Alimentation (nm)	Diamètre moyen Perméat (nm)
1	1150	380
2	1200	350
3	1230	620
4	1280	700
8	1600	620
9	1230	810

Quelques échantillons de perméat ont été analysés en microscopie SEM-FEG pour identifier la morphologie des particules dans le perméat (Figure III-54). Différentes structures ont pu être observées. Les plus présentes sont des petites grappes constituées de plusieurs éléments arrondis ayant un diamètre variant entre 20 et 50 nm, l'ensemble pouvant atteindre 300 à 400 nm.

Nous avons aussi pu observer des particules individualisées, de taille un peu plus importante (150 à 300 nm) et avec la même morphologie arrondie. En revanche, dans le perméat des essais de filtration tangentielle, nous avons rarement observé des grains d'amidon partiellement hydrolysés et la population paraît assez homogène. Par rapport aux suspensions initiales, il ne semble pas y avoir d'altération de la morphologie des SNC après passage à travers les membranes puisqu'on observe des particules ayant la même forme dans la suspension d'alimentation et dans le perméat. Le cisaillement induit par la circulation dans la pompe et à travers le module membranaire ne semble pas avoir de conséquence sur la morphologie des SNC. De ce point de vu, le procédé de séparation membranaire paraît adapté au fractionnement des suspensions hétérogènes issues de l'hydrolyse de l'amidon sans modifier leur morphologie.

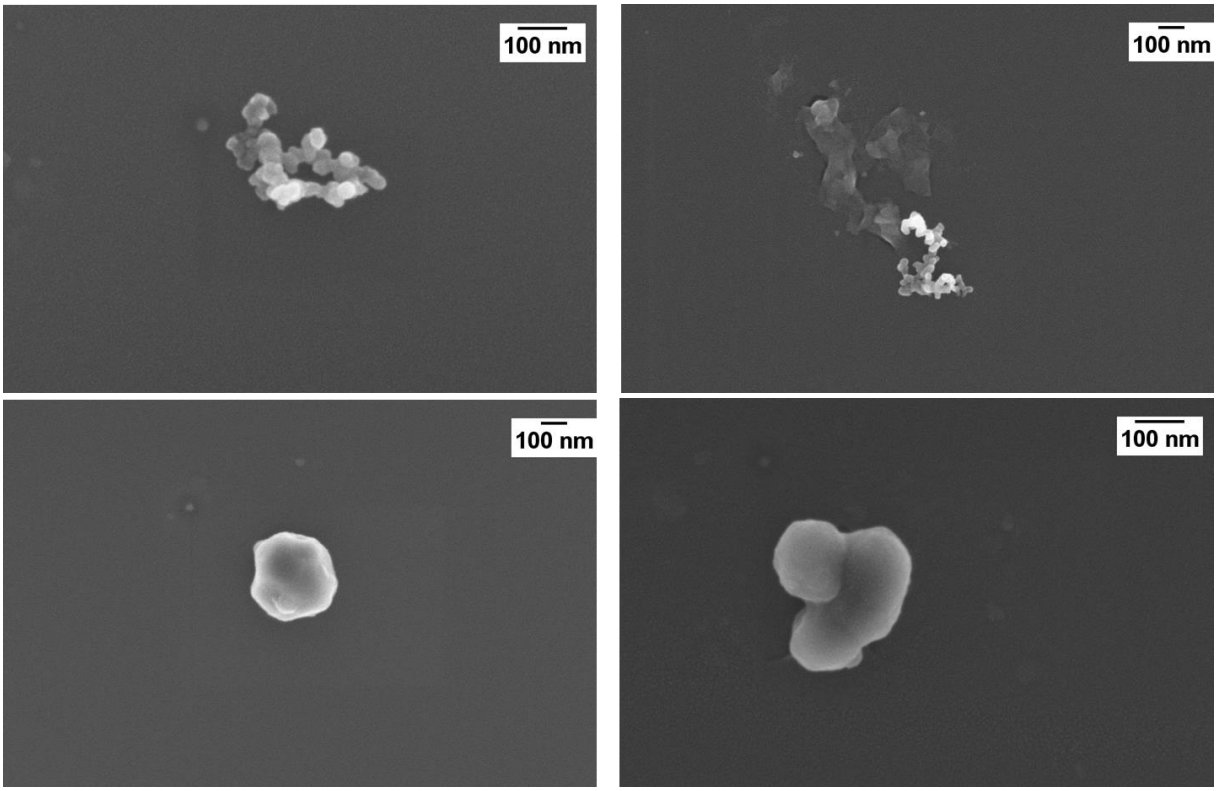


Figure III-54: Imagerie SEM-FEG des nanocristaux d'amidon dans le perméat après filtration tangentielle (diamètre de pores de la membrane est de 1,4 µm).

III.2.3 Effet de la taille des pores de la membrane sur le colmatage et la transmission

Nous avons réalisé des essais de filtration d'une suspension neutre de SNC sur une membrane ayant un diamètre de pores de 0,8 µm dans le but de comparer les taux de transmission et le comportement à la filtration avec la membrane à 1,4 µm. Les essais ont été réalisés dans les conditions qui ont abouti aux taux de transmission le plus élevé dans le cas de la précédente membrane, à savoir une pression transmembranaire de 1 bar et une concentration en SNC de 0,05 %.

La Figure III-55 représente l'évolution du flux de perméat en fonction du temps pour les deux membranes, aux différentes conditions expérimentales testées. Nous observons qu'à l'état stationnaire, les flux mesurés pour la membrane M-1,4 sont légèrement supérieurs. Par exemple, pour une filtration conduite à 5 m s^{-1} en vitesse de circulation tangentielle, les flux sont respectivement de 201 et 188 L h^{-1} m^{-2} pour un diamètre de pores de 1,4 et 0,8 µm.

Par ailleurs, la membrane M-0,8 affiche des transmissions équivalentes, voisins de 18 %, pour les deux vitesses de circulation testées (Figure III-56) alors que la membrane M-1,4 est sensible à la vitesse avec une transmission passant de 9 à 24 % quand cette dernière est augmentée d'un facteur de 2,5.

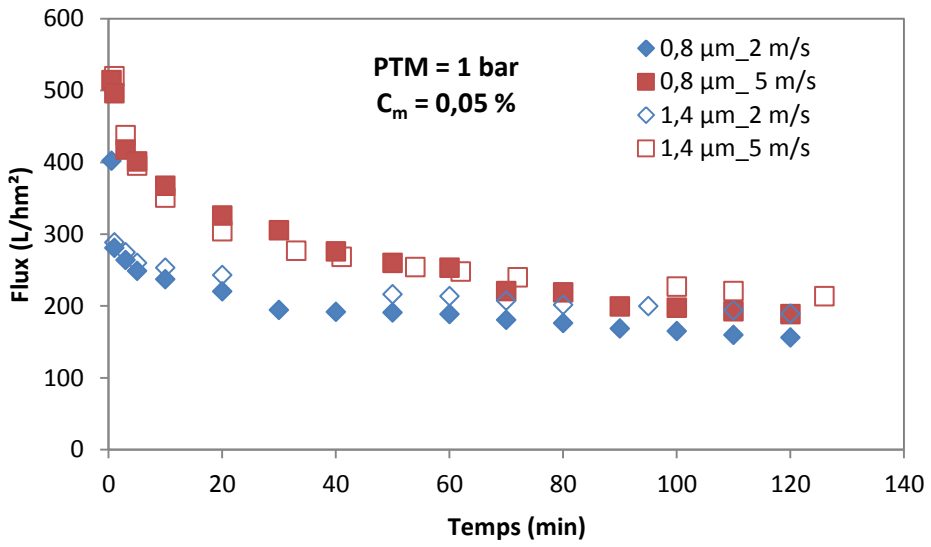


Figure III-55 : Évolution du flux de perméat lors du fractionnement de suspensions neutres de SNC à travers deux membranes tubulaires de diamètre de pores différent (0,8 µm et 1,4 µm).

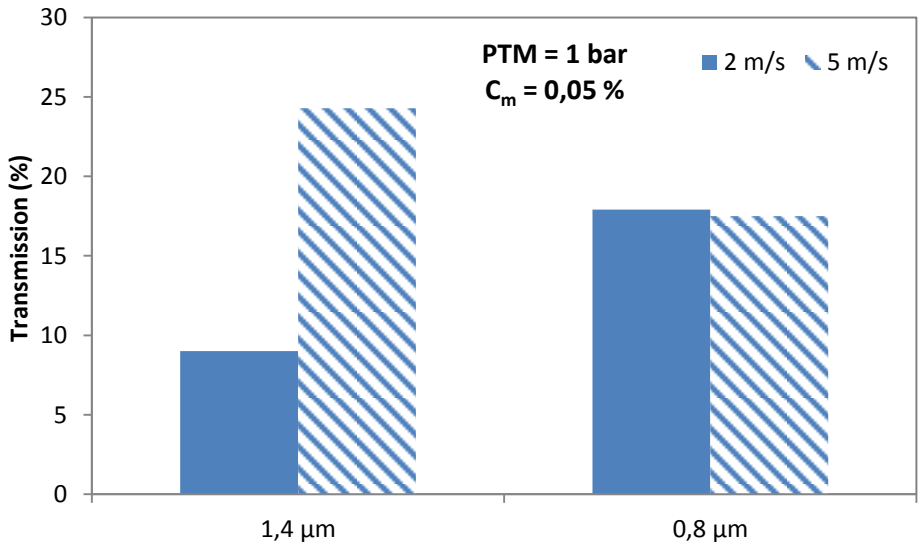


Figure III-56 : Transmission des SNC lors de la filtration tangentielle des suspensions neutres avec des membranes de différents diamètres de pores (0,8 et 1,4 µm) et pour différentes vitesses de circulation.

L'écart entre les performances des deux membranes ne semble pas être très important que ce soit en termes de flux stationnaire où de transmission. Les deux membranes sont donc équivalentes pour le fractionnement des nanocristaux d'amidon.

III.2.4 Flux critique et colmatage

Le colmatage à la surface de la membrane peut être caractérisé par son caractère réversible ou irréversible. On dit qu'il y a accumulation réversible de la matière si celle-ci peut être éliminée lorsque la pression transmembranaire est annulée. En revanche, une accumulation irréversible ne peut être éliminée qu'après un nettoyage chimique. La notion de flux critique permet de distinguer entre les deux formes. Par définition, le flux critique correspond au flux auquel une accumulation irréversible de la matière apparait. La mesure du flux critique a été développée afin de déterminer des conditions opératoires où les membranes gardent un flux stable et le colmatage est minimum.

Pour la détermination du flux critique, Espinasse (2003) a développé une méthode se basant sur l'accroissement progressif de la pression transmembranaire et le suivi du flux de perméation en fonction du temps. L'augmentation de la pression se fait par échelons égaux. La durée des échelons dépend de la durée nécessaire à la stabilisation du flux. L'originalité de la méthode réside dans le fait d'imposer un retour de pression à la valeur précédente entre

deux échelons de pression consécutifs. Ce retour devrait permettre de différencier la composante réversible du colmatage de celle irréversible.

Lors du fractionnement des suspensions de nanocristaux d'amidon, nous avons remarqué que les flux de perméat sont très faibles par rapport aux flux à l'eau des membranes utilisées (de l'ordre de 6000 L h^{-1} m^{-2} à 1 bar) et que ce flux de perméation décroit rapidement partant de sa valeur initiale pour atteindre une valeur stationnaire beaucoup plus faible (des taux de décroissance de plus de 50 % sont généralement observé). Nous avons cherché à savoir s'il existait dans le cas de la filtration des SNC un flux critique au-dessous duquel il était possible de limiter l'accumulation des SNC.

Ainsi, nous avons réalisé des essais de filtration, en suivant la méthode des échelons de pression croissants, d'une suspension neutralisée à 0,3 % afin de s'approcher des conditions de filtration lors du procédé continu. Deux vitesses de circulation tangentielles (2 et 5 m s^{-1}) avec les membranes M-0,8 et M-1,4 ont été testées. Au cours de l'essai, la PTM est augmentée progressivement par palier de 0,5 bar et le flux de perméat est mesuré durant 30 min. Un retour de pression à la valeur du palier précédent est opéré entre deux paliers de pression successifs (la pression est réduite pour une durée de 5 min).

La Figure III-57-B- représente l'essai de filtration pour la suspension à travers la membrane M-1,4 pour une vitesse de circulation de 2 m s^{-1}.

Nous observons que le flux diminue rapidement au cours du premier échelon (palier -1-). L'augmentation de la pression au deuxième échelon (palier -3-) (après l'annulation de la pression pendant 5 min entre les deux échelons, palier -2-) entraine une légère augmentation du flux par rapport à celui atteint à la fin de l'échelon précédent (fin du palier -1-) pour continuer à diminuer après. Il en est de même pour les autres échelons. Au cours des échelons où l'on relâche la pression (palier -2- et -1'- par exemple), les valeurs de flux mesurées sont, dans tous les cas, inférieures à celles mesurées à la même pression dans l'échelon précédent (si on compare le flux à la fin du palier-1- et celui à -1'-). La décroissance du flux pour la pression la plus faible (alors que le flux reste constant lors de la filtration de l'eau, Figure III-57-A-) montre qu'il y a une accumulation rapide des particules à la surface de la membrane. La différence de la valeur du flux entre deux paliers de même pression indique que cette accumulation est irréversible. La décroissance du flux de perméat à la plus faible pression appliquée et son caractère irréversible montre que nous nous sommes positionnés dans des conditions opératoires conduisant à des valeurs de flux supérieurs à la valeur du flux

critique, rendant ainsi la détermination de ce dernier impossible. Il aurait fallu commencer les paliers de pression par de plus faibles valeurs. Toutefois, puisque nous avons voulu étudier le colmatage pour des vitesses de circulation tangentielles différentes, la pression de 0,5 bar est la pression minimale que nous pouvons appliquer à la membrane avec une vitesse de circulation tangentielle de 5 m s^{-1}. Même s'il est impossible de déterminer une valeur du flux critique proprement dit dans ces conditions, ces essais nous permettent de comprendre un peu mieux la nature du colmatage et l'effet que peuvent avoir la vitesse de circulation selon le diamètre de pores des membranes.

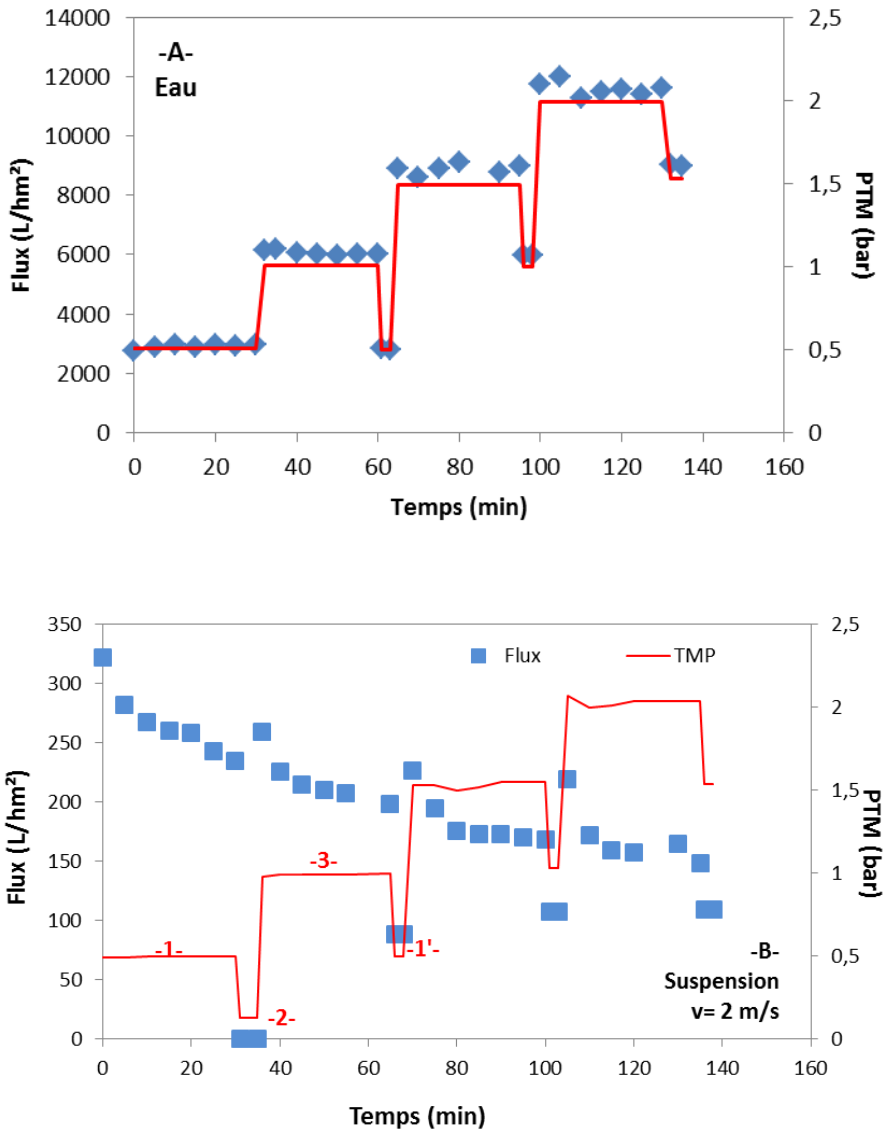
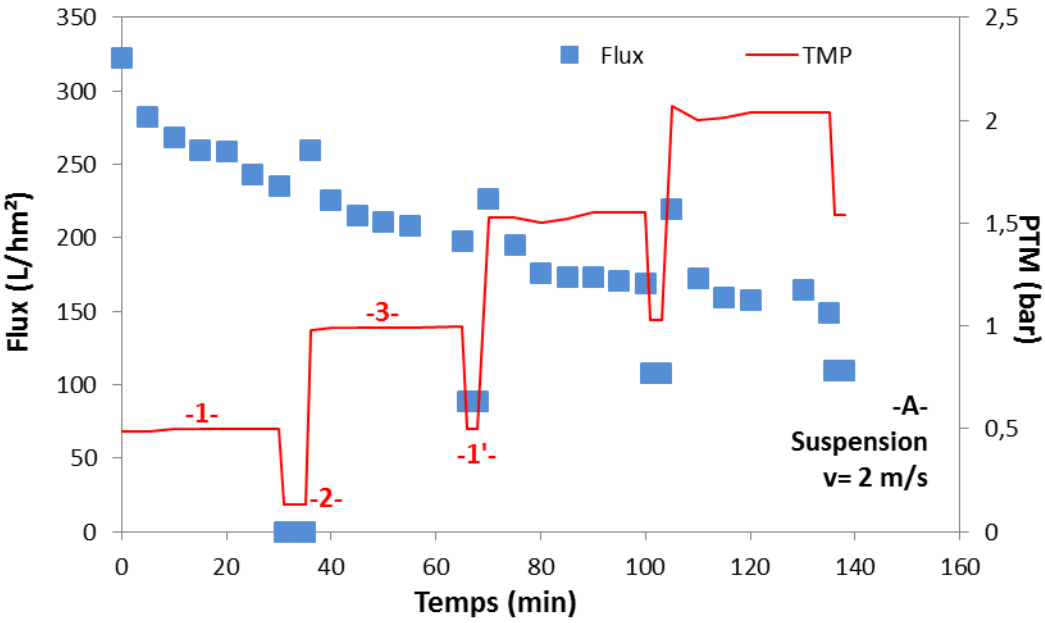


Figure III-57 : Filtration à pression échelonnée pour la détermination du flux critique lors de la filtration de suspension de SNC à 0,3 % sur la membrane M-1,4 et de la filtration de l'eau.

La Figure III-58 reprend les essais de filtration pour la membrane M-1,4 à 2 et 5 m s^{-1}. Des légères différences sont observées quand les essais sont conduits à une vitesse de circulation de 5 m s^{-1} (Figure III-58-B). En effet, lors du passage de 0,5 à 1 bar nous observons une nette augmentation du flux qui passe de 150 à 200 L $h^{-1}m^{-2}$. Toutefois cette amélioration n'est que de courte durée puisque le flux diminue rapidement pour se stabiliser à une valeur légèrement supérieure à celle de l'échelon précédent (palier -1-) (170 L $h^{-1}m^{-2}$ contre 150 L $h^{-1}m^{-2}$). Le retour à une pression plus faible à l'échelon précédent (palier -1'-) engendre un flux inférieur à celui enregistré à la fin de l'échelon précédent ce qui signifie qu'une quantité de matière supplémentaire s'est ajoutée à celle déjà accumulée au bout du premier échelon.

Les mêmes essais de filtration sont conduits sur la membrane M-0,8 (Figure III-59). Les mêmes tendances sont observées lors des essais en comparaison avec la membrane M-1,4 :

- Le flux décroit rapidement dès la plus faible PTM appliquée.
- A la plus faible vitesse (Figure III-59-A), l'augmentation de la PTM à chaque palier n'engendre qu'une légère augmentation du flux par rapport au flux enregistré à la fin du palier précédant.
- À vitesse de 5 m s^{-1} (Figure III-59-B), à chaque palier de pression, le flux de perméat augmente considérablement dépassant la valeur des flux observé dans le palier précédent.
- Dans les deux cas, les valeurs des flux pour deux paliers de pression égales ne sont jamais égales.



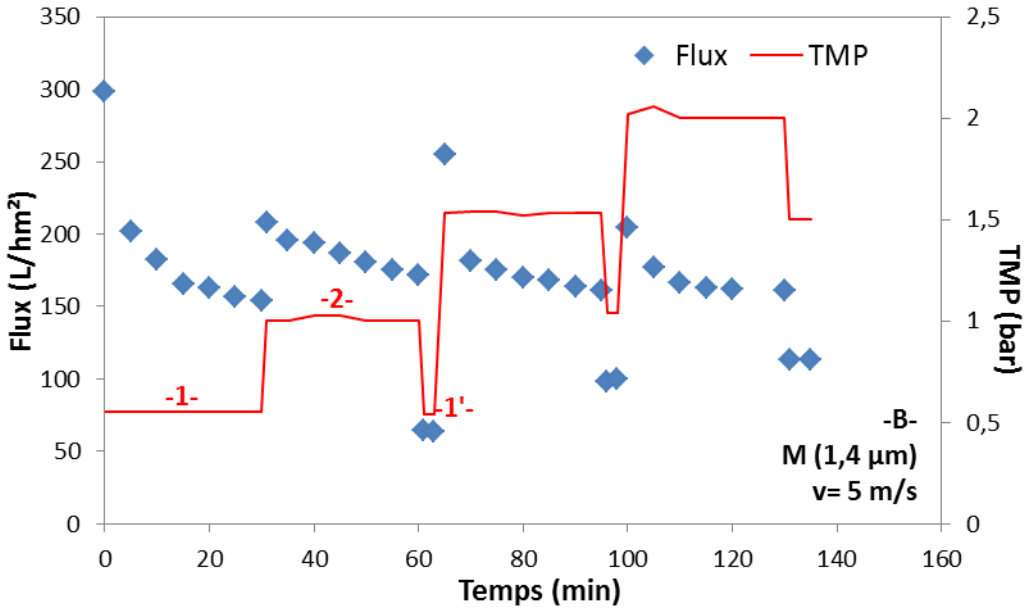


Figure III-58 : Filtration à pression échelonnée pour la détermination du flux critique lors de la filtration de suspension de SNC à 0,3 % sur la membrane M-1,4.

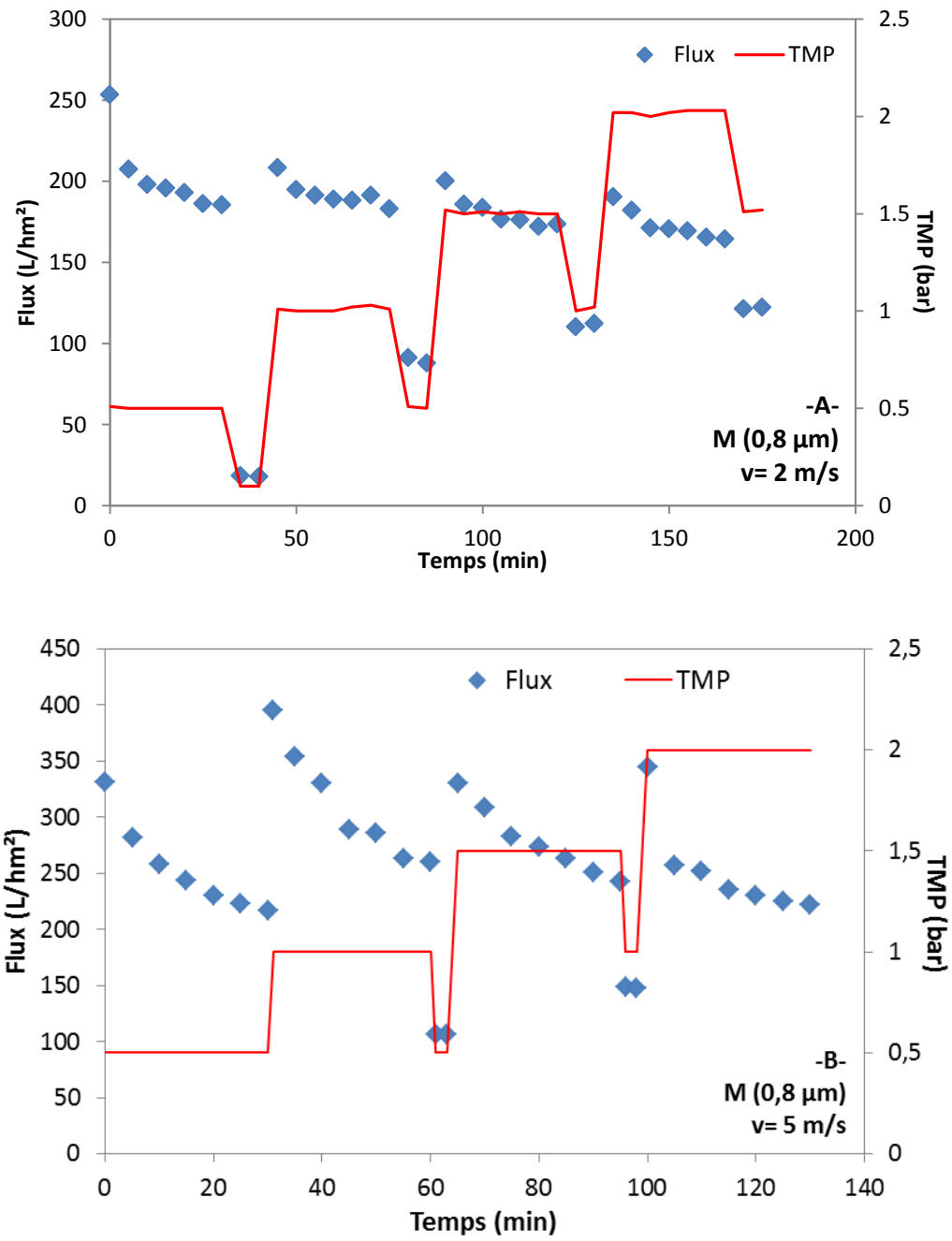
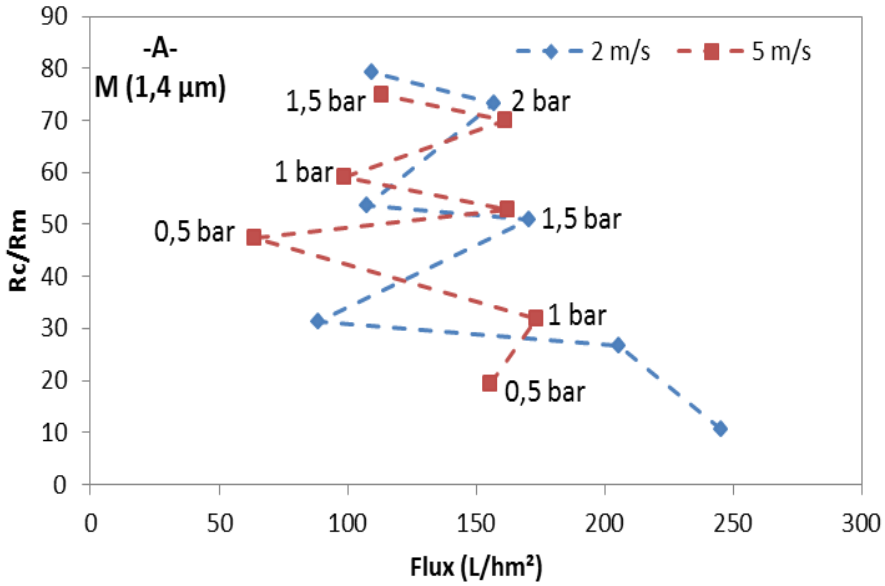


Figure III-59 : Filtration à pression échelonnée pour la détermination du flux critique lors de la filtration de suspension de SNC à 0,3 % sur la membrane M-0,8.

Ces observations indiquent que indépendamment du diamètre des pores de la membrane l'accumulation des particules s'effectue d'une façon irréversible pour les deux membranes.

Afin de mieux apprécier l'effet de la vitesse de circulation et comme les essais ont été réalisés avec des membranes dont l'état initial peut différer légèrement d'un essai à l'autre selon l'efficacité de la procédure de nettoyage, nous avons calculé la valeur des résistances dues au colmatage (Rc) à la fin de chaque échelon. Ces valeurs ont été normalisées par

rapport à la résistance initiale (Rm) de la membrane pour prendre ainsi en compte les variabilités observées d'un essai à l'autre.



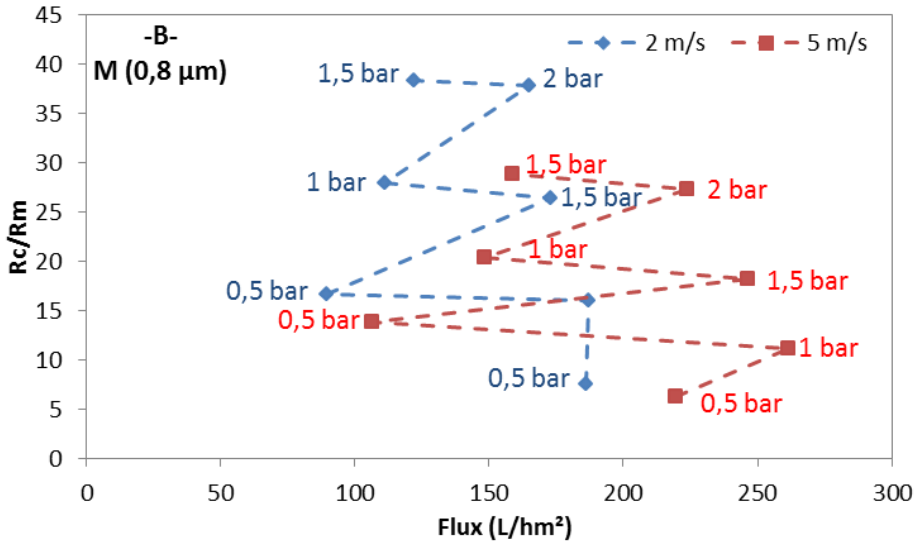


Figure III-60 : Variation du ratio Rc/Rm en fonction du flux sous différentes conditions lors de la filtration de suspension de SNC (0,3 % m/m).

La Figure III-60 représente la variation du rapport Rc/Rm en fonction du flux de perméat pour les deux vitesses de circulation et les deux membranes. L'accumulation des SNC à la surface des membranes se fait très rapidement. En effet, au bout des 30 premières minutes de filtration à 0,5 bar, la résistance engendrée est 5 à 10 fois supérieures à celle de la membrane vierge. L'augmentation de la pression s'accompagne généralement d'une croissance du ratio Rc/Rm et d'une faible augmentation du flux de perméation dans le cas où les essais sont

conduits à 5 m/s en vitesse de circulation. Pour deux échelons ayant la même pression la valeur du ratio Rc/Rm n'est jamais la même ce qui appuie l'hypothèse d'une accumulation irréversible inévitable dans le cas des suspensions de nanocristaux d'amidon. Cette accumulation peut engendrer une résistance à l'écoulement jusqu'à 80 fois supérieure à celle de la membrane.

En comparant les deux membranes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la vitesse de circulation tangentielle a peu d'influence sur l'accumulation des particules pour la membrane M-1,4. Dans l'autre cas, la résistance du colmatage est considérablement réduite,
- Dans des conditions de filtration équivalentes, la membrane M-0,8 est moins sujette au colmatage et les résistances au colmatage mesurées sont deux fois plus faibles avec des flux équivalents.

Ces observations peuvent indiquer que le colmatage des deux membranes est différent. En effet il semble que l'accumulation des particules se fait plus à la surface de la membrane M-0,8 d'où l'amélioration du flux et la diminution de la résistance en augmentant la vitesse de circulation tangentielle. Par contre, dans le cas de la M-1,4, l'accumulation s'est faite à la fois en surface et en profondeur des pores ce qui engendre une résistance à la filtration beaucoup plus importante et surtout qui ne diminue pas avec l'augmentation de la vitesse, dans ce cas.

La nature irréversible du colmatage peut être principalement due à la nature de la suspension filtrée. En effet, comme nous l'avons étudié dans les paragraphes précédents, les nanocristaux d'amidon présentent une faible charge à leur surface et sont susceptibles de former rapidement des agrégats. Ces agrégats, de dimension micrométrique, peuvent se déposer à la surface de la membrane alors que les nanocristaux d'amidon individualisés se déposeraient dans les pores de la membrane.

Cette accumulation peut être favorisée par l'existence d'interactions entre la surface de la membrane et les nanocristaux. Nous avons utilisé dans cette étude des membranes en céramique dont la couche active est constituée de dioxyde de titane (TiO_2). Les oxydes métalliques sont connus pour être amphotères et développer des charges de surface qui diffèrent selon le pH. Le point isoélectrique de la poudre TiO_2 se situe dans une zone de pH proche de 4 (Chevereau et al., 2010). De ce fait la membrane est chargée positivement pour des pH inférieurs au point isoélectrique et négativement au-delà. Au pH auquel ont été

conduits les essais de filtration (7,5-8,5), la surface de la membrane est chargée négativement. Dans ces conditions et vue la nature des SNC, on s'attend à ce que il y ait répulsion électrostatique dû aux charges négatives des SNC et des membranes. Toutefois, des interactions par liaisons hydrogènes ou interactions polaires attractives peuvent avoir lieu et semblent être prépondérantes à la répulsion électrostatique ce qui favorise l'adhésion des particules à la surface de la membrane.

D'autre part, selon Angellier et al. (2005), les nanocristaux d'amidon sont susceptibles de former un réseau continu grâce à des liaisons hydrogènes au-delà d'une certaine fraction volumique estimée à 6,7 %. De ce fait, aux fortes concentrations les suspensions de nanocristaux d'amidon acquièrent la consistance d'un gel. Dans la couche de polarisation, la concentration des SNC augmente sous l'effet de l'apport de matière du volume de la suspension et de la sélectivité de la membrane qui rejette les particules plus grandes que le diamètre des pores. L'accroissement de la concentration dans cette zone peut favoriser les interactions entre les SNC jusqu'à la formation d'un gel.

L'irréversibilité de la couche de colmatage permet d'expliquer partiellement les faibles transmissions observées (5 à 24%). Au cours de la filtration, les nanocristaux ont plus de chance de se trouver prisonniers dans la couche de colmatage déjà présente que d'atteindre la surface de la membrane et de passer à travers.

Enfin, l'irréversibilité de la couche de colmatage nous met face à un problème essentiel qui est le nettoyage et la régénération des membranes. Pour un procédé de séparation efficace, l'opération de nettoyage doit être aussi bien maitrisée que l'opération de filtration. Dans le cas spécifique de la filtration des nanocristaux d'amidon, un lavage chimique fréquent de la membrane sera nécessaire pour garantir la continuité du procédé.

III.3 Nettoyage et régénération des membranes

Lors de l'étude du fractionnement et de la purification des suspensions de nanocristaux d'amidon, nous avons dû faire face à une problématique fréquemment rencontrée pour les applications mettant en œuvre des membranes, qui est le nettoyage et la régénération des membranes.

Dans un premier temps, nous avons essayé d'adapter un protocole de nettoyage permettant de restaurer la perméabilité initiale de la membrane tout en respectant certaines contraintes imposés par les matériaux du pilote. Ensuite, nous avons étudié l'impact de la

répétition des cycles de filtration nettoyage sur la perméabilité de la membrane et son intégrité.

III.3.1 Procédure de nettoyage

La procédure de nettoyage standard préconisée par le fournisseur des membranes utilisées dans cette étude implique deux séquences de nettoyage :

- Lavage alcalin : NaOH (15-20 g L^{-1}) pendant 30 min à 85°C,
- Rinçage à neutralité
- Lavage acide : Acide nitrique (58 %, 5 mL/L) pendant 15 min à 50°C.
- Rinçage à neutralité

La tuyauterie du pilote de filtration, conçue en PVC-U, ne permet pas d'excéder une température de nettoyage de 60°C avec une concentration de NaOH de 20 g L^{-1} au risque de détériorer les conduites. Nous avons donc dû adapter la procédure standard pour contourner cette contrainte. Diverses études ayant montré qu'il est inutile de dépasser une température de 50°C lors des lavages basiques (Blanpain-Avet et al., 2009), nous nous sommes imposés cette limite lors de nos essais.

Le test des procédures de nettoyage s'est conduit en parallèle à des essais de filtration réalisés sur le pilote avant la phase optimisation par plan d'expériences. Nous avons testé au départ trois stratégies de nettoyage en gardant toujours deux séquences de nettoyage : une basique avec une solution de soude additionnée ou non d'hypochlorite de sodium (pour renforcer le pouvoir nettoyant de la soude) puis une séquence acide avec une solution d'acide nitrique (Figure III-61). Le lavage mécanique pour les stratégies 2 et 3 consiste en l'élimination du dépôt de surface de la membrane grâce à un goupillon.

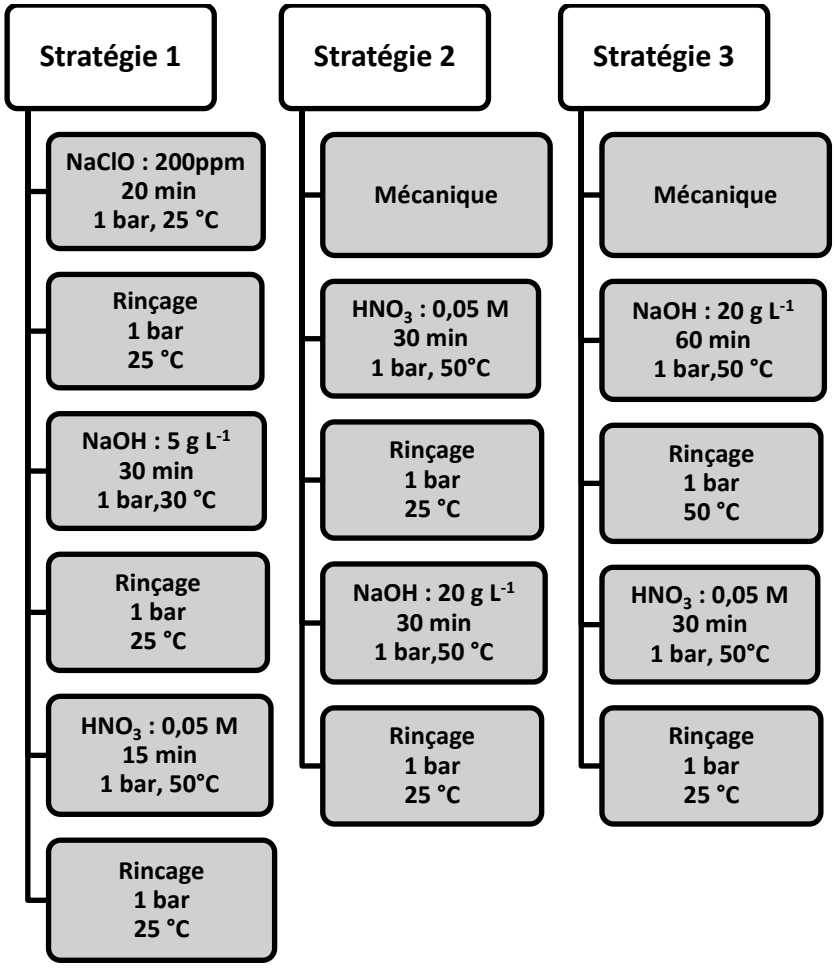


Figure III-61 : Différentes stratégies de nettoyage testées pour la régénération des membranes tubulaires céramique.

La procédure de nettoyage a été contrôlée par la mesure de la perméabilité à l'eau à la fin de chaque séquence. Son efficacité est jugée par rapport au pourcentage de flux récupéré après chaque procédure de nettoyage. La Figure III-62 représente les valeurs de la perméabilité à l'eau obtenues pour la membrane M-1,4 à l'issu de chaque étape de la procédure de nettoyage pour les trois stratégies testées.

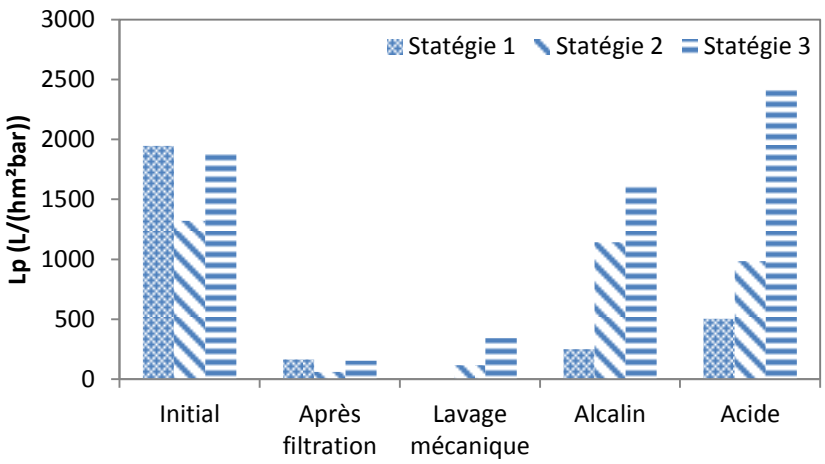


Figure III-62: Variation de la perméabilité à l'eau lors de différentes stratégies de nettoyage d'une membrane céramique (1,4 µm).

La première stratégie testée s'avère être la moins efficace. En effet, elle ne permet de récupérer que 26 % du flux initial à la fin de la procédure de nettoyage. Le lavage alcalin, qui est dans ce cas une association d'un lavage à la soude et à l'hypochlorite de sodium, est peu efficace et le pourcentage de flux récupéré après cette étape n'est que de 13 %. Après le lavage acide, la perméabilité double, mais dans l'ensemble la procédure de nettoyage n'est pas assez efficace. Pour la deuxième et la troisième stratégie, nous avons ajouté une étape de lavage mécanique à l'aide d'une brosse. Nous observons dans les deux cas une augmentation de la perméabilité par rapport à celle mesurée à la fin de la filtration. Le brossage permet donc d'éliminer le dépôt de surface formé à l'issue de l'essai de filtration. Il peut rendre également la surface plus susceptible à l'action des agents de nettoyage. Par ailleurs, lors de la stratégie 2, nous avons augmenté la concentration et la température employées au cours du lavage alcalin. Ces effets combinés permettent d'augmenter considérablement la perméabilité après la séquence de nettoyage basique et acide. Ainsi, le pourcentage de flux récupéré lors de la stratégie 2 est de 75 %, mais la perméabilité finale de la membrane reste assez faible par rapport à celle de la membrane neuve. L'augmentation de la durée du lavage alcalin (de 30 à 60 min) ainsi que la modification de l'étape de rinçage intermédiaire (en utilisant de l'eau chaude) permet d'améliorer l'efficacité de nettoyage pour la stratégie 3. Ainsi, 127 % du flux initial est récupéré à l'issu de la procédure de nettoyage avec une perméabilité finale proche de 2500 L $h^{-1}m^{-2}bar^{-1}$. Les tests des différentes procédures de nettoyage ont été effectués sur la même membrane et dans l'ordre chronologique. Le fait que la perméabilité mesurée après nettoyage à l'issue de la stratégie 3 soit supérieure à celle de la perméabilité

initiale peut être un effet cumulé des 3 essais qui, au final, auraient conduits à nettoyer la membrane « d'impuretés » contenues initialement.

C'est donc la stratégie 3 qui a été retenue par la suite pour le nettoyage des membranes après les essais de filtration (pour l'étude d'optimisation par plan d'expériences…).

III.3.2 Effet des lavages répétés sur la perméabilité de la membrane

Au cours du déroulement de l'étude, nous avons continué à collecter les données de perméabilité avant et après chaque nettoyage de la membrane selon la procédure retenue dans le paragraphe précédent. Les figures III-63 et 64 représentent l'évolution des perméabilités avant filtration et après nettoyage au cours des essais pour les membranes M-1,4 et M-0,8.

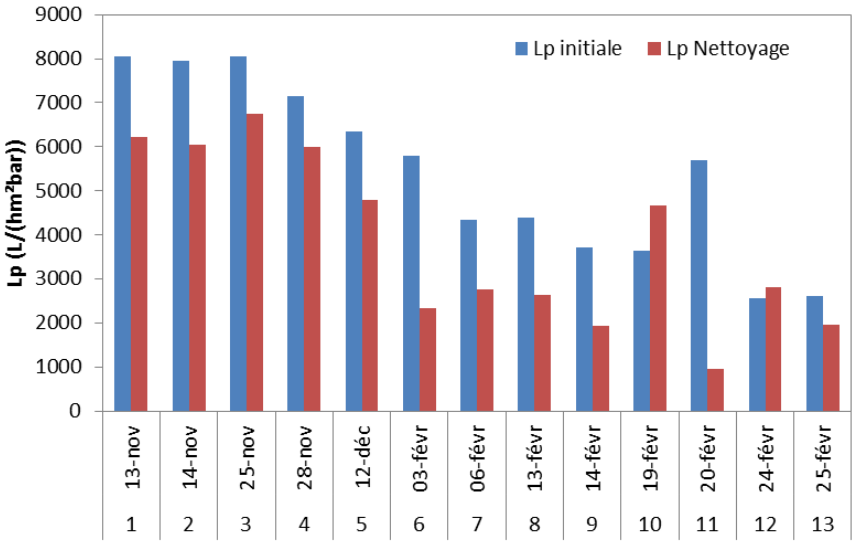


Figure III-63 : Evolution de la perméabilité à l'eau de la membrane 1,4 µm avant et après nettoyage pour différents cycles de filtration/nettoyage.

Un seul protocole de nettoyage a été testé sur les deux membranes (Stratégie 3). Par contre, les essais de filtration se sont déroulés pour différentes conditions expérimentales qui peuvent induire un colmatage plus au moins important de la membrane. La procédure de nettoyage choisie parait efficace lors des premières utilisations. En effet, dans le cas de la première membrane (1,4 µm), la procédure de nettoyage permet de récupérer plus de 75 % du flux lors des 4 premières utilisations et la perméabilité de la membrane reste constante et très proche de celle de la membrane neuve. À partir de la 5ème utilisation, la perméabilité de la membrane commence à diminuer petit à petit pour atteindre une valeur 3 fois inférieure à

celle de la membrane neuve. Il apparait donc que d'un lavage à l'autre une quantité d'agent colmatant n'est pas éliminée et reste à la surface de la membrane ou à l'intérieur des pores induisant une chute de la perméabilité au bout de quelques utilisations. L'effet est encore plus visible sur la membrane M-0,8 puisque la perméabilité mesurée au bout de la cinquième utilisation est de 1540 L $h^{-1}m^{-2}bar^{-1}$ alors que celle de la membrane neuve était de 7440 L $h^{-1}m^{-2}bar^{-1}$. Gan et al. (1999) ont observé le même comportement pour des membranes céramiques utilisées pour la filtration de bière commerciale.

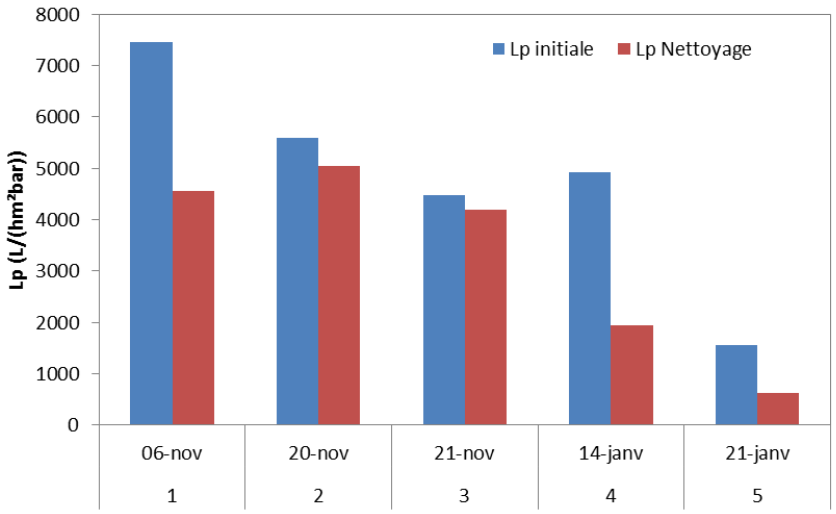


Figure III-64 : Evolution de la perméabilité à l'eau de la membrane 0,8 µm avant et après nettoyage pour différents cycles de filtration/nettoyage.

L'état de la surface de l'une des membranes utilisées au cours de l'étude a été observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La Figure III-65 montre une vue de surface d'une membrane neuve et d'une membrane après plusieurs utilisations à deux différents grossissements (×400 et ×1500). La membrane neuve présente une surface nette avec une porosité uniforme. Les particules observées à la surface de la membrane neuve sont des résidus de TiO_2 provenant probablement du procédé de fabrication de la membrane. Après plusieurs utilisations et cycles de régénération, nous détectons à la surface de la membrane usée un dépôt de particules. Ces particules sont vraisemblablement de nature minérale essentiellement du carbonate de calcium ($CaCO_3$) provenant de l'eau de rinçage et qui demeurent à la surface de la membrane (révélé par microanalyse X). Par la simple observation microscopique, nous ne pouvons pas conclure à un changement de la surface de la membrane ou à une altération de celle-ci après les différents cycles de nettoyage et de l'utilisation de produit chimique. Nous n'avons pas pu détecter la présence d'un dépôt de nature organique sur la surface observée provenant des nanocristaux d'amidon, mais ceci n'exclue pas la

possibilité de l'existence d'un dépôt à d'autres emplacements car il est impossible d'étudier l'intégralité de la surface.

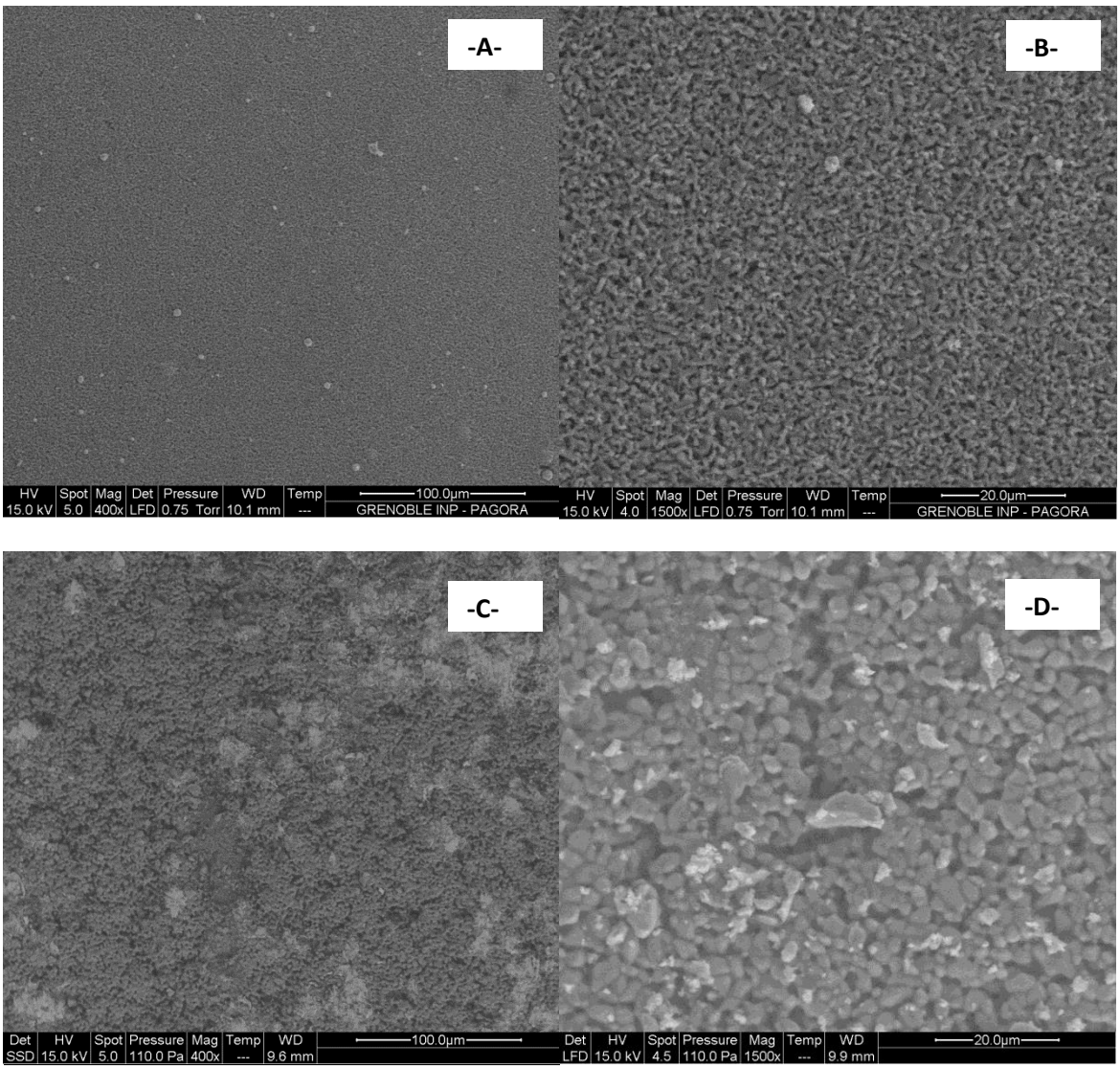


Figure III-65 : Vues de surface d'une membrane céramique (1,4 µm) : -A- et –B- membrane neuve, -C- et –D- membrane nettoyée chimiquement.

Nous nous sommes alors interrogés sur la cause de la chute irréversible de la perméabilité au bout de quelques utilisations de la membrane. Certaines données dans la littérature évoquent l'effet négatif de l'application d'une pression transmembranaire lors de l'étape de nettoyage ((Blanpain-Avet et al., 2009; Kazemimoghadam and Mohammadi, 2007; Regula et al., 2014). En effet, selon certains auteurs, lorsqu'une pression transmembranaire est appliquée au début du nettoyage, le transfert d'agents colmatants faiblement attachés à la surface de la membrane vers l'intérieur des pores est favorisé et engendrerait un colmatage interne plus difficile à éliminer. La procédure de nettoyage a été alors modifiée par rapport à

celle initialement adoptée au cours de laquelle les lavages acides et basiques sont conduits sous une pression transmembranaire de 1 bar comme recommandé par le fournisseur. Dans la nouvelle procédure, les séquences de lavage acide et basique sont conduites à une faible pression transmembranaire mais non nuls (0,1 bars). Une pression transmembranaire de 0,5 bar est appliquée lors des rinçages intermédiaires. Une nouvelle membrane a été testée avec cette procédure de nettoyage et les résultats des suivis de perméabilité sont représentés sur la Figure III-66. Sur les six tests de filtration réalisés avec cette nouvelle membrane, nous observons que le pourcentage de récupération de flux varie entre 87 et 120 %, la perméabilité de la membrane demeure sensiblement constante et proche de celle de la membrane neuve. Les valeurs du pourcentage de récupération de flux sont globalement supérieures aux valeurs obtenues avec l'ancienne procédure (75 à 90 %). La nouvelle procédure de nettoyage semble être alors plus efficace en annulant la pression transmembranaire au court des cycles de nettoyage, même si le nombre de tests effectués est limité et ne permet pas de tirer des conclusions sur le long terme.

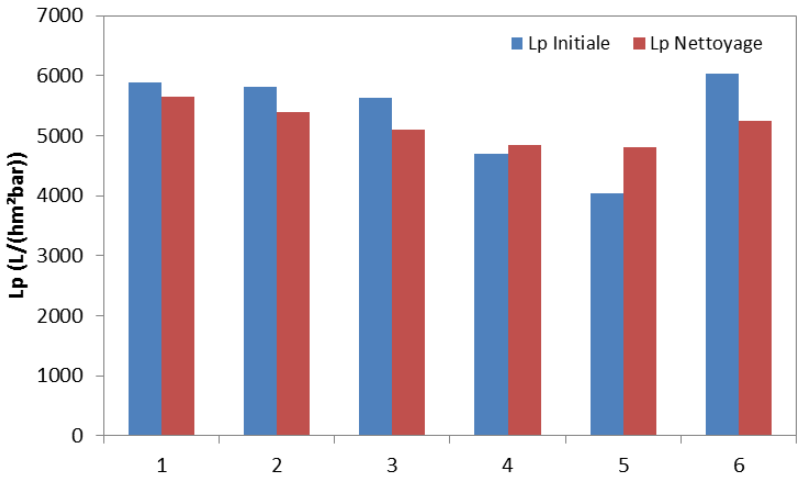


Figure III-66 : Variation de la perméabilité à l'eau avant et après nettoyage chimique avec la nouvelle procédure de lavage sans pression pour une membrane à 1,4 µm de diamètre de pores.

III.4 Séparation des SNC dans les hydrolysats d'amidon acides

Dans les conditions réelles du procédé que nous désirons développer pour la production en continu des nanocristaux d'amidon, l'étape de filtration membranaire sera conduite directement à la suite de l'hydrolyse. Le flux d'alimentation sera formé alors de particules

d'amidon, de nanocristaux et de molécules solubles (monomère glucose, polymères de petites tailles) provenant de la dégradation des zones amorphes de l'amidon, le tout en suspension dans un milieu acide sulfurique 3 M. Ces conditions n'ont pas été testées directement sur le pilote car il y avait un risque d'altération des conduites et du corps de la pompe. Mais nous avons travaillé dans les conditions les plus proches possibles.

III.4.1 Flux de perméat et effet des paramètres opératoires

Dans une première approche, nous avons étudié la filtration de l'hydrolysat obtenu après les 5 jours de réaction. Les suspensions ont été diluées afin d'augmenter le pH de la suspension à une valeur proche de 1 et de réduire la concentration des particules en suspension. Les essais ont été menés dans les mêmes conditions que les essais avec les suspensions neutres afin de pouvoir comparer les deux cas.

Tout d'abord, nous avons réalisé deux essais avec une suspension 0,05 % à 1 puis 3 bars sur la membrane M-1,4 et à une vitesse de circulation tangentielle de 5 m s^{-1} (Figure III-67). En comparaison avec les essais réalisés dans les mêmes conditions avec la suspension neutralisée par centrifugations successives, nous remarquons que les hydrolysats acides présentent des flux de perméat plus faibles, quelle que soit la pression transmembranaire appliquée. Par exemple à 1 bar, les flux à l'état stationnaire sont de 200 L h^{-1} m^{-2} et 110 L h^{-1} m^{-2} respectivement pour la suspension neutre et l'hydrolysat. L'écart est moins important pour l'essai conduit à 3 bars.

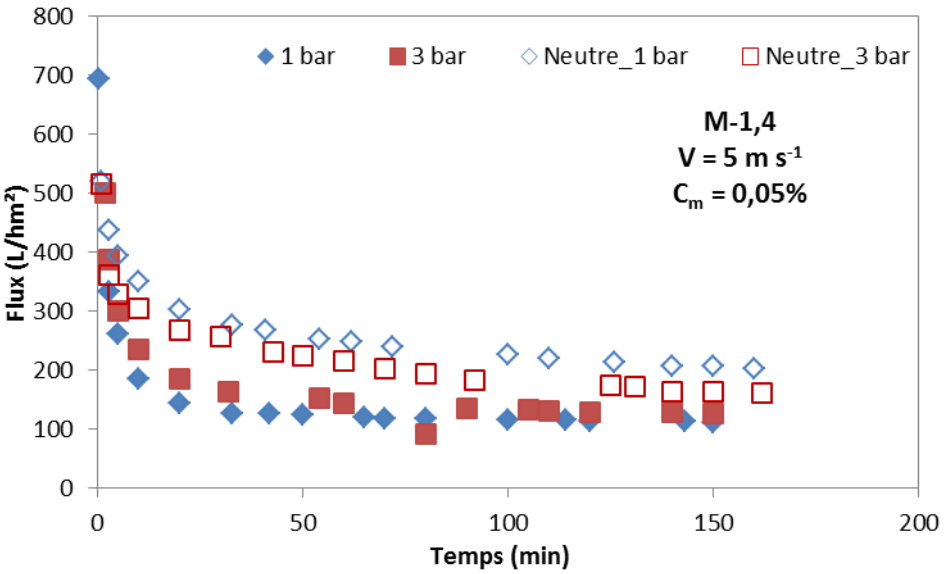


Figure III-67 : Comparaison du flux de perméat lors de filtration d'hydrolysat d'amidon dilué (pH=1) et de suspension neutre de SNC à 1 et 3 bar.

D'autre part, lors de la filtration des hydrolysats nous n'avons pas observé d'effet quant à l'augmentation de la pression transmembranaire sur le flux. Que ce soit à 1 ou à 3 bar les deux essais aboutissent à la même valeur du flux stationnaire.

Ces observations indiquent qu'un colmatage plus important des membranes s'installe lors de la filtration des hydrolysats acides en comparaison aux suspensions neutralisées par centrifugation. Diverses raisons peuvent être avancées pour expliquer ce comportement.

La première réside dans la différence de taille des particules entre les deux types de suspensions. En effet, la suspension acide est susceptible de contenir un plus grand nombre de particules de petites tailles (nanocristaux d'amidon), cette suspension ne subissant pas un post traitement susceptible de créer des agrégats (cas de la centrifugation pour les suspensions neutralisées). Si des particules plus petites se déposent à la surface de la membrane, elles engendrent une résistance à l'écoulement plus importante et par la suite les flux de perméat sont moins importants.

La seconde est liée au pH de la suspension. Dans le milieu acide (pH=1), les SNC présentent une faible charge de surface (le potentiel zéta mesuré est de l'ordre de -5 mV). Au même pH, la surface de la membrane est chargée positivement. Ceci implique une interaction plus importante entre les particules filtrées et la surface de la membrane et favorise donc leur adhésion et la formation du dépôt.

Enfin, la présence d'une forte concentration de molécules de sucres solubles (lors des essais, la concentration en glucose avoisine les 4 g L^{-1}) conduit à une augmentation de la viscosité dans la couche de polarisation et donc à une réduction du flux de perméat.

Nous avons aussi testé l'effet de la vitesse de circulation tangentielle et de la concentration des suspensions sur le flux à l'état stationnaire (Figure III-68 et Figure III-69). Même si les essais ont été réalisés à une pression de 3 bars, l'augmentation de la vitesse de circulation apporte une amélioration du flux à l'état stationnaire. L'augmentation de la concentration de la suspension entraine elle une très légère diminution du flux.

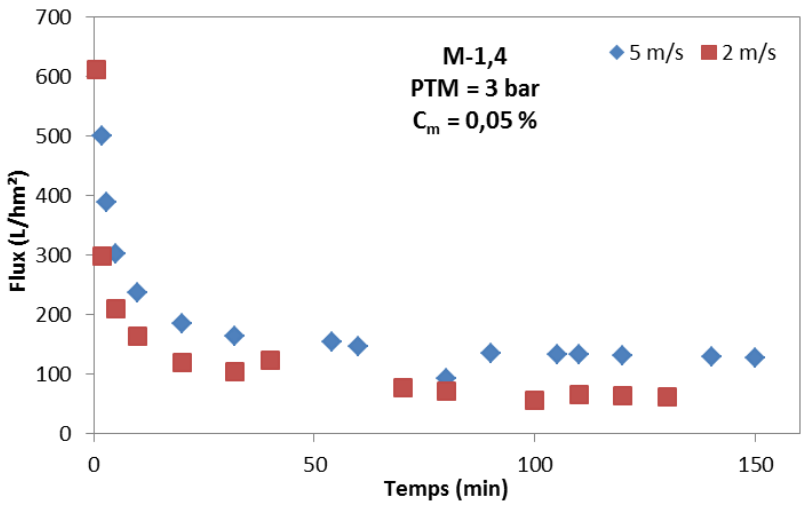


Figure III-68 : Effet de la vitesse de circulation sur le flux de perméat lors de filtration d'hydrolysat d'amidon dilué (pH=1) à 2 et à 5 m/s.

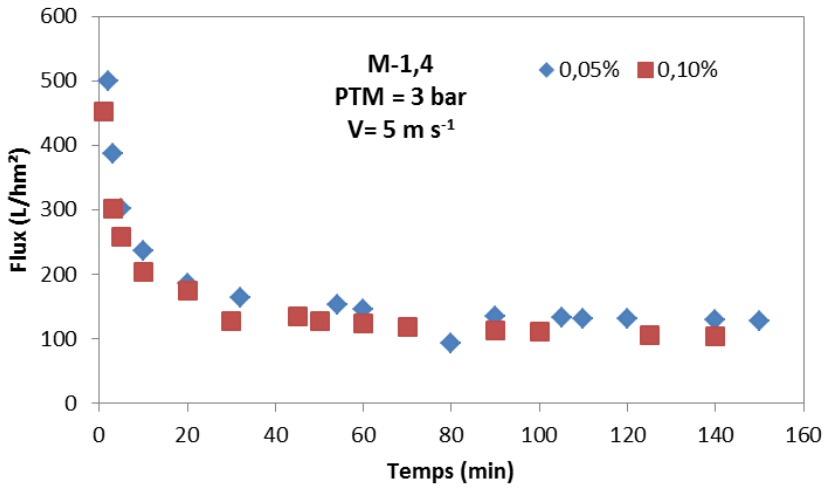


Figure III-69 : Effet de la concentration sur le flux de de filtration d'hydrolysat d'amidon dilué (pH=1) à 0,05 et à 0,1 %.

III.4.2 Transmission des SNC

La quantification des nanocristaux passant à travers la membrane dans le cas de la filtration des hydrolysats a été, par contre, plus problématique. En effet, du fait de la présence de molécules de sucre solubles dans les perméats, la méthode de la détermination de la concentration des SNC par mesure de la DCO est non sélective : l'analyse mesurera toute matière oxydable présente dans l'échantillon, et confondra sucres solubles et nanocristaux. Nous avons essayé plusieurs méthodes afin de pouvoir déterminer sélectivement la

concentration des nanocristaux d'amidon et calculer une transmission en filtrant le perméat sur filtre à seringue (0,2 µm) et en comparant la DCO de la fraction filtrée par rapport à la DCO totale. Malheureusement, nos essais ont montré une forte dispersion des résultats et n'ont pas été assez reproductibles pour pouvoir être présentés. Nous pensons que les faibles quantités de nanocristaux présents dans les filtrats par rapport à la quantité de molécules solubles est à l'origine de cette dispersion et que les méthodes développées ne sont pas assez sélectives ni assez sensibles pour donner une mesure fiable. Néanmoins, nous avons mené des analyses microscopiques pour juger de la présence ou non des nanocristaux d'amidon dans le perméat.

La Figure III-70 représente quelques spécimens observés en microscopie SEM-FEG dans un perméat acide. Des nanocristaux sont facilement détectables sur les différentes images, soit isolés avec un diamètre de l'ordre de 50 nm soit agrégés les uns aux autres sur une longueur de quelques centaines de nanomètres. Des résidus de grain d'amidon de dimensions micrométriques sont aussi présents dans le perméat dans des quantités comparables à celles observées lors de la filtration des suspensions neutres.

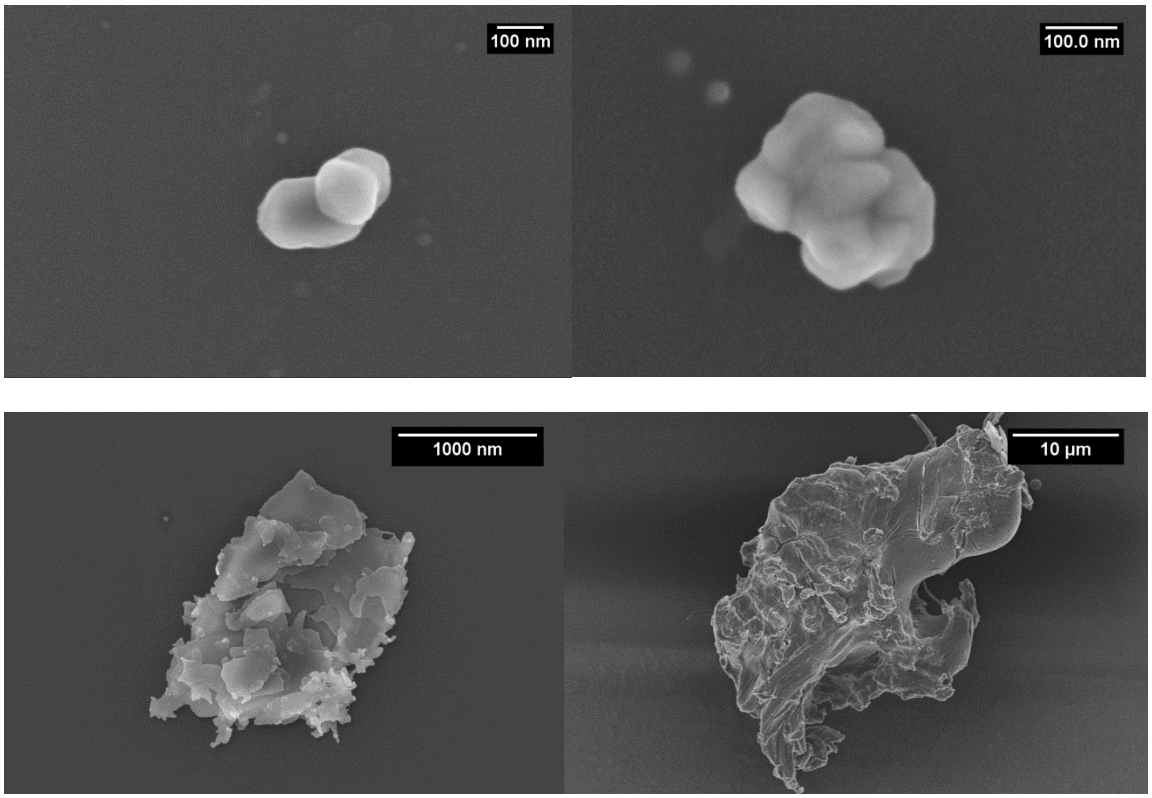


Figure III-70 : Images MEB de nanocristaux d'amidon isolé dans l'hydrolysat d'amidon par filtration tangentielle.

III.5 Analyse critique de l'étude de fractionnement des suspensions de nanocristaux d'amidon

Lors de l'hydrolyse acide de granules d'amidon, des nanocristaux d'amidon apparaissent dans le milieu, de manière progressive, après dissolution des zones amorphes et action de l'agitation qui fragilise les grains d'amidon partiellement hydrolysés. Cependant, comme la réaction est conduite en réacteur fermé, les nanoparticules apparaissant très tôt dans le milieu acide sulfurique sont susceptibles de s'hydrolyser complètement en unités glucose et ainsi de disparaitre à la fin de l'hydrolyse. Aussi, afin d'augmenter le rendement de cette réaction, nous avons pensé utiliser, de façon originale, la microfiltration tangentielle dans un procédé continu dans lequel les nanocristaux sont extraits au fur et à mesure de leur apparition et l'amidon partiellement hydrolysé est recyclé dans le réacteur d'hydrolyse pour poursuivre la réaction. Pour étudier la faisabilité d'un tel procédé et juger de sa pertinence, nous avons étudié d'une part la suspension à filtrer et ses caractéristiques et d'autre part le comportement lors de la filtration tangentielle de cette suspension.

La caractérisation de la suspension au bout de 5 jours d'hydrolyse a révélé qu'elle est majoritairement constituée de résidus d'amidon partiellement hydrolysé avec des tailles supérieures au micromètre. En effet, suite à une filtration sous vide sur une toile de maille égale à 1 µm de l'hydrolysat acide sans post traitement préalable, seul 5 % de l'amidon initialement introduit au début de l'hydrolyse est récupéré après neutralisation par centrifugations successives. Pourtant, lors des examens microscopiques des suspensions, quoique qualitatif et ne permettant pas de corréler la quantité de matière observée à sa concentration dans la suspension, nous observons généralement des petit cristaux de 50 nm de diamètre collés les uns aux autres dans des structures micrométriques. Nous avons longtemps pensés que ces structures se formaient lors du séchage de la goutte de suspension sur la plaque d'analyse. Néanmoins, lors des analyses granulométriques, la fraction micrométrique semble être prépondérante dans la suspension. Un traitement physique, par Ultra-Turrax ou ultra-sons, permet de diminuer cette fraction et d'augmenter la fraction de particules nanométriques. Le plus probable est donc que les particules micrométriques observées en microscopie correspondent à un stade final de l'hydrolyse du grain d'amidon qui serait alors constitué très majoritairement de zones cristallines (les plus difficiles à hydrolyser) reliées les

unes aux autres par un résidu amorphe. Toutefois, ces liaisons restent assez faibles puisqu'un post-traitement mécanique peut les détruire, au moins partiellement.

Nous avons également vu que la neutralisation des hydrolysats acides par centrifugations successives pour obtenir des suspensions neutres affecte la distribution de taille des particules en suspension. En effet, l'action de la centrifugation engendre l'apparition de nouveaux agglomérats tandis que les étapes de dispersion intermédiaires fragilisent les grains d'amidon partiellement hydrolysés et favorise l'apparition de nanocristaux. Toutefois, la procédure de centrifugation/dispersion n'a jamais été optimisée dans le but d'aboutir à un plus grand nombre de particules nanométriques à l'issue de la neutralisation. La principale préoccupation lors des étapes de centrifugation était de faire en sorte que les nanoparticules ne soient pas perdues dans le surnageant.

Connaissant la composition de la suspension neutralisée, nous avons conduit nos essais de filtration sur membranes céramique afin d'évaluer le taux de transmission des nanocristaux à travers ces dernières. Lors des essais de filtration en mode frontal ou semi-tangentiel, nous nous sommes contentés de mesurer la concentration des SNC dans de très faibles volumes récupérés au tout début de la filtration. En effet, des particules rejetées s'accumulaient très rapidement à la surface de la membrane réduisant considérablement le débit de perméat et le passage des nanoparticules. Nous nous sommes placés dans des conditions favorisant la transmission des nanoparticules en utilisant des suspensions diluées et préfiltrés à 1µm. Dans ces conditions, la meilleure transmission mesurée (instantané) a été de 40%. Par l'utilisation de techniques microscopiques (SEM-FEG et AFM), nous avons pu confirmer le passage des nanocristaux à travers la membrane. À ce stade et sur cette première fraction de perméat, des mesures de taille par la technique DLS ont été possibles même si la concentration en nanocristaux était assez faible.

Le passage à la filtration en mode tangentiel (membranes tubulaires en régime turbulent) avec des suspensions plus concentrées et non filtrées s'est révélé plus problématique. D'une part, le colmatage rapide et irréversible des membranes et l'impossibilité d'une régénération complète de leur perméabilité initiale ont induit une faible reproductibilité des résultats expérimentaux. D'autre part, certaines contradictions ont été observées lors de l'analyse des perméats : alors que la DCO donnait des valeurs correspondant à des concentrations dans le perméat proche de 0,01 m/m %, il était très difficile de pouvoir faire des mesures de taille en DLS ou de

visualiser les nanoparticules en AFM. En effet, sur les différentes tentatives d'analyse en AFM, les particules observées étaient très fines (minces, petites, …) avec une épaisseur de l'ordre de 5 à 10 nm ce qui engendrait un signal fortement bruité (Figure III-71). Les analyses en SEM-FEG, réalisées avec les perméats sans dilution supplémentaire, révélèrent l'existence de nanoparticules mais dont le nombre ne reflétait pas la concentration mesurée par DCO.

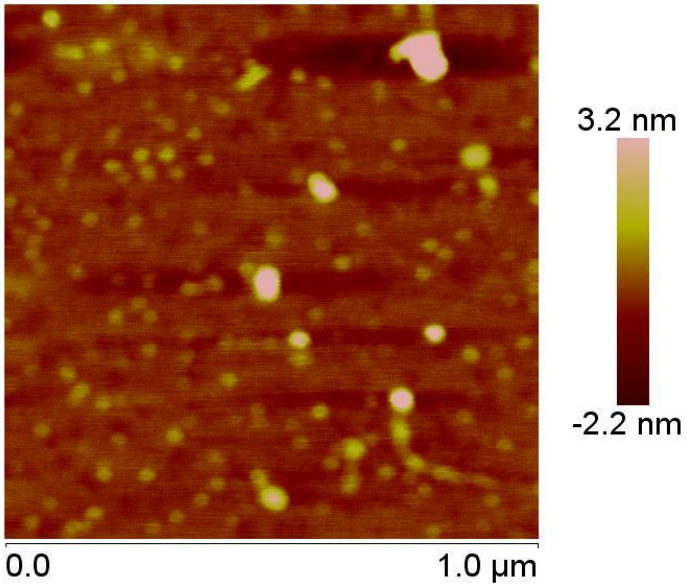


Figure III-71 : Image AFM des SNC récupérés dans le perméat après filtration tangentielle.

Ces observations nous ont poussés à nous interroger quant à l'effet engendré par la circulation de la suspension dans la pompe et les nombreux passages dans le module de filtration au cours d'un essai. Nous pensons qu'il est possible que les particules déjà fortement fragilisé par l'hydrolyse acide subissent des frictions importantes lors de la filtration ce qui induit une érosion des nanoparticules et la libération de tous petits fragments (ou même de chaînes de polysaccharides solubles) qui passent à travers les membranes. Leur présence dans le perméat augmente ainsi la valeur de la DCO, cette dernière ne devenant plus représentative de la concentration en nanocristaux dont la très faible quantité présente rend très difficile voire impossible leur observation par les techniques microscopiques. Ceci, additionné de la forte interaction entre les particules sous l'effet de la polarisation de concentration et la formation rapide des agrégats adhérant à la surface de la membrane, réduit encore la possibilité pour les nanocristaux d'amidon de passer à travers la membrane et limite ainsi les performances du procédé.

Dans les conditions dans lesquelles les essais de fractionnement ont été conduits, il parait assez difficile de conclure quant à l'avantage potentiel du procédé de fractionnement continu par rapport à une hydrolyse menée en discontinu suivi d'une centrifugation et d'une filtration sous vide pour la production des nanocristaux d'amidon. Les rendements de filtration resteront en effet tributaires de deux paramètres : la quantité de nanoparticules dans la suspension d'alimentation pouvant potentiellement passer au travers des membranes et la réduction du colmatage et du dépôt sur la (ou les) membrane(s). L'augmentation de la quantité de nanocristaux d'amidon peut être réalisée par l'intégration d'un traitement physique permettant de renforcer l'action de l'hydrolyse acide et d'individualiser les agrégats comme le traitement aux ultra-sons testé par Kim et al. (2013). La réduction du colmatage des membranes céramiques peut être aussi réalisée par l'utilisation de promoteurs de turbulences (Ikonić et al., 2012) ou d'ultra-sons (Hengl et al., 2014; Yao Jin et al., 2014; Y. Jin et al., 2014).

Des travaux entrepris par Y. Jin et al. (2014) sur un dispositif spécial permettant d'appliquer des ultra-sons à la surface de la membrane lors de la filtration ont permis de montrer que les ondes ultrasonores permettent de réduire l'accumulation des nanocristaux à la surface et d'augmenter les flux de perméat. Toutefois, cette étude a été menée en utilisant des membranes d'ultrafiltration (seuil de coupure de 100 kD) permettant une rétention quasi-totale des nanoparticules et donc ne permet pas de juger de l'effet des ultra-sons sur la transmission des nanoparticules. Ceci démontre cependant qu'avec certaines améliorations technologiques, un procédé de production en continu des nanocristaux d'amidon impliquant une étape de fractionnement peut être une option intéressante à mettre en œuvre à grande échelle.

III.6 Purification des hydrolysats d'amidon par diafiltration

Les centrifugations successives actuellement employées pour la purification des hydrolysats d'amidon en vue de la récupération des nanocristaux d'amidon en suspension aqueuse neutre présentent plusieurs inconvénients. Outre le fait que la procédure est adaptée aux petits volumes et non transposable à une quantité de production plus importante, elle entraine une perte de matière et un changement des caractéristiques des particules en suspension. En effet, LeCorre et al. (2011) ont identifié des nanocristaux dans le surnageant

lors des premières centrifugations de l'hydrolysat d'amidon. D'autre part, les analyses granulométriques réalisées ont montré que les nanoparticules peuvent s'agréger fortement lors des étapes de centrifugation et que les étapes de dispersion intermédiaires ne permettent pas de détruire complètement ces agrégats. De plus, la neutralisation de la suspension est usuellement complétée par quelques jours de dialyse (en utilisant des membranes de dialyse plongées dans un grand volume d'eau) afin de réduire considérablement l'acidité de la suspension et la quantité des molécules solubles, résidus de l'hydrolyse. Pour un seul batch de production de 1 L, cette opération nécessite un opérateur sur une durée de 6 à 7 heures, sans compter le changement de l'eau de la dialyse sur plusieurs jours.

Cette opération de purification peut être mise en œuvre dans un procédé continu de diafiltration en utilisant des membranes permettant de retenir complètement les nanocristaux et de laisser passer les petites molécules de glucose.

La diafiltration est une opération de lavage mettant en œuvre des membranes d'ultrafiltration et dans laquelle un solvant est apporté de manière continue ou non. Elle vise à réduire, remplacer ou éliminer complètement certains composants de la solution et à retenir des molécules, macromolécules ou particules d'intérêt. Elle peut être conduite de différentes façons :

- La diafiltration continue : le solvant est ajouté en continu au même débit que celui d'extraction du perméat. Les impuretés sont éliminées de la suspension au fur et à mesure que le solvant est ajouté.

- La diafiltration séquentielle : l'opération est conduite en batch. Le solvant est ajouté de manière séquentielle. Deux modes d'opération peuvent être adoptés. La diafiltration par dilutions successives et la diafiltration par réduction de volume (Figure III-72). Dans le premier cas, l'alimentation est préalablement diluée avec un volume donné, puis le perméat est extrait jusqu'à atteindre le volume initial de l'alimentation qui est ensuite diluée de nouveau. L'opération est menée jusqu'à atteindre le degré de purification désiré. L'opération inverse est réalisée dans la méthode par réduction de volume. En effet, l'alimentation est tout d'abord filtrée pour être concentrée à un volume donné. Un volume de solvant est ajouté par la suite pour retrouver le volume initial puis concentré par filtration à nouveau jusqu'à élimination complète des molécules indésirables.

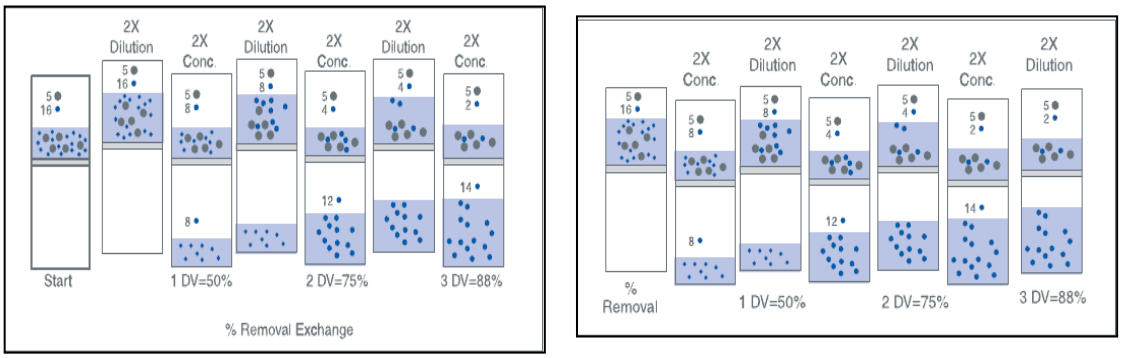


Figure III-72: Différent modes d'opération d'une procédure de diafiltration : Dilution séquentielle (à gauche) et réduction de volume (à droite).

Le choix d'un mode de fonctionnement en diafiltration dépend des caractéristiques du fluide traité (sensibilité à la concentration, augmentation de viscosité, agrégation …) ainsi que des considérations économiques (durée de l'opération et volume de solvant utilisé).

Le but de l'opération de diafiltration était, dans notre cas, de purifier les hydrolysats d'amidon acide des molécules solubles (glucose) et de réduire l'acidité du milieu. Nous avons testé deux types de membranes céramiques (Inside CéRAM^{TM}, Tami Industries) : une membrane de microfiltration (MF) ayant un diamètre de pores de 0,2 µm et une membrane d'ultrafiltration (UF) ayant un seuil de coupure de 300 kDa. Les deux membranes ont été choisies car elles permettraient de retenir totalement les nanocristaux d'amidon et de laisser passer les molécules de glucose. Nous présenterons dans ce qui suit les résultats obtenus pour la purification des SNC.

III.6.1 Diafiltration discontinue par dilution séquentielle

Les deux membranes utilisées ont été tout d'abord caractérisées en termes de perméabilité à l'eau pure. Pour la membrane UF, nous avons réalisé les tests de perméabilité avec de l'eau déminéralisée préalablement filtrée sur 0,2 µm. Ceux de la membrane MF ont été réalisés avec l'eau de réseau filtrée à 0,2 µm. La membrane UF présente une perméabilité moyenne de 650±25 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}. La membrane MF a une perméabilité de 2800 ± 70 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}.

Les premiers tests de diafiltration ont été réalisés en mode discontinu. Un volume donné d'hydrolysat d'amidon de maïs cireux obtenu après 5 jours d'hydrolyse (environ 400 mL) a été dilué à 4 L d'alimentation pour atteindre une concentration massique

de 0,05 m/m %. La procédure de la diafiltration s'est faite ensuite en réduisant le volume de moitié et en ajoutant le même volume d'eau. Les cycles de dilution/filtration ont été répétés autant que nécessaire jusqu'à ce que le pH de la suspension soit égal à celui de l'eau ajoutée. La filtration a été conduite sous 1 bar de pression transmembranaire et à deux vitesses de circulation tangentielles (2 et 5 m s^{-1}). La pression de 1 bar a été choisie pour réduire le colmatage de la membrane tout en gardant un flux important au cours de l'opération. Les deux vitesses ont été testées afin d'évaluer leur effet sur le colmatage. D'autre part, nous avons voulu vérifié l'effet du cisaillement induit par la circulation tangentielle sur la distribution de taille des particules après purification.

Les figures III-73 et III-74 montrent l'évolution du flux de perméat en fonction des diavolumes ajoutés pour les deux membranes et aux deux vitesses étudiées. Un diavolume étant équivalent au volume de l'alimentation initiale.

Au cours de chaque étape de concentration (extraction de 2 L de perméat), nous avons remarqué que le flux diminue légèrement (les flux présentés sont des flux moyens durant l'étape mesurées en divisant le volume totale à chaque étape par le temps total de filtration).

Malgré la faible concentration des suspensions diafiltrées (0,05 %), les flux initiaux mesurés sont assez faibles en comparaison avec les flux à l'eau pure. Nous mesurons, par exemple, 120 L h^{-1} m^{-2} pour la membrane UF à 2 m s^{-1} et 115 L h^{-1} m^{-2} pour la membrane MF dans les mêmes conditions. L'augmentation de la viscosité due à la présence d'acide et d'espèces solubles (molécules de glucose, oligomères, voire polymères de petite taille) peut sans doute expliquer partiellement les faibles débits observés. Au début de l'opération, le pH de la suspension est inférieur à 1 (entre 0,5 et 0,7) avec une concentration d'acide sulfurique de l'ordre de 0,2 M. La réduction de la concentration en glucose et en acide sulfurique a nécessité la réalisation de 36 L d'eau avec la membrane UF et 16 L avec la membrane MF. La consommation d'eau parait excessive et le protocole employé doit être optimisé pour réduire cette consommation.

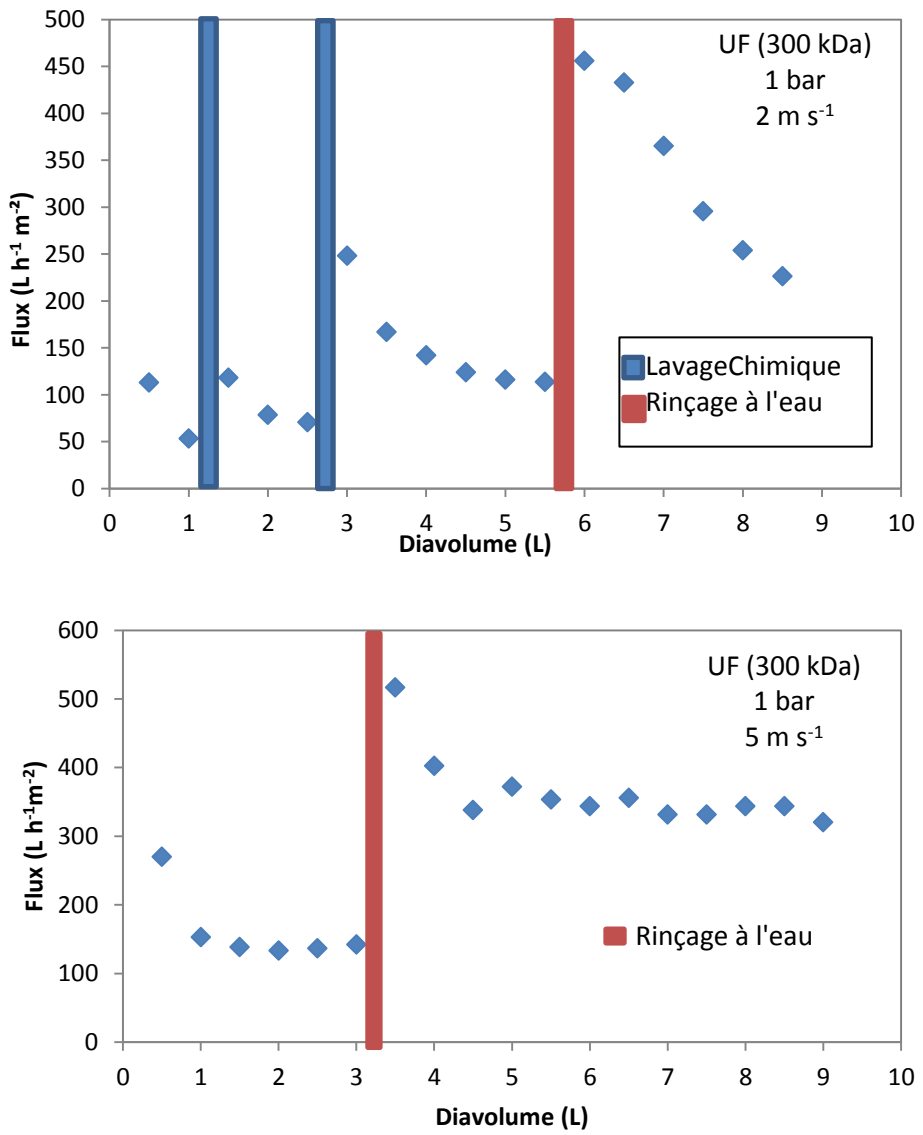


Figure III-73 : Evolution du flux de perméat au cours de la purification d'un hydrolysat d'amidon dilué sur membrane UF à deux vitesses de circulation.

Le pH des suspensions finales atteint 4,8 pour les suspensions diafiltrées sur les membranes UF et 7,6 pour les suspensions diafiltrées sur les membranes MF. La différence des valeurs entres les deux types de membranes provient du fait que nous avons utilisé de l'eau déminéralisée en UF (5<pH<5,5) et l'eau du réseau en MF (7,5<pH<8,5).

Au cours de la purification des suspensions, nous remarquons que le flux de perméat diminue d'un cycle à l'autre, signe d'un colmatage progressif des membranes. Le flux est réduit de moitié après l'extraction de 4 L de perméat, dans tous les cas. Toutefois, pour la vitesse de circulation tangentielle la plus élevée, le flux se stabilise pour les deux membranes.

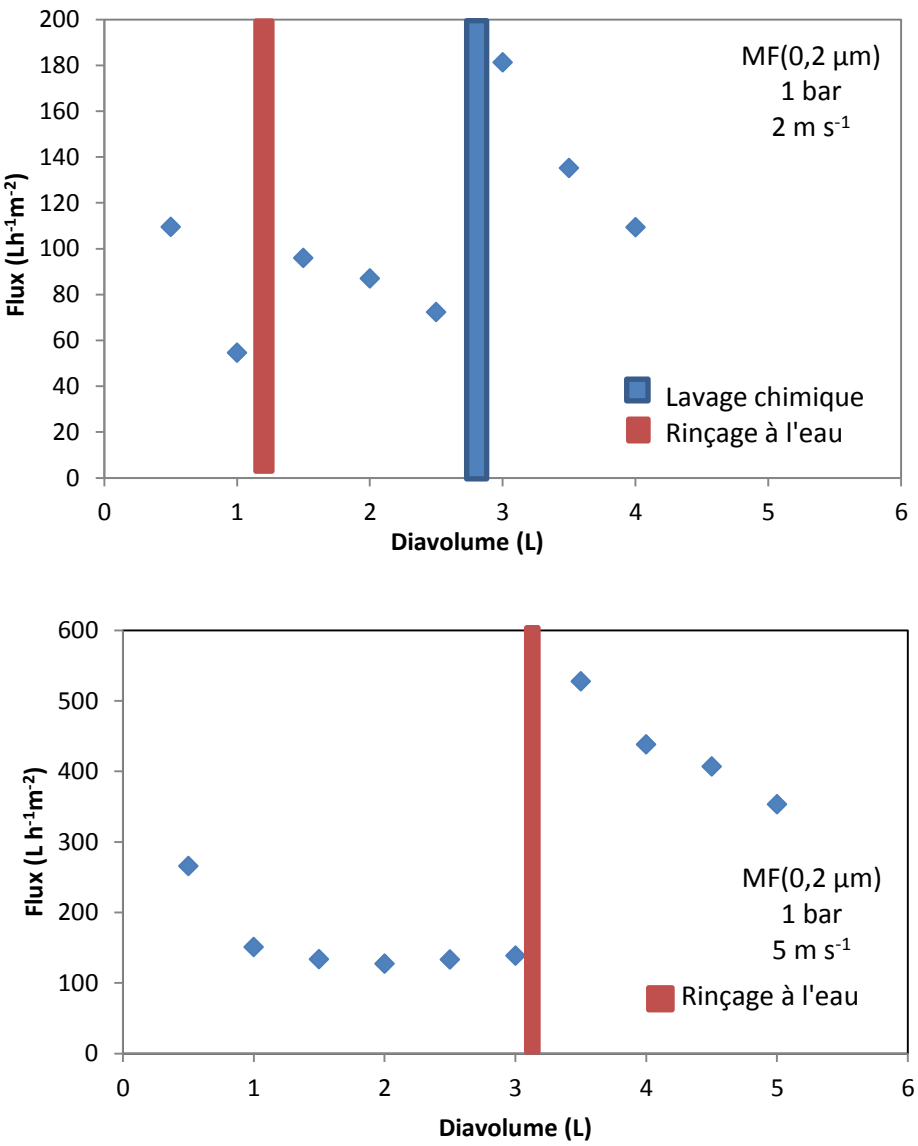


Figure III-74 : Évolution du flux de perméat au cours de la purification d'un hydrolysat d'amidon dilué sur membrane MF à deux vitesses de circulation.

Afin de palier à la chute du flux de perméat et de pouvoir continuer la purification dans des durées raisonnables, nous avons dû interrompre la diafiltration pour effectuer un cycle de nettoyage de la membrane. Un lavage chimique a été nécessaire dans le cas de la filtration à 2 m s^{-1} pour les deux membranes. Par contre, lorsqu'on applique une vitesse de circulation plus importante (5 m s^{-1}), une simple interruption de la diafiltration et un rinçage à l'eau de la membrane permet de reprendre la filtration de la suspension avec un flux deux à trois fois plus important. Ainsi le temps de l'opération de diafiltration est considérablement réduit avec l'augmentation de la vitesse de circulation. Comme le montre le Tableau III-9, la durée totale

diminue de 41% dans le cas de l'UF, mais uniquement de 9 % pour la MF, ce qui correspond respectivement à 10 heures et à une heure.

Tableau III-9 : Durées totales des opérations de diafiltration sous différentes conditions.

Membrane	Vitesse de circulation	Volume eau (L)	durée totale
MF	2 m s^{-1}	16	10h22 min
	5 m s^{-1}	20	9h25 min
UF	2 m s^{-1}	34	23h05min
	5 m s^{-1}	36	13h35min

La Figure III-75 représente l'évolution de la DCO dans le perméat pour les différents essais en fonction de nombre de diavolume ajoutés. Quelle que soit les conditions opératoires, nous remarquons la même évolution de la DCO. La valeur diminue rapidement après 5 cycles pour atteindre une valeur proche de 100 mg L^{-1}. A la fin de l'opération de purification, nous mesurons une valeur de DCO proche de 35 mg L^{-1}. Cette valeur est égale à celle que l'on peut mesurer pour l'eau de dilution, ce qui montre a priori, que les hydrolysats ont été purifiés de la totalité des sucres solubles.

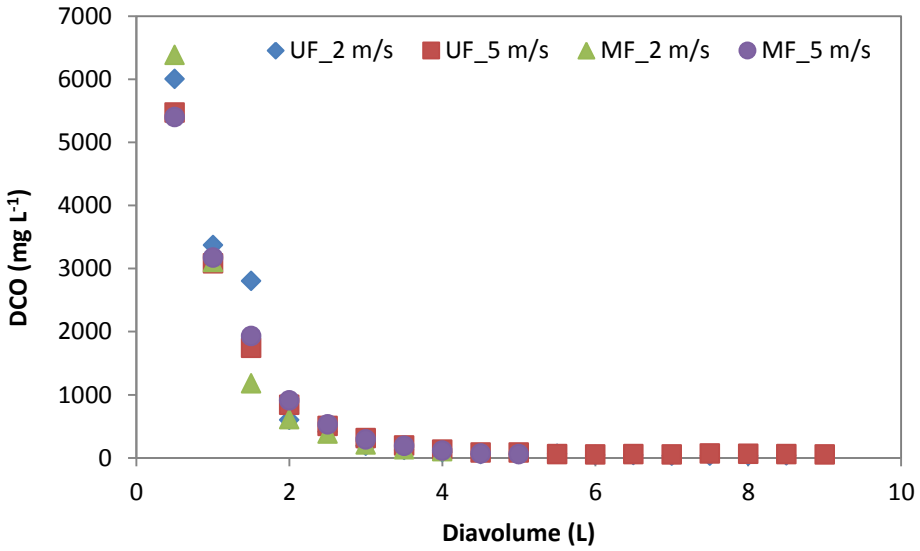


Figure III-75 : Variation de DCO du perméat lors de la purification des hydrolysats d'amidons pour différentes membranes et conditions opératoires.

Sachant que la mesure de la DCO n'est pas spécifique aux sucres, nous avons voulu mesurer la concentration en glucose dans le perméat par HPLC (Figure III-76). Les résultats

sont en bonne concordance avec la mesure de la DCO. A la fin de la purification, la concentration en glucose dans le perméat ne dépasse pas 5 mg L^{-1}.

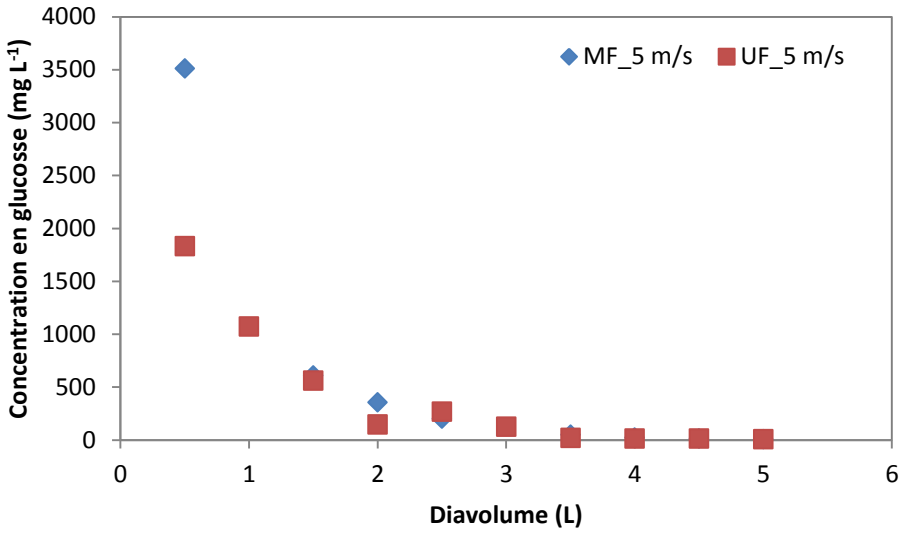


Figure III-76 : Variation de la concentration en glucose déterminée par HPLC dans le perméat lors de la purification des hydrolysats d'amidon pour différentes membranes.

La taille des particules dans les suspensions finales a été déterminée par diffraction laser et les distributions obtenues sont représentées sur la Figure III-77. En comparaison avec la suspension à l'état acide, nous observons que les suspensions diafiltrées présentent une distribution de taille légèrement différente. En effet, nous observons un dédoublement du pic à 10 µm pour les suspensions diafiltrées et une augmentation de l'intensité du pic des nanoparticules (<1 µm). Ceci peut être le résultat du cisaillement subi par les particules après les nombreux passages dans la pompe, les tuyaux et le module membranaire. Le fonctionnement à une vitesse de circulation de 5 m s^{-1} semble avoir un effet plus marqué sur la distribution de taille : on observe un faible déplacement des pics vers des plus petits diamètres. Les diamètres moyens sont respectivement égaux à 5,5, 6,5 et 11 µm pour les suspensions diafiltrées sur membranes MF et UF et la suspension acide, respectivement.

Pour conclure, nous pouvons dire que les deux membranes donnent des performances équivalentes. Toutefois, pour atteindre le même résultat en termes de degré de purification, la membrane de microfiltration permet de réaliser l'opération avec une durée et une consommation d'eau plus faibles. D'autre part, l'utilisation d'une vitesse de circulation élevée, même si elle entraine une augmentation de la consommation énergétique, permet de

réduire considérablement le colmatage de la membrane et limite la nécessité des nettoyages chimiques également énergivores et couteux en temps et en produits.

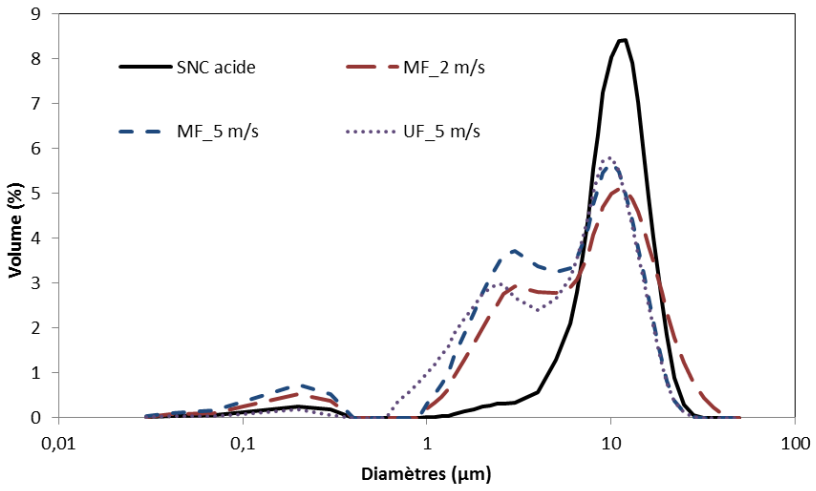


Figure III-77 : Distribution de taille des particules avant et après purification sous différentes conditions.

Dans ces mêmes conditions, la distribution de taille des particules n'est pas altérée et nous n'avons pas observé d'agrégation contrairement à la purification par centrifugations successives.

III.6.2 Purification d'un batch de production

En utilisant la membrane de microfiltration MF (0,2 µm), nous avons réalisé la purification d'un batch total de 1 L d'hydrolysat acide d'amidon. Afin de protéger le pilote de filtration, l'hydrolysat initial (1 L) a été amené à un volume final de 10 L. L'alimentation présente alors une concentration de 0,1 m/m % et un pH de 0,5. L'opération de diafiltration est réalisée par filtration puis ajout de 2 L d'eau. Après 8 cycles, nous avons concentré la suspension de moitié afin de réduire le volume traité, puis nous avons repris les cycles de diafiltration comme précédemment. L'opération a été réalisée à 1 bar de pression transmembranaire et une vitesse de circulation tangentielle de 5 m s^{-1}.

L'opération de diafiltration totale a duré 19 h et nous avons consommé 32 L d'eau. Le flux moyen a été de 205 L h^{-1} m^{-2} et seul un lavage à l'eau a été réalisé après l'étape de concentration. La DCO finale mesurée dans le perméat était de 150 mg L^{-1}.

La purification de l'hydrolysat dans les conditions décrite plus haut ne présente pas d'intérêt économique si on la compare à la procédure de centrifugations successives qui consommerait moins d'eau (8 L) sur des durées plus courtes (6 à 7 h). Néanmoins, la diafiltration sur membrane présente l'avantage d'être complètement automatique et ne nécessite pas forcément d'intervention humaine.

Une manière plus judicieuse de réaliser l'opération de diafiltration aurait été de concentrer le volume initial afin d'éliminer une partie de l'acide et des molécules solubles, puis de diluer avec de l'eau déminéralisée. La configuration du pilote ne permettait pas de réaliser un tel essai à cause d'un volume mort trop important et de l'impossibilité d'utiliser un milieu aussi agressif pour la pompe et les tuyauteries. Toutefois, la diafiltration sur membrane reste une alternative très intéressante pour le traitement de volumes de suspensions plus importants.

Conclusions générales et perspectives

Le cœur de ce travail de thèse était d'étudier un procédé de séparation membranaire visant à séparer des nanocristaux d'amidon d'un mélange acide hétérogène contenant des nanocristaux d'amidon, de l'amidon partiellement hydrolysé et des molécules solubles (résultant de l'hydrolyse complète des zones amorphes de l'amidon). Le procédé de séparation pourrait, a fortiori, être couplé au procédé d'hydrolyse dans une boucle de production continue dans le but de permettre la récupération des nanocristaux d'amidon au fur et à mesure de leur apparition et prévenir leur dégradation ultime. Ainsi, le rendement de production des nanocristaux d'amidon serait augmenté.

Deux volets essentiels ont été couverts par ce travail. Le premier était la caractérisation des suspensions d'amidon à différents stades du processus de transformation en nanocristaux d'amidon. Le deuxième était l'étude de la filtration des suspensions d'amidon hydrolysé afin de récupérer les nanocristaux d'amidon.

La caractérisation des suspensions s'est focalisée essentiellement sur l'étude de la distribution de taille des particules, leurs charges, et le rendement de la réaction d'hydrolyse. Les principales conclusions de cette étude sont :

- A l'issue du processus de production classique (5 jours d'hydrolyses et purification par centrifugations successives), la suspension obtenue est un mélange hétérogène de nanoparticules individualisés (diamètre <100 nm), d'agrégats de nanoparticules (300 nm à 2 µm) et de fragments d'amidon partiellement hydrolysés (de taille plus importante, supérieure à 3 µm). Dans cette distribution, les nanocristaux individualisés sont minoritaires et les agrégats de nanoparticules sont plus au moins faciles à détruire.

- Les nanocristaux d'amidon (ayant une taille inférieure à 1 µm) apparaissent dès les premières heures de l'hydrolyse et leur quantité augmente progressivement avec la durée de l'hydrolyse. Mais à la fin de l'hydrolyse, ils ne représentent que 5 % de la quantité initiale d'amidon.

- Les particules composant les suspensions neutralisées développent à leur surface une charge négative provenant de groupements acides qui se forment lors du processus d'hydrolyse. Le dosage conductimétrique a révélé que ces groupements sont un mélange de groupements acides forts et faibles. Les groupements acides forts sont de nature ester de sulfate, les groupements acides faibles sont plutôt de type acide carboxylique. La dissociation de ces groupements confère un potentiel zêta négatif aux particules.

- La valeur du potentiel zêta varie en fonction du pH de la dispersion. Dans les conditions neutres, le potentiel zêta est proche de -20 mV ce qui garantit une certaine répulsion entre les particules mais n'assure pas une suspension stable pour de longues durées.

- Il est possible de changer la distribution de taille des particules en augmentant le pH de la dispersion au-delà de 8,5, dans ces conditions le diamètre moyen peut être réduit.

Les données collectées dans la première partie ont conditionné le choix des membranes à tester pour un fractionnement efficace des suspensions et la récupération d'un maximum de nanocristaux. En prenant en compte le milieu acide de l'hydrolyse, des membranes tubulaires céramiques ayant un diamètre de pores de 0,8 et 1,4 µm ont été sélectionnées pour les essais de filtration, qui ont concerné alors deux types de suspensions.

Tout d'abord, des essais de filtration tangentielle avec membranes tubulaires ont été conduit en utilisant des suspensions de nanocristaux neutralisées par centrifugations successives afin d'étudier la faisabilité du fractionnement, de quantifier la transmission des nanocristaux d'amidon et d'étudier le colmatage des membranes. Un plan d'expériences a été réalisé afin d'étudier l'effet des paramètres de filtration (concentration de la suspension, pression et vitesse de circulation) sur la transmission des nanocristaux et le colmatage des membranes. Les principales conclusions de ces essais sont les suivantes :

- Des nanocristaux d'amidon peuvent être récupérés dans le perméat. Ils sont généralement observés individualisés avec un diamètre moyen de l'ordre d'une centaines de nanomètres. Des résidus d'amidon sont peu présents dans les échantillons observés.

- La transmission des nanocristaux est tributaire des conditions opératoires de la filtration. Dans le domaine expérimental que nous avons étudié, il était préférable de fonctionner à faible pression transmembranaire (1 bar), faible concentration d'alimentation (0,05 m/m %) et haute vitesse de circulation (5 m s^{-1}) pour pouvoir observer la transmission maximale des nanocristaux d'amidon (25 %).

- Les deux membranes testées ont des performances équivalentes quant au fractionnement des suspensions de SNC.

- Le colmatage rapide des membranes est la limitation principale entravant le passage des nanocristaux à travers les membranes.

Nous avons cherché à identifier le mécanisme de colmatage prépondérant lors de la filtration des suspensions de SNC en se basant sur les modèles de colmatage à pression constante et des essais de filtrations en mode frontal et semi-tangentiel. Ces essais ont révélé que le colmatage des membranes se produisait essentiellement par formation d'un dépôt de particules à la surface de la membrane, et ce indépendamment des conditions opératoires et du diamètre des pores des membranes utilisées. L'application de la méthode de détermination du flux critique pour la filtration des nanocristaux d'amidon a permis de montrer que le dépôt de particules qui se forme à la surface de la membrane est irréversible. Toutefois, lors des différents essais nous avons montré que la meilleure alternative pour réduire le colmatage est de fonctionner avec de hautes vitesses de circulation tangentielle.

Cette étude décrit pour la première fois des essais de fractionnement d'hydrolysats d'amidon acides afin de récupérer des nanocristaux d'amidon. Même si nous n'avons pas pu déterminer la quantité de nanocristaux d'amidon ayant traversée la membrane, nous avons pu identifier des nanocristaux d'amidon dans le perméat par des moyens microscopiques et en comparaison aux observations faites sur les suspensions neutres dans les mêmes conditions, il semble que des quantités équivalentes soient présentes. Dans les conditions acides et avec la présence d'une quantité importante de molécules solubles, le comportement de la filtration se trouve modifié et nous observons un colmatage plus important. La distribution de taille et une quantité de charge différentes à la surface des particules peuvent être la cause de ce comportement.

Par ailleurs, la diafiltration sur membrane d'ultrafiltration en céramique a été testée comme méthode de purification des suspensions après hydrolyse acide de l'amidon, comme procédé alternatif à la centrifugation classiquement employée. Les résultats ont montré qu'il était possible de réduire considérablement la quantité de molécules solubles se trouvant initialement dans la suspension tout en préservant la taille et la quantité des nanoparticules sans toutefois nous permettre à ce jour de conclure sur le « mieux » de cette méthode.

L'ensemble de ce travail constitue une première étape de l'industrialisation de la production des nanocristaux d'amidon en couplant hydrolyse acide et filtration membranaire. Même si les tests qualitatifs ont démontré la possibilité du fractionnement des suspensions hétérogènes et la séparation des nanocristaux, quantitativement le procédé développé présente encore plusieurs limitations pour lesquelles nous pouvons proposer quelques perspectives susceptibles d'apporter des améliorations :

- <u>Les faibles quantités de nanocristaux récupérées dans le perméat mais en même temps représentatives de la quantité de matière nanométrique présente dans la suspension d'alimentation.</u>

  Un traitement de la suspension initiale doit être effectué afin de mieux individualiser les nanocristaux d'amidon et de réduire la taille des agrégats. Les ultra-sons présentent une alternative prometteuse à étudier. La durée et l'intensité du traitement doivent être optimisées dans le but de réduire la taille des agrégats de nanocristaux mais sans détruire leur cristallinité.

- <u>Le colmatage rapide et irréversible des membranes au cours de la filtration qui réduit considérablement le flux du perméat et engendre un nettoyage fréquent des membranes.</u>

  Au cours de l'étude nous avons montré qu'il était préférable d'utiliser une membrane ayant un diamètre de pores de 0,8 µm (colmatage moins prononcé et performances de fractionnement équivalente) associé à une haute vitesse de circulation pour réduire l'épaisseur du dépôt. D'autres solutions technologiques existent telles que l'utilisation des promoteurs de turbulences ou la filtration dynamique qui peuvent être adaptées dans ce cas. Un travail de thèse conduit parallèlement au notre proposait l'intensification du procédé de

filtration en adaptant un système d'ultra-sons à la surface de la membrane. L'étude de la structuration du dépôt au cours de la filtration par diffraction X aux petits angles (Small Angle X-ray scattering, SAXS) a montré une réduction importante de l'épaisseur de la couche de polarisation qui se forme à la surface de la membrane après application des ultra-sons sur une membrane polymère d'ultrafiltration.

- La difficulté de nettoyage des membranes et l'impact des cycles de nettoyage répétés sur la structure de la membrane.

  Une étude plus approfondie doit être entreprise afin de mieux adapter la procédure de nettoyage et d'optimiser l'utilisation des produits chimiques ou l'utilisation d'autres agents de nettoyage plus respectueux pour l'environnement (solution enzymatique par exemple).

- Pour finir, dans une première approche la diafiltration semble être une technique prometteuse pour une purification continue des SNC.

  Ce procédé doit être cependant optimisé afin de raccourcir les durées et limiter la consommation d'eau notamment en procédant à la concentration de la suspension initiale après hydrolyse avant de démarrer la diafiltration.

Liste bibliographique

Abitbol, T., Kloser, E., Gray, D.G., 2013. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. Cellulose 20, 785–794. doi:10.1007/s10570-013-9871-0

Almecija, M.C., Martinez-Ferez, A., Guadix, A., Paez, M.P., Guadix, E.M., 2009. Influence of the cleaning temperature on the permeability of ceramic membranes. Desalination 245, 708–713. doi:10.1016/j.desal.2009.02.041

Angellier, H., 2005. Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

Angellier, H., Choisnard, L., Molina-Boisseau, S., Ozil, P., Dufresne, A., 2004a. Optimization of the Preparation of Aqueous Suspensions of Waxy Maize Starch Nanocrystals Using a Response Surface Methodology. Biomacromolecules 5, 1545–1551. doi:10.1021/bm049914u

Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Belgacem, M.N., Dufresne, A., 2005a. Surface Chemical Modification of Waxy Maize Starch Nanocrystals. Langmuir 21, 2425–2433. doi:10.1021/la047530j

Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dole, P., Dufresne, A., 2006. Thermoplastic Starch−Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites. Biomacromolecules 7, 531–539. doi:10.1021/bm050797s

Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Lebrun, L., Dufresne, A., 2005b. Processing and Structural Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystals Reinforced Natural Rubber. Macromolecules 38, 3783–3792. doi:10.1021/ma050054z

Angellier, H., Putaux, J.-L., Molina-Boisseau, S., Dupeyre, D., Dufresne, A., 2005. Starch Nanocrystal Fillers in an Acrylic Polymer Matrix. Macromol. Symp. 221, 95–104. doi:10.1002/masy.200550310

Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 142, 75–82.

azaquar, 2011. Carbohydrate chemistry [WWW Document]. azaquar.com. URL http://www.azaquar.com/en/doc/carbohydrate-chemistry (accessed 5.8.14).

Bacchin, P., 1994. Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration. Université Paul Sabatier-Toulouse III.

Baker, R.W., 1991. Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions. Noyes Data Corporation.

Bartlett, M., Bird, M.R., Howell, J.A., 1995. An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model. J. Membr. Sci. 105, 147–157. doi:10.1016/0376-7388(95)00052-E

Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., 1994. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. J. Membr. Sci. 96, 1–58. doi:10.1016/0376-7388(94)00119-7

Bel Haaj, S., Magnin, A., Pétrier, C., Boufi, S., 2013. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. Carbohydr. Polym. 92, 1625–1632. doi:10.1016/j.carbpol.2012.11.022

Bird, M.R., Bartlett, M., 2002. Measuring and modelling flux recovery during the chemical cleaning of MF membranes for the processing of whey protein concentrate. J. Food Eng. 53, 143–152.

Blanpain-Avet, P., Migdal, J.F., Bénézech, T., 2004. The Effect of Multiple Fouling and Cleaning Cycles on a Tubular Ceramic Microfiltration Membrane Fouled with a Whey Protein Concentrate: Membrane Performance and Cleaning Efficiency. Food Bioprod. Process. 82, 231–243. doi:10.1205/fbio.82.3.231.44182

Blanpain-Avet, P., Migdal, J.F., Bénézech, T., 2009. Chemical cleaning of a tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate suspension—Characterization of hydraulic and chemical cleanliness. J. Membr. Sci. 337, 153–174. doi:10.1016/j.memsci.2009.03.033

Bolton, G., Lacasse, D., Kuriyel, R., 2006. Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. J. Membr. Sci. 277, 75–84. doi:10.1016/j.memsci.2004.12.053

Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. Cellulose 13, 171–180. doi:10.1007/s10570-006-9061-4

Boursier, B., 2005. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Ed. Techniques Ingénieur.

Bowen, W.R., Jenner, F., 1995. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review. Adv. Colloid Interface Sci. 56, 141–200. doi:10.1016/0001-8686(94)00232-2

Brans, G., Schroen, C., Van der Sman, R.G.M., Boom, R.M., 2004. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. J. Membr. Sci. 243, 263–272.

Brans, G., van Dinther, A., Odum, B., Schroën, C.G.P.H., Boom, R.M., 2007. Transmission and fractionation of micro-sized particle suspensions. J. Membr. Sci. 290, 230–240. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.045

Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. Int. J. Biol. Macromol. 23, 85–112. doi:10.1016/S0141-8130(98)00040-3

Cabero, M.L., Riera, F.A., Álvarez, R., 1999. Rinsing of ultrafiltration ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning procedures. J. Membr. Sci. 154, 239–250. doi:10.1016/S0376-7388(98)00294-4

Chen, G., Wei, M., Chen, J., Huang, J., Dufresne, A., Chang, P.R., 2008. Simultaneous reinforcing and toughening: New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. Polymer 49, 1860–1870. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.020

Chen, Y., Cao, X., Chang, P.R., Huneault, M.A., 2008. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. Carbohydr. Polym. 73, 8–17. doi:10.1016/j.carbpol.2007.10.015

Cheryan, M., 1998. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. CRC Press.

Chevereau, E., Zouaoui, N., Limousy, L., Dutournié, P., Déon, S., Bourseau, P., 2010. Surface properties of ceramic ultrafiltration TiO2 membranes: Effects of surface equilibriums on salt retention. Desalination 255, 1–8. doi:10.1016/j.desal.2009.12.007

DESCLAUX, S., REMIGY, J.-C., 2013. Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules. Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.

D'Souza, N.M., Mawson, A.J., 2005. Membrane Cleaning in the Dairy Industry: A Review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 45, 125–134. doi:10.1080/10408690490911783

Duclert, F., 1990. Etude de divers phenomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse. Université de Monpellier.

El Rayess, Y., Albasi, C., Bacchin, P., Taillandier, P., Mietton-Peuchot, M., Devatine, A., 2012. Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 16, 398–408. doi:10.1016/j.ifset.2012.09.002

Elzo, D., Huisman, I., Middelink, E., Gekas, V., 1998. Charge effects on inorganic membrane performance in a cross-flow microfiltration process. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 138, 145–159.

Espinasse, B., 2003. Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes: flux critique et colmatage. Université Paul Sabatier-Toulouse III.

Field, R., 2010. 2.07 - Fundamentals of Cross-Flow Microfiltration, in: Drioli, E., Giorno, L. (Eds.), Comprehensive Membrane Science and Engineering. Elsevier, Oxford, pp. 141–153.

Gan, Q., Howell, J.A., Field, R.W., England, R., Bird, M.R., McKechinie, M.T., 1999a. Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration. J. Membr. Sci. 155, 277–289. doi:10.1016/S0376-7388(98)00320-2

Gan, Q., Howell, J.A., Field, R.W., England, R., Bird, M.R., McKechinie, M.T., 1999b. Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration. J. Membr. Sci. 155, 277–289. doi:10.1016/S0376-7388(98)00320-2

Goupy, J., Creighton, L., 2006. Introduction aux plans d'expériences - 3ème édition - Livre+CD-Rom. Dunod.

Grenier, A., Meireles, M., Aimar, P., Carvin, P., 2008. Analysing flux decline in dead-end filtration. Chem. Eng. Res. Des. 86, 1281–1293. doi:10.1016/j.cherd.2008.06.005

Halley, P., Averous, L., 2014. Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications. Newnes.

Hengl, N., Jin, Y., Pignon, F., Baup, S., Mollard, R., Gondrexon, N., Magnin, A., Michot, L., Paineau, E., 2014. A new way to apply ultrasound in cross-flow ultrafiltration: Application to colloidal suspensions. Ultrason. Sonochem. 21, 1018–1025. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.11.008

Ikonić, B., Zavargo, Z., \vSere\vs, Z., Gyura, J., Jokić, A., 2012. Flux Improvement during Cross-flow Microfiltration of Wheat Starch Suspension using Turbulence Promoter. Sep. Sci. Technol. 47, 972–982.

Jayakody, L., Hoover, R., 2002. The effect of lintnerization on cereal starch granules. Food Res. Int. 35, 665–680. doi:10.1016/S0963-9969(01)00204-6

Jin, Y., Hengl, N., Baup, S., Pignon, F., Gondrexon, N., Magnin, A., Sztucki, M., Narayanan, T., Michot, L., Cabane, B., 2014. Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ SAXS. J. Membr. Sci. 453, 624–635. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.001

Jin, Y., Hengl, N., Baup, S., Pignon, F., Gondrexon, N., Sztucki, M., Gésan-Guiziou, G., Magnin, A., Abyan, M., Karrouch, M., Blésès, D., 2014. Effects of ultrasound on cross-flow ultrafiltration of skim milk: Characterization from macro-scale to nano-scale. J. Membr. Sci. 470, 205–218. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.043

Jin, Y., Hengl, N., Baup, S., Pignon, F., Gondrexon, N., Sztucki, M., Romdhane, A., Guillet, A., Aurousseau, M., 2015. Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions: Characterization at multi-scales. Carbohydr. Polym. 124, 66–76. doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.073

Jiraratananon, R., Uttapap, D., Sampranpiboon, P., 1998. Crossflow microfiltration of a colloidal suspension with the presence of macromolecules. J. Membr. Sci. 140, 57–66. doi:10.1016/S0376-7388(97)00272-X

Kazemi, M.A., Soltanieh, M., Yazdanshenas, M., 2013. Mathematical modeling of crossflow microfiltration of diluted malt extract suspension by tubular ceramic membranes. J. Food Eng. 116, 926–933. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.01.029

Kazemimoghadam, M., Mohammadi, T., 2007. Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry. Desalination 204, 213–218. doi:10.1016/j.desal.2006.04.030

Kim, H.-Y., Han, J.-A., Kweon, D.-K., Park, J.-D., Lim, S.-T., 2013a. Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy maize starch. Carbohydr. Polym. 93, 582–588. doi:10.1016/j.carbpol.2012.12.050

Kim, H.-Y., Han, J.-A., Kweon, D.-K., Park, J.-D., Lim, S.-T., n.d. Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy maize starch. Carbohydr. Polym. doi:10.1016/j.carbpol.2012.12.050

Kim, H.-Y., Lee, J.H., Kim, J.-Y., Lim, W.-J., Lim, S.-T., 2012. Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. Starch - Stärke 64, 367–373. doi:10.1002/star.201100105

Kim, H.-Y., Park, D.J., Kim, J.-Y., Lim, S.-T., 2013b. Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication. Carbohydr. Polym. 98, 295–301. doi:10.1016/j.carbpol.2013.05.085

Kim, J.-Y., Lim, S.-T., 2009. Preparation of nano-sized starch particles by complex formation with n-butanol. Carbohydr. Polym. 76, 110–116. doi:10.1016/j.carbpol.2008.09.030

Kim, J.-Y., Park, D.-J., Lim, S.-T., 2008. Fragmentation of Waxy Rice Starch Granules by Enzymatic Hydrolysis. Cereal Chem. J. 85, 182–187. doi:10.1094/CCHEM-85-2-0182

Le Corre, D., Bras, J., Choisnard, L., Dufresne, A., 2012. Optimization of the batch preparation of starch nanocrystals to reach daily time-scale. Starch - Stärke n/a–n/a. doi:10.1002/star.201100145

Le Corre, D., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Starch Nanoparticles: A Review. Biomacromolecules 11, 1139–1153. doi:10.1021/bm901428y

LeCorre, D., Bras, J., Dufresne, A., 2011. Evidence of Micro- and Nanoscaled Particles during Starch Nanocrystals Preparation and Their Isolation. Biomacromolecules 12, 3039–3046. doi:10.1021/bm200673n

LeCorre, D., Bras, J., Dufresne, A., 2011a. Ceramic membrane filtration for isolating starch nanocrystals. Carbohydr. Polym. 86, 1565–1572. doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.064

LeCorre, D., Bras, J., Dufresne, A., 2011b. Influence of botanic origin and amylose content on the morphology of starch nanocrystals. J. Nanoparticle Res. 13, 7193–7208. doi:10.1007/s11051-011-0634-2

LeCorre, D., Bras, J., Dufresne, A., 2012a. Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. Carbohydr. Polym. 87, 658–666. doi:10.1016/j.carbpol.2011.08.042

LeCorre, D., Vahanian, E., Dufresne, A., Bras, J., 2012b. Enzymatic Pretreatment for Preparing Starch Nanocrystals. Biomacromolecules 13, 132–137. doi:10.1021/bm201333k

Li, C., Li, Y., Sun, P., Yang, C., 2014. Starch nanocrystals as particle stabilisers of oil-in-water emulsions. J. Sci. Food Agric. 94, 1802–1807. doi:10.1002/jsfa.6495

Lin, N., Huang, J., Chang, P.R., Anderson, D.P., Yu, J., 2011. Preparation, Modification, and Application of Starch Nanocrystals in Nanomaterials: A Review. J. Nanomater. 2011, 1–13. doi:10.1155/2011/573687

Liu, D., Wu, Q., Chen, H., Chang, P.R., 2009. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro- to nanometer. J. Colloid Interface Sci. 339, 117–124. doi:10.1016/j.jcis.2009.07.035

Madaeni, S.S., Fane, A.G., 1996. Microfiltration of very dilute colloidal mixtures. J. Membr. Sci. 113, 301–312. doi:10.1016/0376-7388(95)00129-8

Mark R. Wiesner, P. Aptel, n.d. Mass transport and permeate flux and fouling in pressure driven process, in: Water Treatment Membrane Processes.

MAUREL, A., AIMAR, P., BACCHIN, P., MAUREL, A., 2013a. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert. Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.

MAUREL, A., AIMAR, P., BACCHIN, P., MAUREL, A., 2013b. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO.

Maxit, B., 2008. Diffusion dynamique de la lumière, principe et limitations.

Ma, X., Jian, R., Chang, P.R., Yu, J., 2008. Fabrication and Characterization of Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles/Plasticized-Starch Composites. Biomacromolecules 9, 3314–3320. doi:10.1021/bm800987c

Membrane Filtration Process from GEA Process Engineering [WWW Document], n.d. URL http://www.geaprocess.co.uk/gpuk/cmsdoc.nsf/WebDoc/webb8uefcz (accessed 10.25.14).

Merkus, H.G., 2009. Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality. Springer Science & Business Media.

Mikulášek, P., Doleček, P., šmídová, D., Pospíšil, P., 2004. Crossflow microfiltration of mineral dispersions using ceramic membranes. Desalination 163, 333–343. doi:10.1016/S0011-9164(04)90206-8

Ousman, M., Bennasar, M., 1995. Determination of various hydraulic resistances during cross-flow filtration of a starch grain suspension through inorganic membranes. J. Membr. Sci. 105, 1–21. doi:10.1016/0376-7388(94)00266-2

Paul Malumba, S.J., Claude Deroanne, T.M., François Béra, 2011. Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 15, 315–326.

Potentiel zêta, 2014. . Wikipédia.

Putaux, J.-L., Molina-Boisseau, S., Momaur, T., Dufresne, A., 2003. Platelet Nanocrystals Resulting from the Disruption of Waxy Maize Starch Granules by Acid Hydrolysis. Biomacromolecules 4, 1198–1202. doi:10.1021/bm0340422

Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gésan-Guiziou, G., Vincent, A., Boudot, D., Moulin, P., 2014. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review. Water Res. 56, 325–365. doi:10.1016/j.watres.2014.02.050

Santander-Ortega, M.J., Stauner, T., Loretz, B., Ortega-Vinuesa, J.L., Bastos-González, D., Wenz, G., Schaefer, U.F., Lehr, C.M., 2010. Nanoparticles made from novel starch derivatives for transdermal drug delivery. J. Controlled Release 141, 85–92. doi:10.1016/j.jconrel.2009.08.012

Šmídová, D., Mikulášek, P., Wakeman, R.J., Velikovská, P., 2004. Influence of ionic strength and pH of dispersed systems on microfiltration. Desalination 163, 323–332. doi:10.1016/S0011-9164(04)90205-6

Spectre de filtration [WWW Document], n.d. URL http://www.geafiltration.com/fr/technologies/filtration_tangentielle.asp (accessed 6.3.14).

Sun, Q., Fan, H., Xiong, L., 2014a. Preparation and characterization of starch nanoparticles through ultrasonic-assisted oxidation methods. Carbohydr. Polym. 106, 359–364. doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.067

Sun, Q., Li, G., Dai, L., Ji, N., Xiong, L., 2014b. Green preparation and characterization of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallization. Food Chem. doi:10.1016/j.foodchem.2014.04.068

Tan, Y., Xu, K., Li, L., Liu, C., Song, C., Wang, P., 2009. Fabrication of Size-Controlled Starch-Based Nanospheres by Nanoprecipitation. ACS Appl. Mater. Interfaces 1, 956–959. doi:10.1021/am900054f

Tien, C., Ramarao, B.V., 2011. Revisiting the laws of filtration: An assessment of their use in identifying particle retention mechanisms in filtration. J. Membr. Sci. 383, 17–25. doi:10.1016/j.memsci.2011.07.019

Tinsson, W., 2010. Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques. Springer Science & Business Media.

Viguié, J., Molina-Boisseau, S., Dufresne, A., 2007. Processing and Characterization of Waxy Maize Starch Films Plasticized by Sorbitol and Reinforced with Starch Nanocrystals. Macromol. Biosci. 7, 1206–1216. doi:10.1002/mabi.200700136

Wei, B., Hu, X., Li, H., Wu, C., Xu, X., Jin, Z., Tian, Y., 2014. Effect of pHs on dispersity of maize starch nanocrystals in aqueous medium. Food Hydrocoll. 36, 369–373. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.08.015

Williams, R., Shaw, D.J., Biggs, S., 2007. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth-Heinemann.

Wojciech, B., Celińska, E., Dembczyński, R., Szymanowska, D., Nowacka, M., Jesionowski, T., Grajek, W., 2013. Cross-flow microfiltration of fermentation broth containing native corn starch. J. Membr. Sci. 427, 118–128. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.046

Xu, N., Zhao, Y., Zhong, J., Shi, J., 2002. Crossflow Microfiltration of Micro-Sized Mineral Suspensions Using Ceramic Membranes. Chem. Eng. Res. Des. 80, 215–221. doi:10.1205/026387602753501951

Yu, D., Xiao, S., Tong, C., Chen, L., Liu, X., 2007. Dialdehyde starch nanoparticles: Preparation and application in drug carrier. Chin. Sci. Bull. 52, 2913–2918. doi:10.1007/s11434-007-0388-5

Annexe 1 : Méthodologie des plans d'expériences, Analyses statistiques

1. Détermination des coefficients du modèle

Un modèle mathématique est associé à chaque type de plan d'expériences. Ce modèle mathématique prend la forme d'un polynôme ayant un degré plus au moins élevé et qui relie une réponse expérimentale aux différents facteurs étudiés.

$$\boldsymbol{y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \cdots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\ldots z} X_i X_j \ldots X_z}$$

où :

- y est la réponse mesurée à chaque expérience
- X est le niveau attribué au facteur i à chaque expérience.
- a_0, a_i, a_{ij} sont les coefficients du modèle mathématique adopté.

Le modèle postulé ne collera pas forcément à la réalité expérimentale. Il doit être amélioré en y introduisant deux termes supplémentaires qui sont « le manque d'ajustement » et « l'erreur expérimentale » (Goupy and Creighton, 2006).

Le manque d'ajustement traduit l'écart qui existe entre le modèle établi et le modèle réel régissant le phénomène étudié.

L'erreur expérimentale provient de la nature aléatoire de la réponse. Mesurée dans les mêmes conditions, la valeur de la réponse n'aura pas la même valeur. La dispersion de ces mesures est appelé l'erreur expérimentale.

C'est deux termes sont regroupé dans un seul terme appelé écart noté e. Le modèle à considérer s'écrit alors sous la forme :

$$\boldsymbol{y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \cdots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\ldots z} X_i X_j \ldots X_z + e}$$

Une fois les expériences réalisées, il ne reste alors qu'à déterminer les coefficients du modèle et la valeur de l'écart. Ceci repose sur la résolution d'un système d'équation.

Concrètement, si on considère un plans d'expériences à deux facteurs et un modèle polynomiale de second degré. Le système d'équation obtenue après n expériences réalisées s'écrit :

$$\begin{cases} y_1 = a_0 + a_1X_{1,1} + a_2X_{2,1} + a_{12}X_{1,1}X_{2,1} + a_{1,1}X_{1,1}^2 + a_{22}X_{2,1}^2 + e_1 \\ y_2 = a_0 + a_1X_{1,2} + a_2X_{2,2} + a_{12}X_{1,2}X_{2,2} + a_{1,1}X_{1,2}^2 + a_{22}X_{2,2}^2 + e_2 \\ y_3 = a_0 + a_1X_{1,3} + a_2X_{2,3} + a_{12}X_{1,3}X_{2,3} + a_{1,1}X_{1,3}^2 + a_{22}X_{2,3}^2 + e_3 \\ \vdots \\ y_n = a_0 + a_1X_{1,n} + a_2X_{2,n} + a_{12}X_{1,n}X_{2,n} + a_{1,1}X_{1,n}^2 + a_{22}X_{2,n}^2 + e_n \end{cases}$$

Sous forme matricielle, le système d'équation s'écrit :

$$y = Xa + e$$

Ce système d'équation contient n équations, p coefficients à déterminer et n écarts à calculer. Ce système est indéterminé (puisqu'il y a plus d'inconnus que d'équations) et sa résolution est impossible. Ce système ne peut être résolu que par des méthodes de régression telle que la régression des moindres carrés. En se basant sur cette méthode, les coefficients notés â peuvent être déterminés par cette formule :

$$\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y \tag{13}$$

Où X' est la matrice transposée de X.

C'est ce calcul qui est effectué par les logiciels des plans d'expérience.

2. Qualité de la régression

La qualité du modèle est évaluée à l'aide de trois grandeurs statistiques, le coefficient de régression R^2, le coefficient de régression ajusté R^2_aj, et le coefficient de régression prévisionnel R^2_prév.

Le coefficient R^2 est calculé comme suit :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_p - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}$$

avec :

- y_p la réponse prédite par le modèle,
- y_i la réponse expérimentale,
- $\bar{y}$ la moyenne des réponses expérimentales.

Le coefficient R²_aj est calculé comme suit :

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_p - \bar{y})^2}{n - ddl}\right)}{\left(\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}{n - 1}\right)}$$

où :

- ddl est le degré de liberté du modèle,
- n est le nombre d'expérience.

Le coefficient R²_prév est calculé comme suit :

$$R_{prév}^2 = \frac{\left[\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2 - \sum_{i=1}^{n}(y_p' - y_i)^2\right]}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}$$

avec :

- y_p' est la valeur prédite de la réponse y_i à partir du modèle obtenu sur l'ensemble des réponses à l'exception de la mesure y_i

Les valeurs de R^2, R^2_aj et R^2_prév sont comprises entre 0 et 1. Plus les valeurs de R^2 et R^2_aj sont proche de 1 plus la qualité du modèle choisi est bonne. On dit que le modèle explique bien les réponses expérimentales. Plus la valeur de R^2_prév est proche de 1 plus le pouvoir prédictif du modèle est bon et il ne doit pas y avoir une différence supérieur à 0,2-0,3 entre R^2 et R^2_prév.

3. Analyse de la variance

La validité du modèle mathématique postulé est jugée grâce à une analyse de la variance des écarts totaux entres les différentes mesures $y_i$et la moyenne de ces mesures. L'écart total se compose de l'écart de régression (composante modélisable par le modèle) et l'écart résiduel qui est la somme de l'erreur expérimentale pure (erreur aléatoire de l'expérimentation) et du manque d'ajustement (traduisant l'écart qui existe entre le modèle établi et le modèle réel régissant le phénomène étudié). Le modèle postulé est dit adéquat s'il satisfait deux conditions :

- L'écart de régression est largement supérieur à l'écart résiduel,
- Le manque d'ajustement est négligeable par rapport à l'écart expérimental pur.

L'évaluation de l'importance des différents écarts se fait à travers la comparaison des variances qui leurs sont associés. La comparaison se fait à l'aide du test paramétrique de Fisher-Snedecor (Tinsson, 2010) à travers de le calcul de deux valeurs :

- $F_1 = \frac{Variance\ de\ régression}{Variance\ résiduelle}$
- $F_2 = \frac{Variance\ d'ajustement}{Variance\ expérimentale\ pure}$

Deux hypothèses sont formulées pour le test :

- l'hypothèse nulle formulée dans l'espoir d'être rejetée : $V_{reg} \leq V_{res}$
- l'hypothèse alternative : $V_{reg} \geq V_{res}$

La table de Fisher-Snedecor donne un seuil critique de rejet F_α pour une probabilité p considérée et les degrés de libertés respectifs.

Pour le cas de la régression si $F_1 \leq F(p1, ddl_{reg}, ddl_{res})$ alors l'hypothèse nulle est vraie et le modèle explique mal la variance total avec la probabilité p_1.dans le cas contraire ($F_1 \geq F(p1, ddl_{reg}, ddl_{res})$), le modèle explique bien la variance totale à la probabilité p_1. La probabilité p_1 doit être supérieure à 0,05 pour considérer que la variance expliquée par le modèle est supérieure à la variance résiduelle.

Pour le manque d'ajustement, on considère que ce dernier est négligeable devant la variance expérimentale pure si p_2 est supérieur à 0,05.

Tableau III-10 : Tableau d'analyse de la variance

	Somme des carrés (SS)	Degré de libré (ddl)	Variance (%) V	F	p
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2$	$ddl_{tot} = n - 1$	$V_{tot} = \frac{SS_{tot}}{ddl_{tot}}$		
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^{n} (y_p - y_i)^2$	$ddl_{res} = n - b$	$V_{res} = \frac{SS_{res}}{ddl_{res}}$	F_1	P_1
Ecart régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$ddl_{reg} = b - 1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{ddl_{reg}}$		
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^{n_0} (y_i^0 - \bar{y}_0)^2$	$ddl_{exp} = n_0 - 1$	$V_{exp} = \frac{SS_{exp}}{ddl_{exp}}$	F_2	P_2
Ecart d'ajustement	$SS_{aj} = SS_{res} - SS_{exp}$	$ddl_{aj} = ddl_{res} - ddl_{exp}$	$V_{aj} = \frac{SS_{aj}}{ddl_{aj}}$		

où :

- y_i est la i^{ème} réponse,
- $\bar{y}$ est la moyenne des réponses du plan,
- y_p est la valeur de la réponse prédite par le modèle,
- y_i^0 est la réponse au centre du domaine,
- $\bar{y}_0$ est la moyenne des réponses au centre du domaine,
- n est le nombre d'expériences,
- b est le nombre des coefficients dans le modèle,
- n_0 est le nombre d'expériences réalisées au centre du modèle.

4. Résultats de l'analyse du plan d'expériences par Minitab

Régression de la surface de réponse : Jss en fonction de TMP; V; Cm

L'analyse a été effectuée à l'aide de données codées.

Coefficients de régression estimés pour Jss

Terme	Coeff	Coef ErT	T	P
Constante	151,13	3,452	43,787	0,000
TMP	-16,21	4,631	-3,501	0,004
V	14,79	4,631	3,194	0,006
Cm	-11,55	4,631	-2,494	0,026

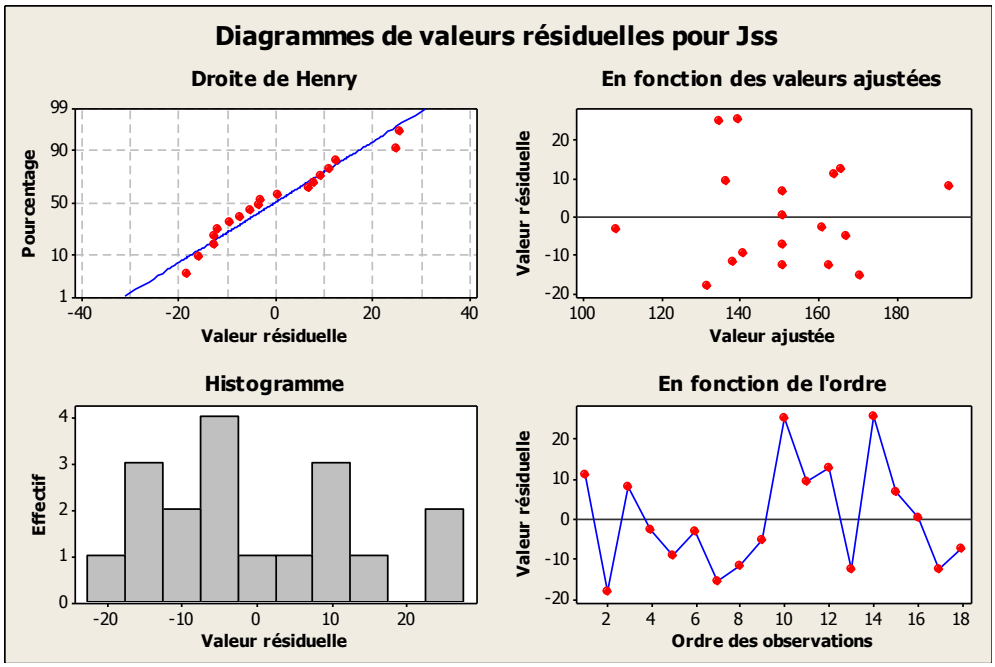
S = 14,6437 SomCar-ErrPrév = 5152,74
R carré = 67,20 % R carré (prév) = 43,70 % R carré (ajust) = 60,17 %

Analyse de la variance pour Jss

Source	DL	SomCar séq	SomCar ajust	CM ajust	F	P
Régression	3	6149,4	6149,4	2049,80	9,56	0,001
Linéaire	3	6149,4	6149,4	2049,80	9,56	0,001
TMP	1	2627,6	2627,6	2627,63	12,25	0,004
V	1	2187,9	2187,9	2187,85	10,20	0,006
Cm	1	1333,9	1333,9	1333,92	6,22	0,026
Erreur résiduelle	14	3002,1	3002,1	214,44		
Inadéquation de l'ajustement	11	2779,5	2779,5	252,68	3,41	0,171
Erreur pure	3	222,6	222,6	74,20		
Total	17	9151,5				

Coefficients de régression estimés pour Jss, en utilisant les données des unités non codées

Terme	Coeff
Constante	172,137
TMP	-16,2100
V	9,86092
Cm	-230,991



Régression de la surface de réponse : Ln(T) en fonction de TMP; V; Cm

L'analyse a été effectuée à l'aide de données codées.

Coefficients de régression estimés pour Ln(T)

Terme	Coeff	Coef ErT	T	P
Constante	2,1878	0,05461	40,058	0,000
TMP	0,1611	0,04533	3,554	0,005
V	0,2014	0,04533	4,443	0,001
Cm	-0,1945	0,04533	-4,290	0,002
TMP*TMP	0,1497	0,08141	1,839	0,096
Cm*Cm	0,1722	0,08141	2,115	0,061
TMP*V	-0,1753	0,05068	-3,459	0,006
TMP*Cm	0,1889	0,05068	3,727	0,004

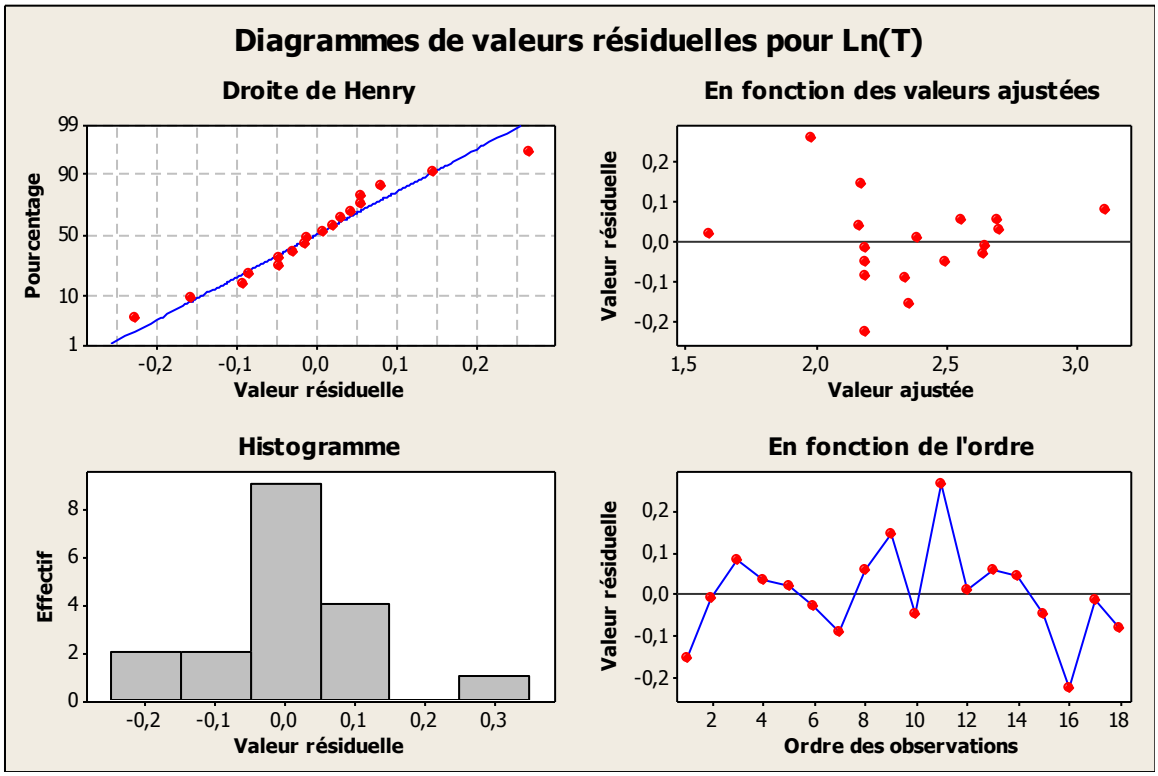
S = 0,143345 SomCar-ErrPrév = 0,687879
R carré = 90,39 % R carré (prév) = 67,82 % R carré (ajust) = 83,66 %

Analyse de la variance pour Ln(T)

Source	DL	SomCar séq	SomCar ajust	CM ajust	F	P
Régression	7	1,93220	1,93220	0,276029	13,43	0,000
Linéaire	3	1,04347	1,04347	0,347823	16,93	0,000
TMP	1	0,25952	0,25952	0,259517	12,63	0,005
V	1	0,40571	0,40571	0,405708	19,74	0,001
Cm	1	0,37824	0,37824	0,378244	18,41	0,002
Carré	2	0,35748	0,35748	0,178739	8,70	0,006
TMP*TMP	1	0,26555	0,06950	0,069495	3,38	0,096
Cm*Cm	1	0,09193	0,09193	0,091925	4,47	0,061
Interaction	2	0,53126	0,53126	0,265628	12,93	0,002
TMP*V	1	0,24591	0,24591	0,245909	11,97	0,006
TMP*Cm	1	0,28535	0,28535	0,285347	13,89	0,004
Erreur résiduelle	10	0,20548	0,20548	0,020548		
Inadéquation de l'ajustement	7	0,17880	0,17880	0,025543	2,87	0,208
Erreur pure	3	0,02667	0,02667	0,008891		
Total	17	2,13768				

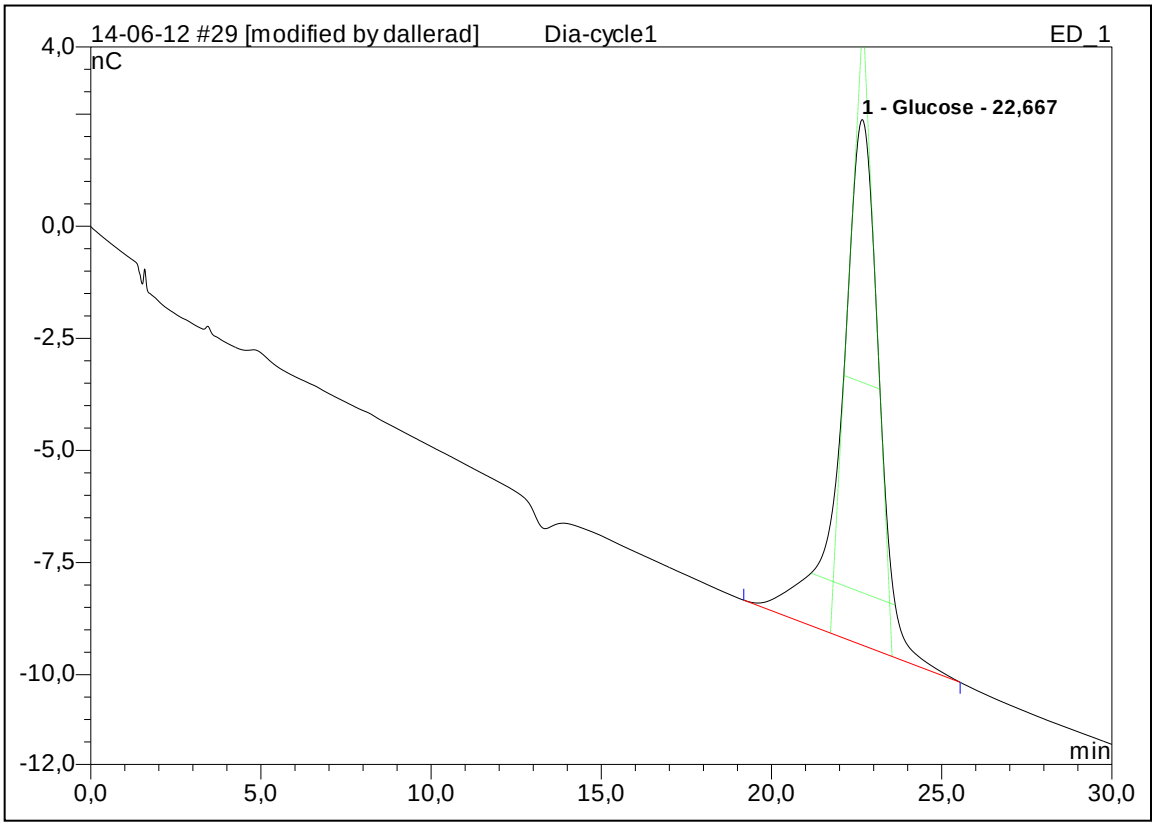
Coefficients de régression estimés pour Ln(T), en utilisant les données des unités non codées

Terme	Coeff
Constante	3,00954
TMP	-0,406440
V	0,368047
Cm	-25,2203
TMP*TMP	0,149726
Cm*Cm	68,8806
TMP*V	-0,116883
TMP*Cm	3,77722



Annexe 1 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse de sucre lors des essais de diafiltration

Sample Name:	**Dia-cycle1**	*Injection Volume:*	**25.0**
Vial Number:	**30**	*Channel:*	**ED_1**
Sample Type:	**unknown**	*Wavelength:*	**n.a.**
Control Program:	**Sucres_2mM-voies trois voies A-B-C 90 min**	*Bandwidth:*	**n.a.**
Quantif. Method:	**Methode de base**	*Dilution Factor:*	**250.0000**
Recording Time:	**############ #**	*Sample Weight:*	**1.0000**
Run Time (min):	**60.00**	*Sample Amount:*	**1.0000**



No.	Ret.Time min	Peakname min	Height nC	Width min	Type	Resol. (EP)	Asym. (EP)	Plates (EP)
n.a.	n.a.	Fucose	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	Arabinose	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	Galactose	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1	22.667	Glucose	11.720	1.810	BMB	n.a.	0.77	2521
n.a.	n.a.	Xylose	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	Mannose	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Average:			11.720	1.810		n.a.	0.77	2521

Résumé

La microfiltration tangentielle sur membrane en céramique est étudiée dans ce travail comme une méthode de fractionnement de suspensions hétérogènes obtenues après hydrolyse acide d'amidon de maïs cireux pour la récupération en continu de nanocristaux d'amidon. Le but est d'évaluer la possibilité de coupler la microfiltration au procédé d'hydrolyse pour augmenter le rendement de production des nanocristaux d'amidon. Une caractérisation des suspensions (taille et charge) a été réalisée à différents stades de la production afin de comprendre l'évolution de la taille des particules au cours de l'hydrolyse et du post-traitement et de pouvoir choisir la bonne membrane pour un fractionnement efficace. Deux pilotes de filtration ont été conçus pour permettre l'étude du fractionnement des suspensions de nanocristaux d'une part à l'échelle laboratoire (membranes planes) et d'autre part à l'échelle semi-industrielle (membrane tubulaire). L'analyse de la suspension produite par le procédé d'hydrolyse classique a montré qu'elle était constituée majoritairement d'agrégats de nanoparticules et de résidu d'amidon partiellement hydrolysé, la quantité de nanocristaux individualisés ne représente que 5 % de l'amidon initial. L'opération de microfiltration tangentielle a été optimisée (transmission maximale des SNC et colmatage minimum des membranes) en fonction des conditions opératoires grâce à la réalisation d'un plan d'expériences. Dans les conditions optimisées, il était possible de récupérer dans le perméat, 25 % des particules initialement introduites en gardant des flux de perméat important. Ces particules ont une taille inférieure à 300 nm. Dans ces mêmes conditions, il était possible de séparer des nanocristaux d'amidon directement à partir de la suspension acide après hydrolyse. La modélisation du colmatage à partir des essais de filtration frontale a montré que le colmatage se fait essentiellement par formation d'un gâteau à la surface. Nous avons abordé également dans ce travail la piste de la purification en continu des suspensions acides à travers un procédé de diafiltration sur membranes d'ultrafiltration permettant une industrialisation de la production des SNC.

Abstract

The current work investigates the use of cross flow microfiltration using ceramic membrane to fractionate the heterogeneous suspension obtained after starch hydrolysis in order to isolate starch nanocrystals. The final aim is to evaluate the possibility of coupling the filtration step to the hydrolysis step in a single production loop in order to enhance the starch nanocrystal production yield. The characterizations of the suspension (particle size and charge) obtained with the classic production process indicates that it was a mixture of starch nanocrystal aggregates and starch residues, individualized starch nanocrystals represent only 5 % of the initial starch. The fractionation study was done using two pilot plans, in a dead end configuration at laboratory scale (plate membrane) and in a cross flow configuration at semi-industrial scale (tubular membrane). Design of experiments methodology was used to optimize the fractionation efficiency when filtering a neutral suspension considering the effect of filtration parameter on the transmission yield and membrane fouling. In the optimized condition, it was possible to recover 25 % of starch nanocrystals while keeping the permeate flux at its highest value. Mean diameter of the recovered particle was less than 300 nm. At this condition, it was also possible to recover the starch nanocrystals directly from the acidic mixture obtained at the end of the hydrolysis step. The analysis of fouling mechanism using dead end filtration experiments highlights that membrane fouling occurs because a cake built up at the membrane surface. This study investigates also the use of ceramic ultrafiltration membrane in a diafiltration process in order to purify the acidic suspension from soluble molecules without modifying particle size distribution which is a promising technique for a large scale production.